

Analiza hydrogeochemiczna wód siarczkowych obszaru Niecki Nidziańskiej na podstawie badań ich naturalnych wypływów

Iwona Lipiec¹

Hydrogeochemical analysis of sulphurous waters in the Nida Basin based on the study of their natural outflows. Prz. Geol., 65: 989–994.

Abstract. The paper presents the results of the hydrogeochemical analysis of sulphurous waters in the southern part of Poland in the Nida Basin region for a time span of 2014–2016. In this area occur four chemical types of natural outflows of sulphurous waters. These are: water of the SO_4 –(HCO_3)–Ca, S type (spring Piestrzec and Senisławice), Cl– SO_4 – HCO_3 –Na, S (s. Owczary); Cl– SO_4 –Na, S (s. Gadawa); Cl–Na, S, I (s. Szczerbaków). Water mineralization varies from 2.4 to 50.6 g/dm³. Geochemical modeling with PHREEQC allowed to determine the saturation state of the water solution relative to the mineral phases of the rock medium.

Keywords: sulphurous water, springs, water chemistry, Nida Basin

Obszar Niecki Nidziańskiej od ponad 230 lat stanowi przedmiot zainteresowania i interdyscyplinarnych badań naukowych ze względu na występowanie wód mineralnych o właściwościach leczniczych. Obecnie eksploatuje się tu wody typu: Cl–Na, S, I oraz Cl–Na, I. W niniejszym artykule skupiono się jedynie na naturalnych wypływach wód siarczkowych w postaci źródeł i wysięków występujących często w miejscach dawnych szybów poszukiwawczych w Gadawie, Owczarach i Szczerbakowie, pochodzących z początku XIX w. i wykonanych w ramach poszukiwań złóż soli (Herman, Gagol, 2000). W pracy zaprezentowano wyniki trzyletnich obserwacji prowadzonych w latach 2014–2016, z pięciu wybranych wypływów wód w miejscowościach: Senisławice, Piestrzec, Owczary, Gadawa i Szczerbaków. Łącznie do badań wykorzystano wyniki 60 analiz fizykochemicznych. Głównym kryterium wyboru wymienionych punktów opróbowania był ich zapach siarkowodorowy oraz wyniki wcześniejszych badań autorki (Gała, 2012).

Celem artykułu jest przedstawienie szczegółowej charakterystyki hydrogeochemicznej omawianych wód, na podstawie własnych badań terenowych i laboratoryjnych analiz fizykochemicznych. Dodatkowo wykonano modelowanie hydrogeochemiczne z użyciem programu PHREEQC (Parkhurst, Apollo, 2013), mające na celu określenie stanu nasycenia badanego roztworu względem wybranych faz mineralnych ośrodka skalnego.

LOKALIZACJA NATURALNYCH WYPIŹWÓW SIARCZKOWYCH

Administracyjnie obszar badań leży w południowo-zachodniej części województwa świętokrzyskiego, na terenie powiatu buskiego i częściowo kazimierskiego. Charakteryzuje się dość dużym zróżnicowaniem pod względem geomorfologicznym. Występują tu wzniesienia zbudowane z gipsów mioceńskich, w obrębie których tworzą się rozmaite formy krasowe, tj.: leje, ponory, jaskinie, jeziorka podziemne itp. Obszar badań od wschodu ogranicza porośnięte lasem pasmo wzniesień – Garb Pińczowski, od zachodu

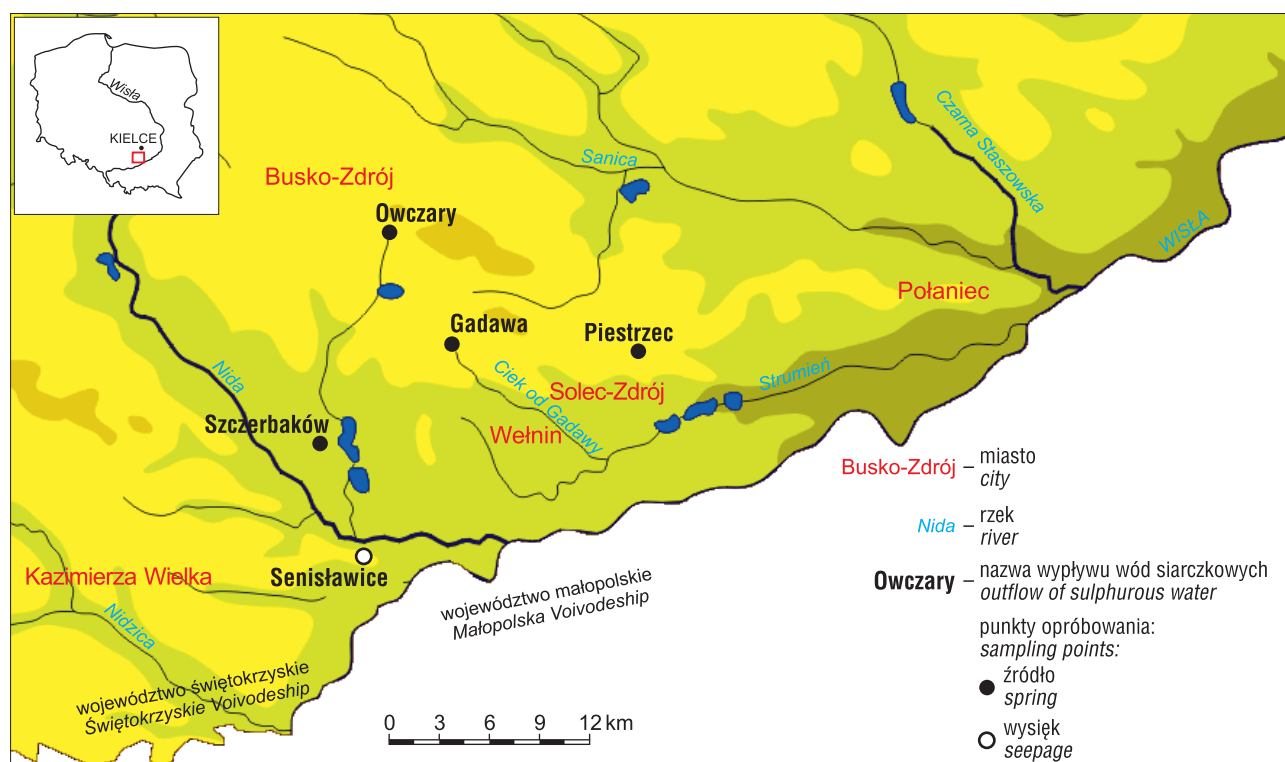
stromo zbocza Doliny Nidy, a od strony południowej Nizina Nadwiślańska. Lokalizację punktów badawczych zobrazowano na tle mapy fizycznej (ryc. 1).

Teren badań jest położony w Niece Nidziańskiej (miechowskiej) i stanowi południowy element większej struktury tektonicznej – niecki szczecińsko-łódzko-miechowskiej (Buła i in., 2008). Główne poziomy wodonośne są związane z utworami czwartorzędu, neogenu, kredy i lokalnie jury. W regionalnym podziale geologicznym Niecka Nidziańska, należy do struktury Niżu Polskiego i stanowi rozległą brachysynklinę wypełnioną osadami mezozoicznymi kredy i kenozoicznymi neogenu. W stropowej części profilu wyróżniono ility krakowieckie, poniżej znajdują się skały ewaporatowe – gipsy i anhydryty, oraz węglanowe – wykształcone jako wapienie litotamniowe. Głębiej występują margle, piaskowce, zlepieńce kredy i wapienie jury. Podłoże tworzą dyslokowane i silnie zaangażowane tektonicznie utwory paleozoiczne (Pożaryski, 1974; Gutowski, Koyi, 2007). Pod względem tektonicznym obszar badań posiada strukturę blokowo-fałdową poprzecinaną systemem uskoku o kierunku NW–SE i NE–SW. Uskoki były wielokrotnie odnawiane. Ta specyficzna budowa geologiczna ma duże znaczenie dla występowania naturalnych wypływów wód siarczkowych, które są zlokalizowane głównie wzdłuż struktur tektoniki nieciągłej (Oszczypko, Oszczypko-Cłowes, 2010). Ponadto wpływa na ich zróżnicowany skład chemiczny (Lipiec, 2016).

METODYKA BADAŃ

Do badań zaklasyfikowano pięć naturalnych wypływów wód siarczkowych w tym źródła: Piestrzec, Owczary, Gadawa i Szczerbaków oraz wysięk w Senisławicach. Próbkę pobierano cztery razy w roku w latach 2014–2016. W ramach prac terenowych wykonano pomiary: odczynu pH (z dokładnością 0,01), przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW z dokładnością 1 μ S/cm) oraz temperatury wody i powietrza (z dokładnością 0,1°C). Do oznaczeń wykorzystano zestaw polowych mierników SLANDI (pehametr SP300 i konduktometr SC300).

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Świętokrzyski, ul. Zgoda 21, 25-953 Kielce; iwona.lipiec@pgi.gov.pl.



Ryc. 1. Lokalizacja punktów naturalnych wypływu wód siarczkowych w obszarze Niecki Nidziańskiej
 Fig. 1. Location of natural outflows of sulphurous waters in the Nida Basin area

Wszystkie badania zostały wykonane przez autorkę w tym samym czasie, na tym samym skalibrowanym sprzęcie. Ponadto, pobrano próbki wody do analiz fizykochemicznych oraz do oznaczenia zawartości siarki dwuwartościowej. Analizy wody obejmowały oznaczenie jonów głównych: kationów (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+) i anionów (HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{2-}), jonów podrzędnych (K^+ , NO_2^- , NO_3^- , Fe^{2+}) oraz mikroskładników (Al^{3+} , B^{3+} , Br^- , Ba^{2+} , Cr^{3+} , F^- , Mn^{2+} , SiO_2 , Sr^{2+} , Ti^{4+} , Zn^{2+}). Wykonano je w akredytowanym Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego (PIG-PIB) w Warszawie. Badanie na zawartość siarki (II), mierzonej sumą siarkowodoru i rozpuszczalnych siarczków w pobranych próbkach wód wykonało akredytowane Laboratorium Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie. Zawartość siarki (II) oznaczono metodą tiomerkurytryczną. Wszystkie próbki utrwalano roztworem wodorotlenku sodowego NaOH z wersenianem dwusodowym. Podczas pobierania, przechowywania oraz transportu próbek wody do badań laboratoryjnych zachowywano szczególną ostrożność, ograniczając do minimum wpływ wszelkich zanieczyszczeń zewnętrznych (Witczak i in., 2013).

CHARAKTERYSTYKA HYDROGEOCHEMICZNA I INTERPRETACJA UZYSKANYCH WYNIKÓW

Według regionalizacji wód leczniczych i potencjalnie leczniczych, występujące w obrębie Niecki Nidziańskiej wypływy wód siarczkowych należą do prowincji karpackiej, regionu zapadliska przedkarpaccyjskiego i subregionu nidziańsko-lubaczowskiego (Paczyński, Sadurski, 2007). Ich kolektorem są utwory kredy górnej reprezentowane przez margle senonu, turonu i piaskowce cenomanu oraz

utwory wapienne jury górnej. Natomiast w nadkładzie występują osady gipsowe i ilasto-lupkowe neogenu (miocenu).

Na podstawie otrzymanych wyników badań laboratoryjnych wykonano charakterystykę hydrochemiczną wód z wybranych źródeł i wysięków siarczkowych. Stwierdzono, że są to wody o różnym składzie jonowym. W tabeli 1 określono typ chemiczny badanych wód wg klasyfikacji Szczukariewa i Prikłońskiego oraz przedstawiono zmienność podstawowych jonów głównych opartą na skróconym zapisie składu chemicznego za pomocą wzoru Kurlowa. Wszystkie omawiane naturalne wypływy wód posiadają zawartość siarki dwuwartościowej w ilości co najmniej 1 mg/dm^3 , co pozwala zaliczyć je do wód siarczkowych zgodnie z Ustawą z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnicze. Występuje ona głównie w postaci siarkowodoru (H_2S), jonu hydrosiarczkowego (S^-), wielosiarczków (H_2S_x przy $x = 2-6$) oraz w jonie tiosiarczanowym ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) (Dowgiałło i in., 2002). Najwyższe stężenie siarki (II) występuje w źródle Szczerbaków i wynosi $48,2 \text{ mg/dm}^3$ (tab. 1). Na podstawie analizy literatury tematycznej oraz własnych badań i obserwacji przypuszcza się, że pochodzenie siarkowodoru należy wiązać z bakteryjną redukcją siarczanów w obecności materii organicznej.

Wody z wysięku w Senisławicach oraz ze źródła w Piestrzcu są wodami siarczkowymi typu $\text{SO}_4\text{-Ca}$, S podrzędnie $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$, S co jest efektem zmiennej zawartości wodorowęglanów. Ustalono, że mineralizacja tych wód zależy głównie od rozpuszczalności gipsu i zawiera się w przedziale $2,4-2,7 \text{ g/dm}^3$. Wody tego typu są charakterystyczne dla monomineralnych skał gipsowych i są związane z płytkim krążeniem wód podziemnych w skałach miocenu – neogenu (Różkowski i in., 2011). Na podstawie otrzymanych wyników analiz fizykochemicznych stwierdzono, że w składzie jonowym dominują aniony siarczanowe, których

Tab. 1. Skład chemiczny wód z badanych wypływów siarczkowych
Table 1. Chemical composition of sulphurous waters of the studied outflows

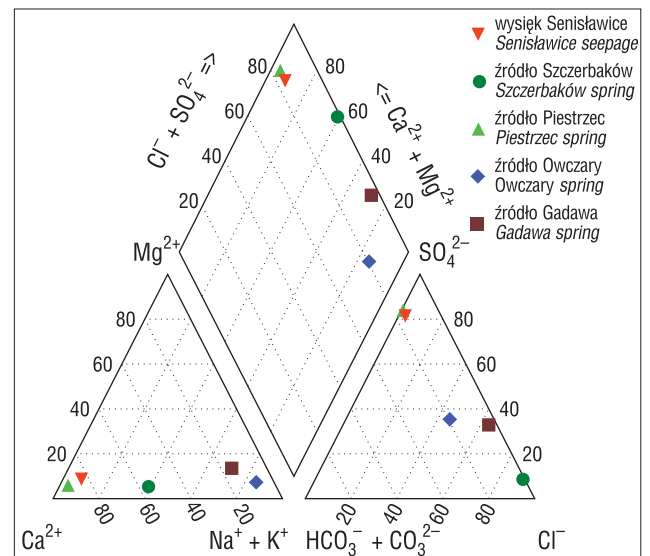
Nazwa Name	Typ chemiczny wody Type of water	Zakres zmienności Variability of conductivity PEW [$\mu\text{S}/\text{cm}$] pH	Skrócony zapis analiz wód formułą Kurlowa Kurlow formula
Senisławice	$\text{SO}_4\text{-(HCO}_3\text{)-Ca, S}$	$\frac{1510,0-2262,0}{6,80-7,63}$	$\text{S}^{0,3-2,3}\text{M}_{2,4-2,7}\frac{\text{SO}_4^{72-86}\text{HCO}_3^{11-25}}{\text{Ca}^{78-88}\text{Mg}^{8-12}\text{Na}^{3-13}\text{K}^1}\text{T}^{6-20}$
Piestrzec	$\text{SO}_4\text{-Ca, S}$	$\frac{2500,0-2575,0}{6,88-7,30}$	$\text{S}^{9,4-12,1}\text{M}_{2,4-2,5}\frac{\text{SO}_4^{81-86}\text{HCO}_3^{14-17}\text{Cl}^1}{\text{Ca}^{90-91}\text{Mg}^{5-6}\text{Na}^{3-4}}\text{T}^{10-11}$
Owczary	$\text{Cl-SO}_4\text{-(HCO}_3\text{)-Na, S}$	$\frac{3250,0-7480,0}{6,97-7,90}$	$\text{I}^{1,1}\text{S}^{4,6-26,6}\text{M}_{2,8-4,6}\frac{\text{Cl}^{36-55}\text{SO}_4^{32-41}\text{HCO}_3^{13-24}}{\text{Na}^{80-85}\text{Ca}^{7-9}\text{Mg}^{7-8}\text{K}^{1-2}}\text{T}^{5-20}$
Gadawa	$\text{Cl-SO}_4\text{-Na, S}$	$\frac{8900,0-17460,0}{6,80-7,40}$	$\text{I}^{0,2}\text{S}^{0,1-1,6}\text{M}_{10,2-11,6}\frac{\text{Cl}^{61-65}\text{SO}_4^{31-37}\text{HCO}_3^{2-4}}{\text{Na}^{68-72}\text{Ca}^{13-17}\text{Mg}^{13-14}\text{K}^{1-2}}\text{T}^{7-21}$
Szczerbaków	Cl-Na, S, I	$\frac{66200,0-70800,0}{6,50-6,91}$	$\text{I}^{7,7}\text{S}^{11,5-48,2}\text{M}_{46-50,6}\frac{\text{Cl}^{90-92}\text{SO}_4^{8-9}\text{HCO}_3^1}{\text{Na}^{76-78}\text{Ca}^{11-12}\text{Mg}^{10-11}\text{K}^1}\text{T}^{7-25}$

stężenia wahają się w granicach 664,0–1700,0 mg/dm³. Zawartości jonu wodorowęglanowego, zawierają się w przedziale 262,0–378,0 mg/dm³. Stężenia chlorków dochodzą maksymalnie do 16,4 mg/dm³ w źródle Piestrzec oraz do 88,6 mg/dm³ w wysięku w Senisławicach. Wśród kationów dominują jony wapnia – 398,0–667,0 mg/dm³. Stężenie jonów sodu kształtuje się średnio na poziomie 25,0 mg/dm³ w Piestrzcu i 53,0 mg/dm³ w Senisławicach. Zawartość magnezu wynosi od 21,2 do prawie 40,0 mg/dm³. Wody te posiadają znikome zawartości jonów potasu, osiągające maksymalnie stężenie do 9,0 mg/dm³. Woda z wysięku w Senisławicach ma najniższą zawartość siarkowodoru spośród badanych wypływów od 0,3 do 2,3 mg/dm³. Natomiast woda ze źródła Piestrzec charakteryzuje się stosunkowo stałą zawartością siarkowodoru oscylującą wokół 10,0 mg/dm³.

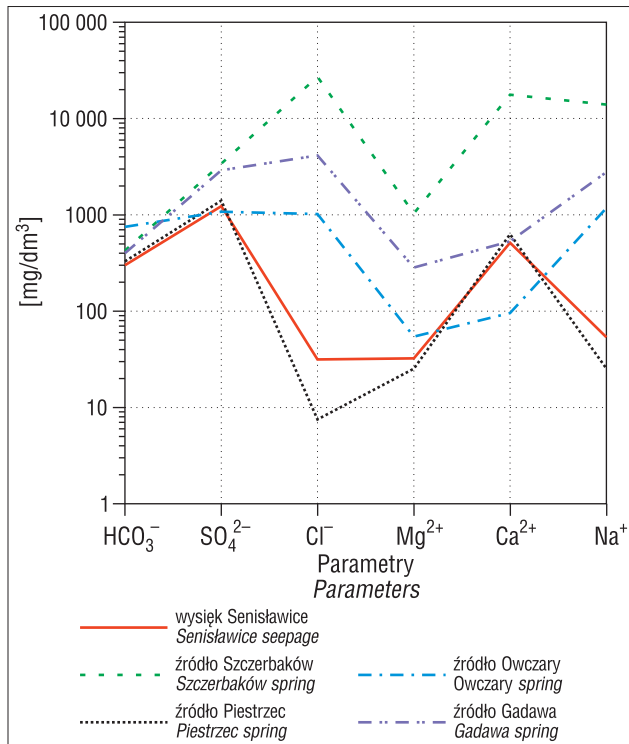
Wody ze źródeł w Owczarach i Gadawie posiadają wyższe stężenia jonów Cl⁻ oraz Na⁺, co powoduje wzrost rozpuszczalności gipsów. Powstają wówczas wody o bardziej złożonym typie chemicznym i mineralizacji przekraczającej 3,0 g/dm³ (Macioszczyk, Dobrzyński, 2007). W źródle Owczary stwierdzono wody czterojonowe typu Cl-SO₄-HCO₃-Na, S o mineralizacji od 2,8 do 4,6 g/dm³. W wypływającym z szybu źródle Gadawa występuje woda trójjonowa, charakteryzująca się typem Cl-SO₄-Na, S o mineralizacji 10,2–11,6 g/dm³. W składzie jonowym tych wód dominują jony chlorkowe, których zawartość wynosi 500,0–1800,0 mg/dm³ w źródle Owczary i 3300,0–5200,0 mg/dm³ w źródle Gadawa. Stężenie jonu siarczanowego kształtuje się w granicach od 433,0 do maks. 3500,0 mg/dm³. Ponadto woda ze źródła Owczary posiada większą zawartość wodorowęglanów dochodzącą do 1153,0 mg/dm³, zaś w wodzie ze źródła Gadawa anion ten występuje sporadycznie i wynosi 250,0–460,0 mg/dm³. Wśród kationów największe stężenie posiada jon sodu, które waha się w granicach 541,0–3000,0 mg/dm³. Średnie zawartości jonów wapnia i magnezu są nieco wyższe w źródle Gadawa – odpowiednio 530,0 i 284,0 mg/dm³. W Owczarach średnie stężenie wapnia osiąga wartość 95,0 mg/dm³, a magnezu 54,0 mg/dm³. Zawartości potasu są niewielkie i kształtują się na poziomie od 20,0 do maks. 117,0 mg/dm³.

Wody ze źródła w Szczerbakowie, wypływające w miejscu dawnego szybu, posiadają odmienny typ chemicz-

ny Cl-Na, S, I i najwyższą spośród badanych wypływów mineralizację dochodzącą do 50,6 g/dm³. Jest to wynikiem wypływu ze skał jurajskich oraz występujących w bliskim sąsiedztwie osadów chemicznych (sól kamienna, gips, anhydryt) i skał ilastych (Chowaniec i in., 2015). Wody typu Cl-Na, S, I stwierdzono także w solankach w Solcu-Zdroju i Wełninie. Są to wody zaliczane do głębokiego krążenia. Bardzo wysokie stężenia jonów chlorkowych i sodowych prawdopodobnie pochodzą z wylugowania pokładów soli, występujących niegdyś w obszarze ich zasilania lub z dopływu wód silnie zmineralizowanych – solanek pochodzenia reliktoowego. W składzie jonowym wody siarczkowej ze źródła w Szczerbakowie dominują aniony chlorkowe, których stężenie wynosi 25 000,0–30 000,0 mg/dm³. Zawartość jonu siarczanowego waha się w granicach 3200,0–3800,0 mg/dm³, a średnie stężenie wodorowęglanów to jedynie 425,0 mg/dm³. Dominującym kationem jest jon sodu, którego stężenie osiąga wartość od 13 130,0 do 15 930,0 mg/dm³. Średnia zawartość wapnia i magnezu kształtuje się na zbliżonym poziomie – odpowiednio 1767,0 i 1033,0 mg/dm³. Stężenie jonów potasu osiąga maksymalnie wartość 388,0 mg/dm³.



Ryc. 2. Skład chemiczny badanych próbek wód na diagramie Piper
Fig. 2. Piper diagram of the tested water samples



Ryc. 3. Wykres Schoellera zawartości wybranych jonów w wodach z badanych wypływów
Fig. 3. Schoeller's chart of the content of selected ions in the studied outflows

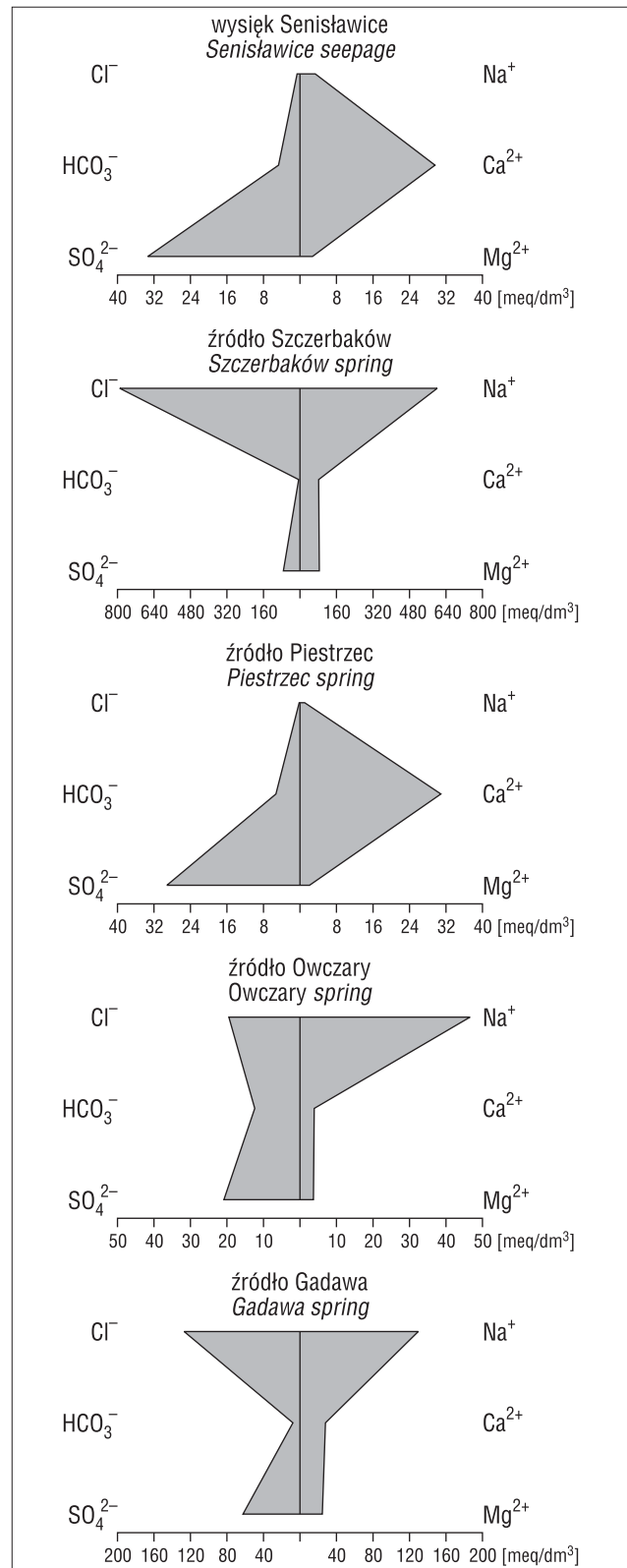
Graficznie skład chemiczny omawianych wypływy wód siarczkowych zobrazowano na diagramie Piper'a (ryc. 2) i wykresie Shoellera (ryc. 3). Ponadto ich typ chemiczny przedstawiono na diagramach Stiffa (ryc. 4). Charakterystyki te opracowano za pomocą programu AquaChem dla wartości średnich z lat 2014–2016.

STAN RÓWNOWAGI HYDROGEOCHEMICZNEJ

W naturalnych warunkach infiltrująca woda podziemna podlega ciągłemu procesowi przepływu w ośrodku wodonośnym. Nieustanna wędrówka substancji w wodach podziemnych powoduje, że roztwór wodny zmienia swój skład, dostosowując się do zmieniającego się środowiska litologicznego i warunków fizykochemicznych. Dąży tym samym, do osiągnięcia stanu równowagi. Dla badanych naturalnych wypływów wód siarczkowych rejonu Niecki Nidziańskiej, wykonano obliczenia hydrogeochemiczne przy użyciu programu PHREEQC v.3 (Parkhurst, Apollo, 2013), w celu określenia stanu równowagi między składnikami rozpuszczonymi w wodzie a produktami ich krystalizacji. Za miarę stanu nasycenia przyjęto wskaźnik SI (*Saturation Index*). Parametr ten, określa ilościowo stan nasycenia wód podziemnych względem wybranych minerałów. Jego wartość obliczono wg wzoru:

$$SI = \log \frac{IAP}{K_T}$$

gdzie:



Ryc. 4. Skład chemiczny wód z badanych wypływów siarczkowych
Fig. 4. Chemical composition of sulphurous waters in the studied outflows

IAP – iloczyn aktywności form obliczony na podstawie rzeczywistej aktywności w wodzie substancji uczestniczących w reakcji,
K_T – stała równowagi reakcji w danej temperaturze.

Skład mineralny utworów wodonośnych przyjęto na podstawie własnych wyników analizy petrograficznej

Tab. 2. Wartości *SI* dla wybranych faz w wypływach wód siarczkowych Niecki Nidziańskiej
Table 2. *SI* values of selected phases in the outflows of sulphurous waters in the Nida Basin

Litologia/stratygrafia <i>Litology/stratigraphy</i>		Wapienie litotamniowe/neogen <i>Lithothamnium limestones /Neogene</i>		Margle, piaskowce/ neogen+kreda <i>Marls, sandstones/ Neogene+Cretaceous</i>		Wapienie/jura <i>Limestone/ Jurassic</i>	Przedział <i>SI</i> dla stanu równowagi <i>SI interval for equilibrium</i>
Faza mineralna <i>Mineral phases</i>	<i>SI</i>	Senisławice	Piestrzec	Owczary	Gadawa	Szczerbaków	
Albit <i>Albite</i>	<i>SI</i>	1,57	-0,81	1,82	1,21	4,14	-0,95÷0,95
	±5% log K_T	±0,93	±0,95	±0,93	±0,95	±0,93	
Anortyt <i>Anorthite</i>	<i>SI</i>	1,58	-2,09	-0,43	-1,16	2,33	-1,0÷1,0
	±5% log K_T	±1,0	±1,0	±1,0	±1,0	±1,0	
Skalenie-K <i>Feldspars</i>	<i>SI</i>	3,09	1,07	2,72	2,09	4,87	-1,09÷1,09
	±5% log K_T	±1,07	±1,09	±1,07	±1,09	±1,07	
Kalcyt <i>Calcite</i>	<i>SI</i>	0,74	0,36	0,29	0,38	0,29	-0,42÷0,42
	±5% log K_T	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42	
Dolomit <i>Dolomite</i>	<i>SI</i>	0,43	-0,54	0,55	0,62	0,64	-0,84÷0,84
	±5% log K_T	±0,84	±0,83	±0,84	±0,83	±0,84	
Krzemionka amorficzna Si(a) <i>Amorphous silica</i>	<i>SI</i>	-0,54	-0,56	-0,78	-0,68	-0,48	-0,14÷0,14
	±5% log K_T	±0,14	±0,14	±0,14	±0,14	±0,14	
Kwarc <i>Quartz</i>	<i>SI</i>	0,90	0,84	0,74	0,54	0,96	-0,21÷0,21
	±5% log K_T	±0,21	±0,21	±0,21	±0,21	±0,21	
Gips <i>Gypsum</i>	<i>SI</i>	0,01	0,01	-0,99	-0,08	0,04	-0,23÷0,23
	±5% log K_T	±0,23	±0,23	±0,23	±0,23	±0,23	
Anhydryt <i>Anhydrite</i>	<i>SI</i>	-0,40	-0,46	-0,43	-0,54	-0,35	-0,20÷0,20
	±5% log K_T	±0,20	±0,20	±0,20	±0,20	±0,20	
Illit <i>Illite</i>	<i>SI</i>	7,16	3,61	6,01	5,29	9,67	-2,1÷2,1
	±5% log K_T	±2,1	±2,1	±2,1	±2,1	±2,1	
Muskowit <i>Muscovite</i>	<i>SI</i>	14,11	9,8	12,93	12,36	17,40	-0,71÷0,75
	±5% log K_T	±0,71	±0,75	±0,71	±0,75	±0,71	
Kaolinit <i>Kaolinite</i>	<i>SI</i>	8,04	5,64	6,91	6,57	9,67	-0,42÷0,42
	±5% log K_T	±0,42	±0,42	±0,42	±0,42	±0,42	
Piryty <i>Pyrite</i>	<i>SI</i>	11,66	10,29	19,21	11,81	13,60	-0,94÷0,94
	±5% log K_T	±0,94	±0,94	±0,94	±0,94	±0,94	

trzech próbek skał (Gała, 2012 – obecnie Lipiec) oraz danych z literatury (Bzowska i in., 2011). W efekcie wykonanych obliczeń modelowych uzyskano szereg wartości wskaźników nasycenia *SI* (tab. 2), a opierając się na nich, określono stan nasycenia wód siarczkowych względem głównych minerałów występujących w skałach tego rejonu.

Ustalono, że wszystkie badane wody osiągają stan równowagi z minerałami węglanowymi (kalcyt, dolomit) oraz z minerałem siarczanowym – gipsem (oprócz źródła w Owczarach). Stan przesyceń wody te wykazują względem minerałów ilastych. Wartości wskaźnika *SI* dla faz mineralnych illitu, muskowitu i kaolinitu kształtują się znacznie powyżej przedziału *SI* dla stanu ich równowagi. Natomiast w stanie niedosycenia znajdują się anhydryt i krzemionka amorficzna, co wskazuje, że w badanych wodach podziemnych minerały te ulegają rozpuszczaniu.

PODSUMOWANIE

Reasumując, zarówno wykształcenie facjalne utworów wodonośnych, budowa tektoniczna, warunki zasilania, drenażu, drogi krążenia wód, a także stopień izolacji wpływają na kształtowanie się składu chemicznego omawianych

wód. Potwierdziła to wykonana analiza hydrogeochemiczna wód z pięciu naturalnych wypływów siarczkowych w rejonie Niecki Nidziańskiej. Na stosunkowo niewielkim obszarze występują wody, które zaklasyfikowano do czterech typów chemicznych: $\text{SO}_4\text{-Ca}$, S – wysięk w Senisławicach i źródło Piestrzec; $\text{Cl-SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Na}$, S – źródło Owczary; $\text{Cl-SO}_4\text{-Na}$, S – źródło Gadawa; Cl-Na , S, I – źródło Szczerbaków. Wody te wypływają odpowiednio z utworów wodonośnych neogenu (wapienie litotamniowe), połączonych poziomów neogenu i kredy górnej (margle + piaskowce) oraz z utworów jury górnej (wapienie). Ustalono, że głównymi procesami determinującymi formowanie się składu chemicznego jest rozpuszczanie serii gipsonośnej i węglanowej oraz wymiana jonowa. Ponadto, zauważono także wpływ ascencji wód silnie zmineralizowanych z głębokiego podłoża (źródło Szczerbaków). W wyniku przeprowadzonych obliczeń modelowych interakcji pomiędzy badaną wodą a składnikami mineralnymi stwierdzono, że wody te są w stanie bliskim równowagi z minerałami węglanowymi (kalcylem i dolomitem) występującymi w warstwie wodonośnej. Fazę rozpuszczaną stanowią minerały siarczanowe (gips i anhydryt) oraz krzemionka amorficzna. Wszystkie badane wody są silnie przesycone względem

faz chemicznych minerałów ilastych, pirytu, łuszczyków i kwarcu, toteż w odpowiednich warunkach hydrogeochemicznych roztwór będzie wykazywał tendencje do ich wytrącania.

Autorka dziękuje dr. hab. Włodzimierzowi Humnickiemu za cenne uwagi, których uwzględnienie przyczyniło się do zwiększenia poprawności tekstu pracy.

LITERATURA

- BUŁA Z., ŻABA J., HABRYN R. 2008 – Regionalizacja tektoniczna Polski – Polska południowa (blok górnośląski i blok małopolski). *Prz. Geol.*, 56 (10): 912–920.
- BZOWSKA G., KRZYKAWSKI T., RÓŻKOWSKI J. 2011 – Skład mineralny utworów neogenu oraz kredy i formujący się w nich chemizm wód podziemnych (w obszarze Niecki Nidziańskiej). Materiały 45 Sympozjum Speleologicznego, Ojców 20–23.10.2011 r. Kraków: 45–46.
- CHOWANIEC J., GAĞULSKI T., GORCZYCA G. 2015 – Chemizm niezagospodarowanych wód mineralnych rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju. XVII Sympozjum WPH, Ustka, 20–23.10.2015 r. *Prz. Geol.*, 63 (10/1): 645–651.
- DOWGIAŁO J., KLECZKOWSKI S., MACIOSZCZYK T., RÓŻKOWSKI A. (red.) 2002 – Słownik hydrogeologiczny. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- GAŁA [obecnie LIPIEC] I. 2012 – Modelowanie hydrogeochemiczne formowania się składu chemicznego wód siarczkowych rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju. *Nar. Arch. Geol. PIG-PIB*. Warszawa.
- GUTOWSKI J., KOYI H.A. 2007 – Influence of oblique basement strike-slip faults on the Mesozoic evolution of the south-eastern segment of the Mid-Polish Trough. *Basin Res.*, 19: 67–86.
- HERMAN G., GAĞOL J. 2000 – Wody mineralne w rejonie Buska-Zdroju i Solca-Zdroju. *Prz. Geol.*, 48 (7): 616–618.
- LIPIEC I. 2016 – Analiza stabilności składu chemicznego wód siarczkowych ze źródeł Ponidzia. Sprawozdanie z realizacji zadania badawczego. *Nar. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D. 2007 – Hydrogeochemia. Strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. *Wyd. Nauk. PWN*, Warszawa.
- OSZCZYPKO N., OSZCZYPKO-CLOWES M. 2010 – Alpejska tektonika południowej części synklinorium miechowskiego. [W:] Lisik R. (red.), *Wody siarczkowe w rejonie Buska*. *Wyd. XYZ*, Kielce: 109–117.
- PACZYŃSKI B., SADURSKI A. (red.) 2007 – Hydrogeologia regionalna Polski, tom II. *Wody mineralne, lecznicze i termalne oraz kopalniane*. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J. 2013 – Description of Input and Examples for PHREEQC V. 3 – A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey, Denver, Colorado.
- POŻARYSKI W. (red.) 1974 – Budowa geologiczna Polski, T. IV, z. 1, *Wyd. Geol. Warszawa*.
- RÓŻKOWSKI J., JÓŹWIĄK K., ANDREJCZUK V. 2011 – Chemizm wód podziemnych serii gipsonośnej badenu w północnej części zapadliska przedkarpackiego. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 455: 573–582.
- USTAWA z dnia 9 czerwca 2011 r. *Prawo geologiczne i górnicze*. *Dz.U.* z 2015 r., poz. 196.
- WITCZAK S., KANIA J., KMIECIK E. 2013 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. *Biblioteka Monitoringu Środowiska, Inspekcja Ochrony Środowiska*, Warszawa.