

CHEMIZM WÓD PODZIEMNYCH SERII GIPSONOŚNEJ BADENU W PÓŁNOCNEJ CZĘŚCI ZAPADLIKA PRZEDKARPACKIEGO

CHEMISTRY OF GROUNDWATER IN GYPSIFEROUS BADENIAN SERIES IN THE NORTHERN PART OF THE CARPATHIAN FOREDEEP

JACEK RÓŻKOWSKI¹, KRZYSZTOF JÓZWIAK², VIACZESŁAW ANDREJCZUK¹

Abstrakt. Badaniami hydrochemicznymi, mineralogicznymi i modelowaniem hydrogeochemicznym objęto w latach 2003–2007 serię gipsonośną badenu w brzeżnej części zapadliska przedkarpackiego, w rejonie Buska Zdroju. Wody w tej serii występują w lokalnych systemach przepływu i pozostają w łączności hydraulicznej z wodami głębszych systemów przepływu. Są to wody słabo zmineralizowane typu $\text{SO}_4\text{--Ca}$, podrzędnie $\text{SO}_4\text{--HCO}_3\text{--Ca}$. Wody serii gipsonośnej modyfikują chemizm wód poziomów górnokredowych występujących w pośrednich systemach przepływu. Na podstawie badań hydrogeochemicznych stwierdzono, że w płytkich systemach przepływu dominują proste formy jonowe, zaznacza się obecność form siarczanowych. Wody krążące w serii gipsonośnej są przesycone względem kalcytu, blisko stanu równowagi z gipsem, z tendencją do przesylenia ze wzrostem głębokości krążenia.

Słowa kluczowe: chemizm wód, modelowanie hydrogeochemiczne, seria gipsonośna badenu, zapadlisko przedkarpackie.

Abstract. Hydrogeological, chemical and modeling investigations of the gypsiferous Badenian series in the marginal part of the Carpathian Foredeep were carried out in the years 2003–2007. Groundwater in this series occurs in the local flow system and it is in hydraulic connection with groundwater in deeper located intermediate flow systems. They are slightly mineralized water, mainly of hydrochemical type $\text{SO}_4\text{--Ca}$, sometimes $\text{SO}_4\text{--HCO}_3\text{--Ca}$. Groundwater of the gypsum series also modifies the chemistry of groundwater in the Upper Cretaceous which occurs in intermediate flow systems. On the base of hydrochemical investigation it has been stated that in the shallow flow systems simple ionic forms are dominant and presence of sulfate forms is observed too. Water circulating in gypsiferous series is oversaturated with regard to calcite and its chemistry is close to equilibrium with gypsum with tendency to oversaturation with growing depth of circulation.

Key words: groundwater chemistry, hydrogeochemical modeling, Badenian gypsum complex, Carpathian Foredeep.

WSTĘP

W artykule przedstawiono, na podstawie badań własnych oraz literatury tematycznej, chemizm wód podziemnych serii gipsonośnej badenu w północnej części zapadliska przedkarpackiego, w rejonie Buska Zdroju. Analizę hydrogeochemiczną przeprowadzono na podstawie rozpoznania budowy geologicznej obszaru i warunków hydrogeologicznych w obrębie utworów kenozoicznych i mezozoicznych. W latach

2003–2007 wykonano badania hydrochemiczne w obrębie zawodnionej serii gipsonośnej, a w 2007 r. badania mineralogiczne skał gipsowych. Opierając się na modelowaniu hydrogeochemicznym, dokonano obliczeń rozkładu form specyficznych w wodach podziemnych w rejonie Buska-Zdroju. Oceniono zdolność rozpuszczania gipsów i minerałów tworzących w strefie drenażu krenologicznego.

¹ Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec; e-mail: jacek.rozkowski@us.edu.pl

² Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: krzysztof.jozwiak@uw.edu.pl

BUDOWA GEOLOGICZNA

Rozpatrywany obszar jest położony na pograniczu struktur młodoalpejskich – niecki miechowskiej i brzeżnej części zewnętrznego zapadliska przedkarpackiego (Pożaryski, 1974). W zasięgu wydzielonego obszaru górotwór jest zarówno sfałdowany, jak i objęty tektoniką dysjunktywną (fig. 1). Poszczególne bloki tektoniczne charakteryzują się odmienną budową geologiczną, reżimem hydrodynamicznym i środowiskiem hydrogeochemicznym (Rózkowski A., Rózkowski J., 2010). Badaniami objęto utwory kredy górnej, neogenu i czwartorzędu. Utwory czwartorzędu, o zróżnicowanej miąższości i wykształceniu litologicznym, pokrywają utwory starszego podłoża. Podwyższone ich miąższości, rzędu kilkunastu metrów, notuje się w zasięgu doliny Nidy. Osady wyższej części środkowego miocenu (sarmatu) reprezentują ropy, piaski i piaskowce (na NW od Buska-Zdroju) oraz ropy krakowieckie z wkładkami mułowców i piaskowców. Osady niższej części środkowego miocenu (badenu), pokrywające utwory kredy, są zredukowane w swej miąższości i występują nieciągłe, na skutek oddziaływania procesów erozji (fig. 1). Utwory badenu, osiągające miąższości od kilku do kilkudziesięciu metrów, są wykształcone jako utwory płytkowodne, częściowo w facji lagunowej. Występujące tu war-

stwy ewaporatowe (dolny baden) sedymentowały w facji siarczanowo-węglanowej. Są one reprezentowane przez gipsy oraz ropy, piaski, margle i wapienie zalegające nieciągłe na utworach kredy górnej (Jurkiewicz, Woiński, 1977). Według Kasprzyk (2008) w północnej peryferyjnej części badeńskiego basenu ewaporatowego zapadliska przedkarpackiego występują gipsy pierwotne, podrzędnie anhydryty i gipsy wtórne, tworzące brzeżną platformę erozyjną. Rozpuszczanie gipsów i rozwój krasu tzw. Niecki Nidziańskiej stwierdzono już w przerwach ich sedymentacji. Większość jaskiń (m.in. w Aleksandrowie, Siesławicach i Skorocicach) powstała i rozwija się w górnej części strefy freatycznej, o swobodnym zwierciadle wód. Przyjmuje się, że nie są one starsze od zlodowaceń południowopolskich. Występowanie w górnej części serii gipsów laminowanych i brekcyjowych o niewielkiej odporności sprzyja rozwojowi krasu odkrytego (Urban i in., 2003).

Podścielające utwory kredy, osiągające miąższości od kilkunastu do ok. 800 metrów, są reprezentowane przez osady kredy górnej wykształcone w facji węglanowej i w spagowej swej części – piaskowcowej (cenoman). Poniżej utworów kredy występuje węglanowa seria osadów jury górnej.

CHARAKTERYSTYKA HYDROGEOLOGICZNA OBSZARU BADAŃ

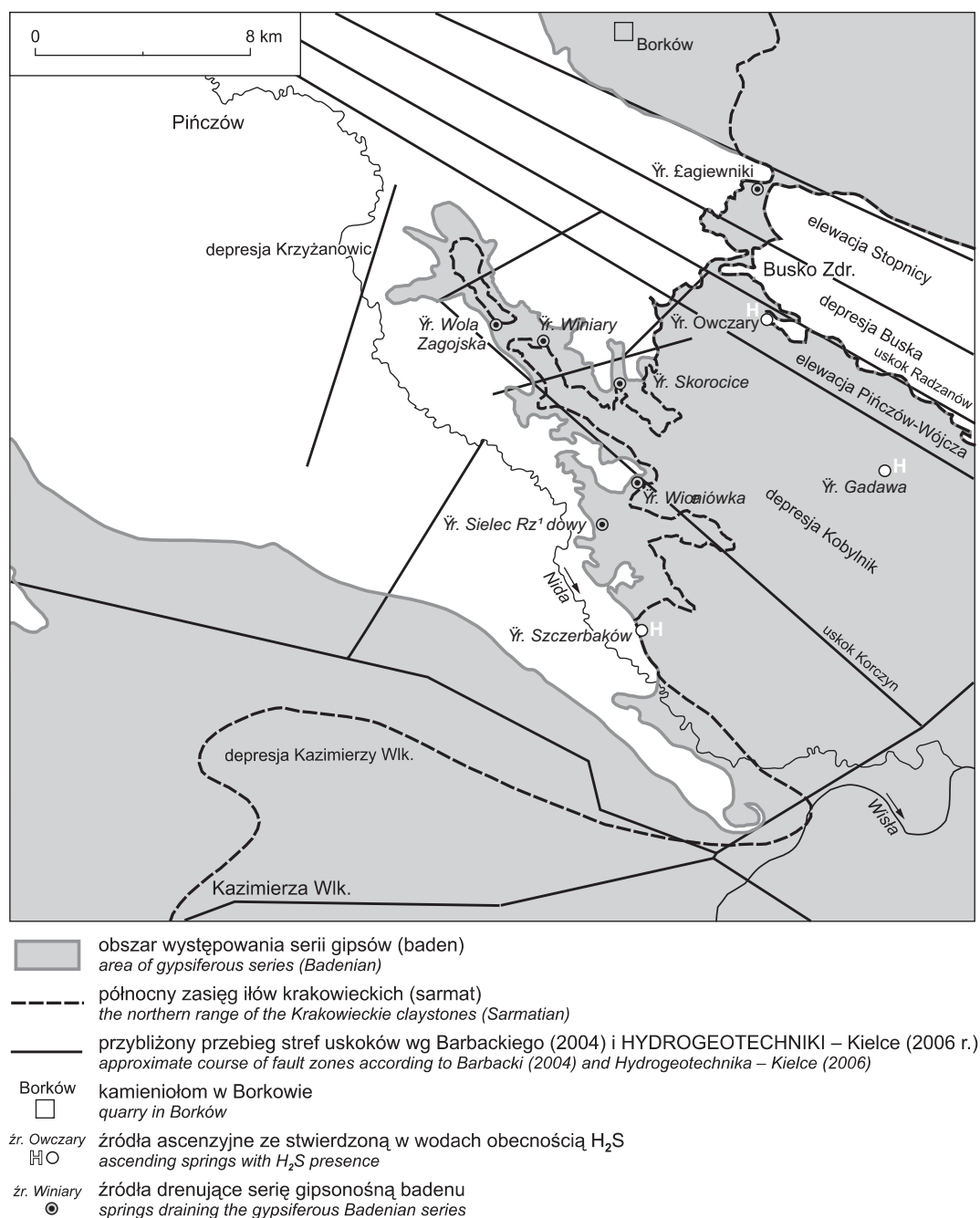
Zgodnie z regionalizacją hydrogeologiczną Polski opisywany obszar (fig. 1) zlokalizowany jest w ramach hydrostruktury zapadliska przedkarpackiego (Paczyński, 2007). Uwzględniając wyniki badań Oszczypki (1999), mieści się on w zewnętrznym basenie sedymentacji zapadliska przedkarpackiego. Badeńsko-sarmacki basen sedymentacyjny zewnętrznego zapadliska przedkarpackiego jest fragmentem młodej alpejskiej hydrostruktury, o zróżnicowanych warunkach hydrogeologicznych. Płytkomorskie i lagunowe osady badenu i sarmatu są wykształcone w facji ilasto-mułkowej oraz w facji osadów serii chemicznych (baden). Miąższości kompleksu są zredukowane w granicach od kilku do kilkudziesięciu metrów. Osady facji ilasto-mułkowej charakteryzują się nieznaczną wodonością, która związana jest z nieregularnie występującymi w kompleksie ilastym wkładkami i laminami mułków i piasków. W profilu hydrogeologicznym serii ilastej nie zaznaczają się wyraźne poziomy wodonośne, lecz wkładki ilaste o podwyższonym zapaszczeniu, charakteryzujące się zróżnicowaną przepuszczalnością rzędu 10^{-9} – 10^{-12} m/s (Liszkowska, 1990). Wydajności uzyskiwane z kompleksów ilasto-piaszczystych z pojedynczych otworów nie przekraczają kilku m³/h, przy depresjach rzędu kilkunastu do kilkudziesięciu metrów.

W profilu geologicznym lagunowych osadów badenu występuje seria osadów chemicznych złożona z margli, wapieni, anhydrytów i gipsów. Reprezentuje ona typ zbiornika szczelinowego lub szczelinowo-krasowego, o zróżnicowa-

nych wartościach współczynników filtracji. Wyższa przepuszczalność i wodoność kompleksu serii osadów chemicznych została stwierdzona w strefach wychodni. W rejonie wychodni utworów serii gipsoonej występuje swobodne zwierciadło wody, które przechodzi w zwierciadło naporowe, w warunkach przykrycia serii osadami ilastymi.

W obszarze badań piętro wodonośne badenu przykryte jest osadami czwartorzędowego piętra wodonośnego, natomiast podścielone osadami piętra wodonośnego kredy. Utworami wodonośnymi są osady piaszczyste i piaszczysto-żwirowe fluwioglacjalne, glacialne oraz rzeczne, występujące w podwyższonych miąższościach w dolinach Wisły i Nidy. W obszarze przykrycia ropy krakowieckimi (sarmat) poziom wodonośny badenu ma charakter naporowy.

W profilu hydrogeologicznym piętra kredowego, podścielającego utwory miocenu, występują dwa poziomy wodonośne. Górny – w osadach marglistych i wapienno-marglistych. Jest to poziom w stropowej części kompleksu węglanowego szczelinowo-porowy, o swobodnym zwierciadle wody. W warunkach przykrycia ropy krakowieckimi osadami badenu zwierciadło wody jest napięte. Dolny – o charakterze naporowym, związany z utworami cenomanu, jest poziomem porowym występującym w piaskach, piaskowcach oraz zlepieńcach. Leżący niżej, węglanowy górnourajski szczelinowo-krasowo-porowy poziom wodonośny jest generalnie poziomem naporowym.



z wynikami badań Oszczytki (1999) i Barbackiego (2004). W zasięgu pośredniego systemu przepływu mieszczą się przepływy lokalne, występujące w utworach czwartorzędu, miocenu i kredy. Obejmują one płytkie poziomy wodonośne położone na głębokościach nie przekraczających kilkudziesięciu metrów. Zasilanie tych poziomów odbywa się poprzez infiltrację wód atmosferycznych. Podstawą drenażu tych systemów przepływu są mniejsze ciekie, drożne strefy dyslokacji oraz przepuszczalne utwory podłoża (Różkowski A., Różkowski J., 2010).

BADANIA HYDROCHEMICZNE

Badaniami hydrochemicznymi objęto lokalne i pośrednie systemy przepływu wód występujących w zasięgu serii osadów chemicznych miocenu środkowego (Różkowski J. i in. 2006; Różkowski A., Różkowski J., 2010). Do interpretacji hydrochemicznej wykorzystano wyniki analiz chemicznych wód ze źródeł: w Łagiewnikach, Woli Zamojskiej, Winiarach, Skorocicach, Sielcu Rządowym, wód z kamieniołomu w Borkach, z jaskiń w Skorocicach i Wiśniówce, wód w zlewni Potoku Skorocickiego, a także ze źródeł ascenzyjnych tektonicznych w Owczarach, Gadawie i Szczerbakowie (fig. 1). Łącznie dokonano 30 opróbowań wód w latach 2003–2007. W tabelach 1, 2 zamieszczono wyniki reprezentatywnych analiz chemicznych wód z punktów hydrogeologicznych wielokrotnie opróbowywanych oraz z punktów opróbowanych jednorazowo. W trakcie badań terenowych wykonano pomiary temperatury, wartości pH, PEW. W zlewni potoku Skorocickiego i w Winiarach wykonano w latach 2006 i 2007 pomiary Eh i zawartości rozpuszczonego w wodzie tlenu. W warunkach laboratoryjnych oznaczono stężenia w wodzie makroskładników oraz NO_3 i SiO_2 w Laboratorium Naukowo-Dydaktycznym Katedr Geograficznych WNoZ Uniwersytetu Śląskiego. Stężenia jonów w wodzie były oznaczane metodami: miareczkową (Ca, Mg, HCO_3), fotometryczną płomieniową (Na, K), spektrofotometryczną (SO_4 , PO_4 , SiO_2) i potencjometryczną (Cl, NO_3). W przypadku próbek o podwyższonej mineralizacji (Szczerbaków, Owczary, Gadawa), były one rozcieńczane do analiz chemicznych, uwzględniając zakres pomiarowy aparatury badawczej. Stężenia mikroskładników w wodzie oznaczono w Laboratorium Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie metodą spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-AES), spektrometrem PLASMA-40 firmy Perkin-Elmer. Uzyskane wyniki badań wykazują zbieżność z uzyskanymi wcześniej dla źródeł drenujących lokalne systemy przepływu (Kłys, 1998; Chwalik, 2006) oraz dla źródeł ascenzyjnych w Owczarach, Gadawie (Łajczak, 2001; Migaszewski, 2010). Te ostatnie wykorzystano, obok badań autorów, dla charakterystyki chemizmu wód ascenzyjnych.

Wyniki kompleksowych badań hydrochemicznych oraz izotopowych i gazów szlachetnych wód leczniczych Buska-Zdroju potwierdziły występowanie w lokalnych systemach przepływu współczesnych wód infiltracyjnych. Są to wody niskomineralizowane oraz słone wody siarczkowe, których obecność stwierdzono w utworach czwartorzędu, miocenu środkowego i kredy górnej. W pośrednim systemie przepływu występują wody infiltracyjne, głównie wieku plejstoceńskiego (Zuber i in., 1996, 1997).

W strefie drenażu krenologicznego wód podziemnych serii gipsonośnej badenu, reprezentujących lokalne systemy przepływu, występują wody o PEW 2000–2670 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH 6,9–7,2, należące do typów hydrochemicznych $\text{SO}_4\text{--Ca}$, podrzędnie $\text{SO}_4\text{--HCO}_3\text{--Ca}$. Stwierdzone stężenia makroskładników w wodach wynosiły (w mg/dm^3): Ca 560–705; Mg 0–20; Na 4–16; K 2–14; HCO_3 290–450; SO_4 1110–1440; Cl 13–49; NO_3 3–70; PO_4 do 0,1; SiO_2 14–35, a wybranych mikroskładników: Sr 10–13; Ba 0,01–0,04; Br do 0,08; I do 0,05. Temperatura badanych wód mieściła się w zakresie 10–14°C (tab. 1, 2). Pomierzone w latach 2006 i 2007 wartości Eh w wodach źródeł w Skorocicach wynosiły odpowiednio: 420 i 432 mV, w Winiarach 353 i 394 mV.

Wody źródeł ascenzyjnych, reprezentujące pośredni system przepływu, charakteryzuje wyższa mineralizacja wód (PEW 11 560–17 730 $\mu\text{S}/\text{cm}$), typ hydrochemiczny $\text{Cl--SO}_4\text{--Na}$, odczyn obojętny pH 7,0–7,9. Stwierdzone stężenia makroskładników w wodach wynosiły (w mg/dm^3): Ca 200–650; Mg 145–310; Na 1 280–3 280; K 50–90; HCO_3 205–500; SO_4 910–3100; Cl 2020–4700; NO_3 < 0,5; SiO_2 do 18, wybranych mikroskładników (w mg/dm^3): Sr 12–16; Ba 0,02–0,03; Br 0,5–1,6; I do 0,1 (tab. 1, 2). W Szczerbakowie drenowane są solanki o mineralizacji > 40 g/dm^3 , typu Cl–Na, w których zawartość Sr sięga 46, Br 19, I 1,2 mg/dm^3 . Temperatura badanych wód mieści się przeważnie w zakresie 7–16°C.

W lokalnych i pośrednich systemach przepływu opisywanego obszaru, w badaniach i górnokredowych poziomach wodonośnych mogą występować wody siarczkowe (Krawczyk i in., 1999). W wodach źródeł ascenzyjnych stwierdzono w okresie 2007–2009 obecność H_2S w ilości przeciętnie: źródło w Owczarach 3–18 mg/dm^3 , źródło w Gadawie 3,0–5,5 mg/dm^3 (Migaszewski, 2010). Wody siarczkowe zapadliska przedkarpacciego tworzą się w wyniku rozpuszczania się siarkowodoru powstającego w rezultacie bakteryjnej redukcji minerałów siarczanowych w obecności materii organicznej, bądź przy udziale węglowodorów gazowych migrujących z podłoża (Dowgiałło, 2007). Uwzględniając położenie obszaru w polu hydrodynamicznym badanej struktury geologicznej, autorzy są skłonni przyjąć pierwszą możliwość.

Tabela 1

Właściwości fizykochemiczne i skład chemiczny wód podziemnych serii gipsowej badenu
 Physico-chemical properties and chemical composition of groundwater from the Badenian gypsiferous series

Lokalizacja	Data opróbowania	Temperatura wody	pH	Minerali- zacja	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	SO ₄	Cl	NO ₃	PO ₄	SiO ₂	Błąd analizy		
																[mg/dm ³]	[%]
Źródło Łagiewniki	5 VIII 2003 r.	12,5	6,89	2232	665	10,0	9,4	2,2	442	1160	16,00	8,0	nb	19,4	3,8		
Źródło Winiary	7 X 2006 r.	10,8	7,00	2403	692	0,0	13,9	10,6	345	1238	34,00	38,0	0,1	31,8	3,6		
Źródło Wola Zagojska	5 VIII 2003 r.	12,4	7,05	2466	689	10,0	15,4	13,4	317	1283	44,50	70,0	nb	24,2	2,8		
Źródło Skorocice	7 X 2006 r.	12,6	7,07	2508	700	7,2	5,3	5,7	391	1304	30,00	30,0	1,5	33,0	2,5		
Kamieniołom Borków – skarpa	4 X 2004 r.	11,6	7,10	2207	601	0,0	6,6	4,6	348	1200	13,00	4,2	nb	29,4	1,2		
Kamieniołom Borków – rzapie	4 X 2004 r.	13,5	6,97	2086	561	2,4	9,8	4,7	348	1108	15,00	2,8	nb	34,4	0,8		
Źródło Sielec	4 X 2004 r.	13,9	6,98	2477	641	19,5	12,9	3,4	305	1436	26,00	18,0	nb	14,8	2,4		
Jezioro w jaskini Wiśniówka	4 X 2004 r.	13,5	6,94	2620	681	14,6	5,0	11,8	450	1368	49,00	25,0	nb	15,5	2,6		
Źródło Owczary	5 VIII 2003 r.	15,6	7,04	8366	257	146,0	2450,0	51,0	385	1810	3250,00	<0,5	nb	17,4	3,1		
Źródło Szczerbaków	4 X 2004 r.	15,0	6,45	41166	1904	912,0	12100,0	250,0	293	4700	21000,00	<0,5	nb	7,4	0,6		
Źródło Gadawa	5 X 2004 r.	15,8	7,24	11136	650	285,0	2630,0	90,0	340	3040	4100,00	<0,5	nb	1,1	3,3		

nb – nie badano / no

Tabela 2

Stężenia Sr i Ba [mg/dm³] w wodach podziemnych serii gipsowej badenu
 Concentration of Sr and Ba [mg/dm³] in groundwater from the Badenian gypsiferous series

Lokalizacja	Źródło Łagiewniki	Źródło Winiary	Źródło Wola Zagojska	Źródło Skorocice	Kamieniołom Borków, skarpa	Kamieniołom Borków, rzapie	Źródło Sielec	Jezioro Jaskinia Wiśniówka	Źródło Owczary	Źródło Szczerbaków	Źródło Gadawa
Data opróbowania	5.08.2003 r.	7.10.2006 r.	5.08.2003 r.	7.10.2006 r.	4.10.2004 r.	4.10.2004 r.	4.10.2004 r.	4.10.2004 r.	5.08.2003 r.	4.10.2004 r.	5.10.2004 r.
					Mikroskładniki						
Stront	13,15	10,04	10,22	12,59	11,33	10,75	5,19	12,35	12,48	46,00	16,21
Bar	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,02	0,02	0,03

BADANIA MINERALOGICZNE

W rejonie Skorocic pobrano w 2007 r. 4 próbki skalne w naturalnych odsłonięciach gipsów. Badania mineralogiczne wykonano w Pracowni Rentgenowskiej Zakładu Mineralogii Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego. Skład fazowy próbek określono metodą wzorców przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego firmy PHILIPS PW 3710 i programu komputerowego X'PERT. W próbkach skalnych

zdecydowanie dominował gips (97,0 do > 99,5%). Domieszkami występującymi w znikomej zawartości były: kwarc, celestyn, sporadycznie bassanit, kalcyt, dolomit. Skład mineralogiczny serii gipsoonej potwierdzają m.in. wyniki badań we wschodniej części zapadliska przedkarpackiego (Andrejczuk, 2007) oraz opracowania petrograficzne skał osadowych (Kozłowski, Łapot, 1989).

MODELOWANIE HYDROGEOCHEMICZNE

Podstawowym celem modelowania było sprawdzenie rozkładu specjacji w lokalnym i pośrednim systemie krążenia wód podziemnych w obszarze występowania krasu gipsowego. Założono, że w danym systemie, niezależnie od zmiany stężeń składników w wodach, udział poszczególnych specjacji i ich wzajemny stosunek nie powinien ulegać większym zmianom. W związku z takim założeniem istotne zmiany procentowego udziału specjacji mogą wskazywać m.in. na zmiany w systemie hydrogeologicznym (mieszanie się wód lub wpływ antropopresji). Jednocześnie wymienione dwa najprostsze przykłady w podstawowym zakresie badania składu chemicznego i najprostszych metodach badawczych mogą nie dać w stężeniach masowych realnie zauważalnych zmian. Natomiast zmiany takie mogą wystąpić w udziale specjacji.

W ramach modelowania geochemicznego przeanalizowano rozkład stężenia molowego oznaczonych pierwiastków rozpuszczonych w wodzie (tab. 3) oraz oceniono zdolność rozpuszczania skał serii gipsoonej, głównie w strefie drenażu krenologicznego (tab. 4). Jako miarę zdolności wód do rozpuszczania skał, przyjęto wskaźnik nasycenia wód względem faz mineralnych tworzących szkielet skalny (SI). Do modelowania wykorzystano wyniki analiz chemicznych wód z lat 2003, 2004 i 2006 z wybranych 9 źródeł i z kamieniołomu w Borkach. Obliczenia hydrogeochemiczne wykonano przy pomocy programu PHREEQCI ver. 2.139 z wykorzystaniem bazy danych wateq.dat.

Pakiet danych wejściowych przygotowano zgodnie ze wszystkimi standardami modelowania, m.in. pomierzone w terenie wartości redoks przeliczono do wartości elektrody wodorowej, z uwzględnieniem zmian temperatury, a następnie przeliczono na *pe*. Przykładowo obliczone dla opróbowania z 2006 r. wartości *pe* wahały się w zakresie 2,32–4,13. W pracy przyjęto również standardowe pojęcie granic wskaźnika nasycenia. Założono, że granice stanu równowagi (SI = 0) wynoszą $\pm 5\% \log k$ danej reakcji. Wartości dodatnie, większe od wartości $+5\% \log k$ świadczą o potencjalnych możliwościach do wytrącania (ewentualnie neutralnym zachowaniu minerału względem wód podziemnych). Wartości ujemne, mniejsze od $-5\% \log k$ świadczą o warunkach, w których może zachodzić rozpuszczanie minerału.

Należy zaznaczyć, że specjacja CO_2 jest tak naprawdę formą H_2CO_3 (podstawowe prawidłowości równowagi węglanowej), a podawany poniżej zapis CO_2 wynika wyłącznie z pewnej konwencji używanej w programie PHREEQC. W związku z przyjęciem takiej konwencji w dalszej części artykułu i w tabelach podaje się zapis CO_2 jako przeliczony na H_2CO_3 .

Wśród odmian węgla dominują specjacje: CO_2 i jonu HCO_3^- (> 94% zawartego w wodach C). W źródłach drenujących lokalne i pośrednie systemy krążenia udział specjacji HCO_3^- mieści się w zakresie 73–82%, jedynie w źródle ascenzyjnym w Szczerbakowie spadł do 56% (przy najniższej wartości pH 6,45). Interpretacja uzyskanych wyników wymaga jednakże dalszych badań hydrochemicznych. W badanych wodach powszechna jest obecność specjacji CaHCO_3^+ w ilości 2–5%, natomiast w wodach źródeł ascenzyjnych, jak wynika z obliczeń programem, pojawia się specjacja MgHCO_3^+ w ilości 2–5%.

Pierwiastki Cl, Br, N (V) występują jako formy proste – jony Cl^- , Br^- , NO_3^- . Pierwiastki K i Na z uwagi na ich cechy hydrogeochemiczne i powiązaną z tym migrację wodną, występują głównie w formie jonów K^+ i Na^+ .

Rozkład specjacji siarki wydaje się być skorelowany z systemem krążenia. W źródłach reprezentujących lokalne systemy krążenia dominują dwie specjacje SO_4^{2-} i CaSO_4^0 w ilościach odpowiednio 62–89 i 29–36%, podrzędnie występuje MgSO_4 (tab. 3). W pośrednich systemach krążenia obserwuje się zmienny udział specjacji SO_4^{2-} , spadek udziału CaSO_4^0 (8–14%), wzrost udziału MgSO_4 (6–13%) i pojawienie się specjacji NaSO_4^- w ilości 12–17%. W pracy pominięto przedstawienie udziału form HS^- i/lub S^{2-} ze względu na niepewność pomiarów Eh przed 2006 r. Przyjęto założenie, że potencjalne błędy obliczeniowe wynikające z uwzględnienia w obliczeniach niepewnych wartości Eh (i przeliczonego na jego podstawie *pe*) są większe niż sztuczne przyjęcie wartości *pe* = 4.

Wapń występuje głównie w postaci jonu Ca^{2+} , stanowiąc 67–85% zawartego w wodach Ca. Magnez, bar i stront, z uwagi na swoją charakterystykę geochemiczną, wykazują w wodach podziemnych tendencje podobne do wapnia (tab. 3).

Tabela 3

Zakres zmienności wskaźników nasycenia SI głównych faz mineralnych

Changeability of Saturation Index of main mineral phases

Wybrane fazy mineralne	Łagiewniki źródło	Winiary źródło	Wola Zagajska źródło	Skorocice źródło	Kamieniołom Borków skarpa	Kamieniołom Borków rzępie	Sielec źródło	Wiśniówka jezioro w jaskini	Owczary źródło	Szczerbaków źródło	Gadawa źródło
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-0,20	-0,05	-0,04	-0,06	-0,02	-0,10	0,02	0,04	-0,49	0,26	0,07
Bassanit $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	-1,12	-0,98	-0,97	-0,99	-0,94	-1,03	-0,90	-0,88	-0,41	-0,65	-0,84
Kaleyit CaCO_3	0,22	0,36	0,34	0,35	0,35	0,23	0,19	0,49	0,16	-0,25	0,65
Celestyn SrSO_4	-0,20	-0,18	-0,16	-0,06	-0,03	-0,12	-0,36	0,01	-0,10	0,35	0,06
Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	-1,04	-0,76	-1,00	-0,68	–	-1,71	-0,94	-0,49	0,38	-0,54	0,98
Kwarc SiO_2	0,69	0,72	0,78	0,59	0,88	0,92	0,55	0,58	0,52	0,37	-0,65
$\text{SiO}_2(\text{a})$	-0,67	-0,63	-0,57	-0,78	-0,48	-0,43	-0,80	-0,77	-0,77	-0,97	-1,95
$\text{CO}_2(\text{g})$	-1,61	-1,72	-1,77	-1,87	-1,77	-1,65	-1,72	-1,34	-1,45	-1,41	-1,78

Tabela 4

Udział procentowy wybranych form pierwiastków występujących w serii gipsonowej badanu

Percentage share of element species in the water occurring in the gypsiferous Badenian series

Pierwiastek	Dominujące specjacje	Łagiewniki źródło	Winiary źródło	Wola Zagajska źródło	Skorocice źródło	Kamieniołom Borków skarpa	Kamieniołom Borków rzępie	Sielec źródło	Wiśniówka jezioro w jaskini	Owczary źródło	Szczerbaków źródło	Gadawa źródło
Ba	Ba^{+2}	62,4	53,4	52,9	52,5	46,4	50,6	45,2	45,1	53,6	58,2	51,1
	BaSO_4	36,8	45,8	46,4	46,9	52,9	48,7	54,2	53,7	45,1	41,4	48,1
C(4)	HCO_3^-	73,0	78,1	78,7	80,4	80,6	77,0	77,5	76,2	80,5	55,7	81,8
	CO_2	21,6	16,5	16,0	14,4	14,9	18,6	17,8	19,2	13,3	28,2	7,6
Ca	Ca^{+2}	80,9	74,8	74,5	74,6	69,7	72,6	68,3	67,4	72,8	85,1	72,2
	CaSO_4	17,4	23,5	23,9	23,9	28,7	25,7	30,4	29,7	24,5	14,4	26,1
K	K^+	98,7	98,0	97,9	98,0	97,5	97,9	97,1	97,0	97,0	98,0	96,0
	Mg^{+2}	81,2	75,0	74,9	75,5	–	72,7	68,3	67,4	70,3	82,7	68,8
Mg	CaSO_4	36,4	34,1	33,4	32,6	30,4	31,2	29,4	29,1	8,2	14,0	13,9
	MgSO_4	1,3	1,2	0,8	1,5	–	–	1,5	1,0	8,2	12,7	6,1
Na	Na^+	98,7	98,2	98,1	98,2	97,7	98,0	97,5	97,2	97,4	98,0	96,6
S	SO_4^{2-}	61,9	64,4	65,5	65,5	69,3	68,2	68,9	69,6	71,0	55,5	66,0
	CaSO_4	36,4	34,1	33,4	32,6	30,4	31,2	29,4	29,1	8,2	14,0	13,9
Si	H_4SiO_4	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,8	100,0	99,7
	Sr^{+2}	81,6	75,6	75,5	75,6	70,8	73,5	69,2	68,4	73,2	86,1	72,7
Sr	SrSO_4	16,7	22,7	23,0	23,0	27,7	24,8	29,4	28,8	23,9	13,3	25,4

Pierwiastki Fe i Mn, których zawartość w badanych w 2004 r. wodach nie przekraczała $0,2 \text{ mg/dm}^3$, wykazują mniejsze przywiązanie do form podstawowych jonów. Wśród Fe(II) w systemach lokalnego krążenia dominują Fe^{2+} (57–64%), FeSO_4 (18–22%) i FeHCO_3^+ (12–14%). W głębszym systemie krążenia specjacje Fe^{2+} i FeSO_4 pozostają na zbliżonym poziomie, zaznacza się wpływ ascenzyjnej składowej chlorkowej (w źródle w Szczerbakowie udział specjacji chlorkowych sięga 23%), spada udział specjacji FeHCO_3^+ (do 5%). Analogiczna tendencja występuje dla Mn(II).

Minerały gipsu i bassanitu w lokalnych systemach krążenia wykazują tendencje do rozpuszczania się lub w warunkach dłuższego kontaktu wód ze skałami gipsowymi (jeziorko jaskiniowe w Wiśniówce) znajdują się w stanie równowagi dynamicznej (SI_G od $-0,20$ do $0,04$; SI_B od $-1,12$ do $-0,88$). W pośrednim systemie krążenia wód obserwujemy ich przesycenie względem gipsu – SI_G do $0,26$ i stan równowagi dynamicznej względem bassanitu – SI_B do $-0,65$ (tab. 4). Celestynit znajduje się generalnie w stanie równowagi dynamicznej z roztworem wodnym, z tendencją w kierunku przesycenia w źródłach ascenzyjnych (w Szczerbakowie SI_{Ce} $0,35$). W płytkich systemach krążenia wód podziemnych obserwuje się przesycenie wód względem kalcytu (SI_C ok. $0,35$) i agresywność względem dolomitu (SI_D od $-0,7$ do $-1,7$), natomiast w głębszym systemie krążenia – stan niedosycenia lub bliski równowagi względem kalcytu (np. w Szczerbakowie SI_C $-0,25$) oraz niewielkie niedosycenie lub przesycenie wód

względem dolomitu (tab. 4). Minerały krzemianowe (kwarc, chalcedon) w badanym środowisku geochemicznym są minerałami znajdującymi się generalnie w warunkach stanu równowagi (SI $0,37$ – $0,92$). Formy amorficzne krzemu ($\text{SiO}_2(a)$) znajdują się w stanie niedosycenia i w wodach podziemnych ulegają rozpuszczaniu (SI od $-1,95$ do $-0,43$; tab. 4).

Ługowanie serii gipsonośnej badenu odbywa się także przy przepływach poziomych, m.in. w górnym biegu Potoku Skorocickiego, w obrębie jaskiń przepływowych. Chemizm opróbowanych wód przedstawiono w artykule Józwiak i in. (2008). Wody w systemie jaskiniowym, badane w październiku 2006 r. (a także w 2007 r.), były w stanie równowagi dynamicznej z gipsem (SI_G ok. 0), obserwowano wzrastające możliwości do wytrącania kalcytu (SI_C do $1,34$) i dolomitu (SI_D do $1,29$), przy spadku zawartości CO_2 w wodach (do $\text{SI} = -2,68$). Wzdłuż kierunku przepływu stwierdzono także generalnie zmniejszenie udziału prostych form jonowych, przy wzroście udziału form siarczanowych (np. CaSO_4^0 o 10%). W wodach przepływających przez system jaskiniowy wzrasta udział jonów HCO_3^- w stosunku do H_2CO_3 (CO_2). Spadek ilości specjacji CO_2 jest wtórnym efektem rozpuszczania gipsu oraz rozkładu substancji organicznej. Wzrost procentowej zawartości formy HCO_3^- wzdłuż drogi krążenia wynika z wytrącania się z wód wtórnego kalcytu oraz rozpuszczania się w wodzie atmosferycznego CO_2 i dysocjacji powstałego w tym procesie kwasu węglowego (Józwiak i in., 2008).

UWAGI KOŃCOWE

Gipsy badeńskie w rejonie swych wychodni są rozpuszczane strumieniem współczesnych wód infiltracyjnych, co dokumentują wyniki badań izotopowych prowadzonych przez Zuberą i in. (1996, 1997) w rejonie Buska Zdroju oraz wyniki badań Liszkowskiej (1982, 1990) prowadzone w zachodniej części zapadliska przedkarpackiego. W wyniku procesu rozpuszczania wody podziemne krążące w serii gipsonośnej badenu stają się jednorodne pod względem fizycznym i chemicznym. W efekcie ługowania serii gipsonośnej wody podziemne występujące w podłożu tej serii ulegają wzbogaceniu w jony wapnia i siarczanów.

W pośrednim systemie przepływu, naturalny skład chemiczny wód poziomu górnokredowego modyfikują przesączające się z utworów badenu wody. Proces ten skutkuje zwiększeniem stężenia siarczanów i wapnia w składzie jonowym wody, co wykazują wyniki badań hydrochemicznych oraz modelowania hydrogeochemicznego. Występowanie tego procesu na szerszą skalę potwierdzają badania regionalne przeprowadzone w zachodniej części zapadliska przedkarpackiego (Liszkowska, 1982, 1990; Rózkowski A., 1971a, b, 2009) i w rejonie Buska Zdroju (Rózkowski A., Rózkowski J., 2010).

LITERATURA

- ANDREJCZUK W., 2007 — Jaskinia Żółuszka. UŚ, Akademia Nauk Ukrainy, Min. Oświaty i Nauki Ukrainy. Sosnowiec-Simferopol.
- BARBACKI A. P., 2004 — Zbiorniki wód geotermalnych niecki miechowskiej i środkowej części zapadliska przedkarpackiego. *Studia, Rozprawy, Monografie*, **125**.
- CHWALIK A., 2006 — Ewolucja wybranych form rzeźby Niecki Soleckiej (Niecka Nidy). Archiwum Wyd. Nauk o Ziemi UŚ. Sosnowiec.
- DOWGIAŁŁO J., 2007 — Przegląd regionalny wód mineralizowanych, termalnych oraz uznanych za lecznicze. Region Karpat zewnętrznych i zapadliska przedkarpackiego. *W: Hydrogeolo-*

- gia regionalna Polski (red. B. Paczyński, A. Sadurski). T. 2: 33–34. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- HYDROGEOTECHNIKA Sp. z o.o., Kielce, 2006 — Materiały archiwalne.
- JÓŹWIĄK K., RÓŹKOWSKI J., ANDREJCZUK W., 2008 — Uwarunkowania geogeniczne rozpuszczania skał gipsowych w zlewni Potoku Skorocickiego (Niecka Nidy) w świetle modelowania hydrogeochemicznego. *Mat. 42 Symp. Speleologicznego*, Tarnowskie Góry, 24–26.10.2008 r.: 67–68.
- JURKIEWICZ H., WOŃSKI J., 1977 — Mapa Geologiczna Polski (B) 1:200 000, arkusz Tarnów. Wyd. Geol. Warszawa.
- KŁYS J., 1998 — Wybrane problemy krasu gipsowego Niecki Nidziańskiej ze szczególnym uwzględnieniem Niecki Soleckiej. *Arch. Wydz. Nauk o Ziemi UŚ. Sosnowiec*.
- KOZŁOWSKI K., ŁAPOT W., 1989 — Petrografia skał osadowych. UŚ. Katowice.
- KASPRZYK A., 2008 — Wskaźniki środowiskowe badań skał siarczanowych w zapadlisku przedkarpacim. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **432**: 72–93.
- KRAWCZYK J., MATEŃKO T., MĄDRY J., PORWISZ B., 1999 — Wody lecznicze Buska Zdroju w świetle dotychczasowych badań. *W: Współczesne Problemy Hydrogeologii*, t. 9: 159–164. Kielce.
- LISZKOWSKA E., 1982 — Kształtowanie się składu chemicznego wód podziemnych z utworów badenu północnej części GZW na tle procesów rozpuszczania serii gipsowej. *Pr. Nauk. UŚI*, **519**: Geologia, t. 6: 69–82.
- LISZKOWSKA E., 1990 — Próba zastosowania teorii transportu mas do odtworzenia ewolucji paleohydrogeochemicznej na przykładzie trzeciorzędu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Pr. Nauk. UŚ*, **1011**: Geologia, t. 10/11: 130–177.
- ŁAJCZAK A., 2001 — Źródła mineralne Niecki Soleckiej. *Czas. Geograf.*, **72**, 2: 151–184.
- MIGASZEWSKI A., 2010 — Analiza hydrogeologiczna wód siarkowodorowych ze źródeł i studni kopanej. *W: Wody siarczkowe w rejonie Buska Zdroju* (red. R. Lisik): 295–326. Hydrogeoteknika, Kielce.
- OSZCZYPKO N., 1999 - Przebieg mioceńskiej subsydencji w polskiej części Zapadliska Przedkarpackiego. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **168**: 209–230.
- PACZYŃSKI B., 2007 — Podstawy regionalizacji hydrogeologicznej. *W: Hydrogeologia regionalna Polski* (red. B. Paczyński, A. Sadurski), t. 1: 56–67. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- POŹARYSKI W., 1974 — Budowa geologiczna Polski. t. 4. Niecka Nidziańska: 316–371. Wyd. Geol., Warszawa.
- RÓŹKOWSKI A., 1971a — Chemizm wód w utworach trzeciorzędowych Zagłębia Górnośląskiego. *Biul. Inst. Geol.*, **249**: 7–64.
- RÓŹKOWSKI A., 1971b — Badania środowiska hydrochemicznego utworów dolnotortońskich południowo-zachodniej części Zagłębia Górnośląskiego. *Biul. Inst. Geol.*, **249**: 135–178.
- RÓŹKOWSKI A., 2009 — Środowisko hydrogeologiczne utworów badenu zachodniej części zapadliska przedkarpackiego. *W: Współczesne problemy hydrogeologii. Biul. Państw. Inst. Geol.*, **436**, Hydrogeologia z. IX/2: 403–410.
- RÓŹKOWSKI A., RÓŹKOWSKI J., 2010 — Pochodzenie mineralizacji wód siarczkowych Buska – ich paleogeneza. *W: Wody siarczkowe w rejonie Buska Zdroju* (red. R. Lisik): 151–184. Hydrogeoteknika, Kielce.
- RÓŹKOWSKI J., ANDREJCZUK V., PULINA M., CHWALIK A., 2006 — Geogeniczne uwarunkowania formowania się składu chemicznego wód podziemnych w obszarze występowania krasu gipsowego Niecki Nidziańskiej. *Reg. Studia Ekol. – Krajobrazowe. Probl. Ekol. Krajobrazu*, **16**: 391–399.
- TÓTH J., 1995 — Hydraulic continuity in large sedimentary basins. *Hydrogeol. J.*, **3**, 4: 4–16.
- URBAN J., GUBAŁA J., KASZA A., 2003 — Jaskinie w gipsach Niecki Nidziańskiej. *Prz. Geol.*, **51**, 1: 79–86.
- ZUBER A., WEISE M., OSENBRUCK K., MATEŃKO T., 1997 — Origin and age of saline waters in Busko Spa (southern Poland) determined by isotope noble gas and hydrochemical methods; evidence of interglacial and pre-Quaternary warm climate recharges. *Applied Geochemistry*, **12**: 643–660.
- ZUBER A., WEISE M., OSENBRUCK K., MATEŃKO T., GRAB- CZAK J., 1996 — Kompleksowe zastosowanie metod hydrochemicznych, izotopowych i gazów szlachetnych dla określenia genezy i wieku wód mineralnych. *W: Problemy hydrogeologiczne południowo-zachodniej Polski*: 361–367. Polit. Wrocław. Wrocław–Szklarska Poręba.

SUMMARY

In aim to recognize hydrogeochemical environment of the gypsiferous Badenian Series in the northern part of the Carpathian Foredeep in area of Busko-Zdrój, hydrochemical, mineralogical and modeling investigations were carried out in the years 2003–2007. It was assumed that in this area groundwater is in hydraulic connection independently on depth of rock mass occurrence and its permeability, creating one gravitational regional water flow system. In range of this system local and intermediate systems exist. The Quaternary, Badenian and partly Cretaceous aquifers occur in local flow systems and they are in hydraulic

connection with water of deeper flow systems occurring in the Cretaceous and Jurassic aquifers. Groundwater in the Badenian series investigated in krenological drainage zone of the chemical deposits series is characterized by mineralization till 3 g/dm³, pH 6.4–8.1 and hydrochemical types SO₄–Ca, SO₄–HCO₃–Ca. In this water H₂S is present. On the base of modeling it has been stated that in shallow flow systems simple ionic forms (HCO₃[–], SO₄^{2–}) and CaSO₄ are dominant. In the deeper flow systems increase of share complex forms (mainly of sulfate type) is observed. Water circulating within gypsiferous series is saturated with regard to calcite

and it is close to equilibrium with gypsum, but in the deeper flow system water is oversaturated with regard to gypsum and it is close to equilibrium with calcite. On the base of investigations carried out in the western part of the Carpathian Foredeep and also own research it has been stated that

groundwater of the gypsum series modifies the chemistry of the Upper Cretaceous aquifers water occurring in the intermediate flow systems (increase of SO_4^{2-} and Ca^{2+} ions in water).