

*Stefan Satora*

## **ZRÓŻNICOWANIE SKŁADU CHEMICZNEGO FLISZOWYCH KARPACKICH WÓD PODZIEMNYCH**

### ***THE VARIABILITY OF FLYSCH, CARPATHIAN UNDERGROUND WATERS CHEMICAL COMPOSITION***

#### **Streszczenie**

W opracowaniu przedstawiono zróżnicowanie stężeń wybranych własności chemicznych oraz składu chemicznego wód podziemnych ujmowanych studniami wierconymi na terenie karpackiej części województwa małopolskiego. Omawiane wody podziemne występowały w skałach okrucowych oraz fliszowych wieku czwartorzędowego, paleogeńskiego i kredowego. Własności chemiczne obejmowały wielkości suchej pozostałości mineralnej, twardość ogólna oraz odczyn pH wody, natomiast skład chemiczny oznaczenie takich jonów jak  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . Pod względem mineralizacji badane wody są najczęściej normalnie słodkie, słabo zasadowe i średnio twarde. Zawierają one najczęściej podwyższone stężenia jonów Fe i Mn, niekiedy też jonów  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  oraz Na. Wielkość statystycznego współczynnika zmienności badanych parametrów chemicznych wskazuje na to, że odczyn pH wód pod tym względem kwalifikowany jest jako mało zmienny, sucha pozostałość, twardość ogólna,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  (za wyjątkiem wód czwartorzędowych),  $\text{K}^+$  (za wyjątkiem wód czwartorzędowych i kredy) jako średnio zmienne,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  i  $\text{Mn}^{2+}$  (tylko w wodach czwartorzędowych),  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  (tylko w wodach kredy),  $\text{Fe}^{2+}$  oraz  $\text{Mn}^{2+}$  jako o bardzo dużej zmienności (wsp. zmienności > 100). Pod względem hydrochemicznym badane wody czwartorzędowe są Ca- $\text{HCO}_3$ - $\text{SO}_4$ , wody paleogeńskie  $\text{HCO}_3$ -Ca-Mg, a wody kredowe  $\text{HCO}_3$ -Ca.

**Słowa kluczowe:** wody podziemne, chemizm, stężenia jonów, współczynnik zmienności

### Summary

*In the article the variability of concentration of selected chemical properties as well as chemical composition of underground waters intaken by drilled wells on the area of carpathian part of Malopolska province was presented. Mentioned underground waters occurred in the clastic and flysch rocks of Quaternary, Paleogene and Cretaceous period. The chemical properties included the amount of total mineral solids, total hardness and pH reaction of water, whereas chemical composition - the analysis of  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ions concentration. As regards total mineralization the studied waters were described as normal sweet, slightly alkaline and medium hard. Most often they contained higher levels of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions, sometimes also  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Na}^+$ . The quantity of statistics variability coefficient of analyzed chemical parameters showed that pH reaction of studied waters was classified as low variable, total mineral solids, total hardness,  $\text{HCO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  (except Quaternary waters),  $\text{K}^+$  (except Quaternary and Cretaceous waters) as medium variable,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  (only in Quaternary waters),  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  (only in Cretaceous waters),  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  as highly variable (variability coefficient > 100). As regards hydrochemical properties analyzed Quaternary waters were Ca- $\text{HCO}_3$ - $\text{SO}_4$ , Paleogene - $\text{HCO}_3$ -Ca-Mg and Cretaceous -  $\text{HCO}_3$ -Ca.*

**Key words:** *underground waters, chemism, ions concentration, variability coefficient*

### WPROWADZENIE

Wody atmosferyczne infiltrujące w podłoże skalne terenu zlewni w miejscach zwanych obszarami zasilania mineralizują się w zależności od czasu i długości drogi filtracji, oraz rodzaju skał, nabywając cech typowych dla wód podziemnych. Cechy te które między innymi mogą być wyrażane przez własności i skład chemiczny wody zmieniają się nie tylko w czasie ale także w przestrzeni, a ich uśrednione wartości są wyrazem charakterystycznego typu hydrochemicznego zależnego od rodzaju wodonośca.

Zróźnicowanie wybranych własności chemicznych wód, ekstremalnych stężeń oraz zmienności głównych jonów składu chemicznego wód podziemnych występujących w skałach okruchowych, porowych i szczelinowych wieku czwartorzędowego, trzeciorzędowego-paleogeneńskiego i kredowego w obrębie Zachodnich Karpat zewnętrznych województwa małopolskiego jest właśnie celem niniejszego opracowania. Charakteryzowanymi własnościami chemicznymi są odczyn pH wody, sucha pozostałość mineralna i twardość ogólna natomiast skład chemiczny obejmuje jony  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ . Zakresem badań objęte są podziemne wody słodkie występujące w południowej, karpackiej części województwa małopolskiego.

## METODYKA BADAŃ

Analizy chemiczne wykorzystywane w opracowaniu pochodzą z Banku Danych Hydrogeologicznych „Hydro” Państwowego Instytutu Geologicznego w Krakowie i Warszawie. Udostępnione one zostały za zgodą Dyrekcji obydwu jednostek. Zostały one uporządkowane i sprawdzone pod względem wiarygodności oraz poddane podstawowej obróbce statystycznej przy wykorzystaniu programu komputerowego Excel 2003 w wyniku czego ustalono wartość średnią, maksymalną i minimalną, odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności w procentach, będący ilorazem odchylenia standardowego i wartości średniej pomnożonej przez 100. Wartości współczynnika zmienności zostały sklasyfikowane wynikiem czego ustalono, że wartość współczynnika zmienności równa 0 wskazuje na brak zmienności, 0–33% małą zmienność, 33–66% średnią zmienność, 66–100% dużą zmienność i powyżej 100% bardzo dużą zmienność [Satora 2008].

## CHARAKTERYSTYKA TERENU

Badany teren obejmujący południową część województwa małopolskiego znajduje się w zachodniej części fliszowych Karpat zewnętrznych mających pod względem tektonicznym budowę płaszczowinową. Osadowe warstwy skalne wchodzące w skład tej części Karpat pod względem stratygraficznym związane są z okresami kredy górnej, paleogenu-trzeciorzędu oraz czwartorzędu. Osady czwartorzędowe tworzą na omawianym obszarze nadkład wypełniający doliny rzeczne (aluwialny-holocen), natomiast na wyniosłościach terenu pokrywają podłoże gliniaste eluwia. Litologia skał fliszowych tworzących podłoże ściśle związana jest z rodzajem płaszczowiny oraz różnego rodzaju warstwami, których nazwy pochodzą od nazw miejscowości w których występują.

**Kreda fliszowa Karpat zewnętrznych.** W obrębie jednostki magurskiej występują górnokredowe pstry łupki i margle (cenoman-senon) oraz warstwy ropienieckie (senon). Pstry łupki i margle są to margle czerwone, zielone i plamiste. W górnej ich partii występują wkładki średnioziarnistych i średnioławicowych piaskowców wapienistych.

Na warstwy ropienieckie występujące w rejonie Suchej, Stróży i Rabki składają się piaskowce twarde, drobnoziarniste, wapieniste, mikowe, łupiące się skorupowo a przeławiczone łupkami ilastymi lub marglistymi, szarymi, szarozielonymi czasami pstry. W dolnej części warstw występują gruboławicowe, mikowe, częściowo zlepieńcowate piaskowce ze Szczawiny w innych miejscach piaskowce z Krzyżowej. Na Orawie warstwy ropienieckie wykształcone są w facji piaskowców muskowitowych – gruboławicowych i gruboziarnistych. W skład formacji ropienieckiej wchodzi również warstwy biotytowe (rejon Rabki). Wykształcone są jako piaskowce średnioławicowe ze znaczną zawarto-

ścią biotyту, przelawicane łupkami z wkładkami piaskowców cienkoławicowych, mikowych, czasami zlepieńców.

W obrębie jednostki śląskiej występują dolno kredowe (walańzyn i hoteryw) łupki cieszyńskie, warstwy grodziskie (hoteryw i apt), łupki wierzowskie (barem, apt) i warstwy lgockie (alb, cenoman) oraz górnokredowe radiolaryty i pstre łupki, warstwy godulskie (turon, senon) i warstwy istebniańskie (senon, paleocen). Łupki cieszyńskie to ciemnoszare, margliste łupki i cienkoławicowe, drobnoziarniste piaskowce z wtrąceniami wapieni detrytycznych i syderytów.

Warstwy grodziskie to szaroniebieskawe margle i łupki margliste przekładane rzadko cienkimi ławicami drobnoziarnistych piaskowców lub gruboziarniste piaskowce (w części wschodniej) i zlepieńce z egzotykami. Łupki wierzowskie są to czarne, liściaste łupki ilaste i krzemionkowe z konkrecjami sferosyderytów. Warstwy lgockie to naprzemianległe piaskowce cienkoławicowe, wstęgowane i często krzemionkowe przedzielone ciemnymi łupkami. Radiolaryty to ciemne łupki z konkrecjami manganowymi i licznymi wkładkami radiolarytów. Natomiast pstre łupki to czerwone, zielone i pstre łupki pelityczne z bardzo rzadkimi wkładkami cienkoławicowych piaskowców glaukonitowych. Warstwy godulskie charakteryzują się przewagą piaskowców glaukonitowych, często gruboławicowych z wkładkami łupków najczęściej zielonych, niekiedy gruboławicowych zlepieńców. W niektórych miejscach zastępują je pstre łupki. Warstwy istebniańskie złożone są z gruboławicowych piaskowców jasnoszarych, arkozowych, gruboziarnistych z licznymi wtrąceniami zlepieńców. Występują w nich kompleksy szaroczarnych, szarozielonych miejscami pstrych łupków ilastych i ciemnych mułowców.

W jednostce podśląskiej występują dolnokredowe łupki cieszyńskie (walańzyn, hoteryw), warstwy grodziskie i łupki wierzowskie, natomiast w jednostce przedmagurskiej warstwy biotytowe [Golonka 1981].

**Paleogen Karpat zewnętrznych.** Utwory paleogeńskie, fliszowe, podobnie jak wyżej opisane kredowe występują na dużych powierzchniach w prawie wszystkich jednostkach tektonicznych Karpat zewnętrznych takich jak: jednostka magurska i śląska, występując natomiast w postaci płatów w jednostce przedmagurskiej i podśląskiej.

W jednostce magurskiej występują warstwy koluszkowskie i szczawnickie (paleocen, eocen), pstre łupki, warstwy beloweskie (eocen), warstwy hieroglifowe, warstwy łąckie, warstwy podmagurskie, piaskowce magurskie i warstwy nadmagurskie. Warstwy koluszkowskie i szczawnickie występują w rejonie Ludźmierza i są to gruboławicowe piaskowce zlepieńcowate a także gruboławicowe piaskowce typu magurskiego. Pstre łupki to czerwone i zielone łupki ilaste, czasami czerwone mułowce, podrzędnie przewarstwione wkładkami cienkoławicowych piaskowców hieroglifowych. Warstwy beloweskie składają się z piaskowców cienkoławicowych, drobnoziarnistych, niebieskawoszarych, wapienistych, muskowitzowych z licznymi hieroglifami z wkładkami szarozielonych,

niekiedy pstrych łupków marglistych. Warstwy hieroglifowe to w przewodzie piaskowce cienkoławicowe, twarde, wapnisto-krzemionkowe, rozpadające się na kostki i wielościąny, z hieroglifami, przeławiczone łupkami szarozielonymi lub zielonymi, ilastymi lub mułowcowymi. Niekiedy spotyka się wkładki margli typu łąckiego. Warstwy łąckie to przeważnie twarde, ciemnoszare margle, często krzemionkowe przedzielone średnioławicowymi piaskowcami glaukonitowymi. Warstwy podmagurskie to w przewodzie łupki margliste i margle szare, niebieskawe i zielone, łupiące się sierpowato. Z rzadka występują tu szare łupki. Wśród margli i łupków tkwią ławice piaskowców średnioławicowych, rzadziej grubo- i średnioławicowych, glaukonitowych. Piaskowce magurskie wykształcone są jako gruboławicowe, mikowe, drobnoziarniste i wapniste. Miejscami występują piaskowce zlepieńcowate. Przedzielające je podrzędnie łupki są ilaste lub margliste o przełamie muszlowym. Lokalnie występują kompleksy łupków i cienkoławicowych piaskowców. Miąższość ich osiąga 1300–2200 m. Warstwy nadmagurskie to przeważnie łupki margliste i ilaste zawierające ławice piaskowców średnioławicowych, glaukonitowych, czasami występują kilkucentymetrowe wkładki rogowców.

W jednostce śląskiej występują podobne warstwy jak w magurskiej czyli łupki pstre (eocen), warstwy hieroglifowe (eocen) oraz warstwy menilitowe i krośnieńskie (oligocen).

Warstwy menilitowe w spągu to margle globigerynowe, bitumiczne łupki barwy czekoladowo-brunatnej lub czarnej zawierające w swej niższej części brunatne rogowce. Miąższość ich dochodzi do 100 m.

Warstwy krośnieńskie to szare piaskowce w przewodzie drobnoziarniste, muskowitzowe i łupki margliste. Piaskowce gruboławicowe spotyka się głównie w dolnej części. Miąższość tych warstw dochodzi do 1000 m [Kulka i in. 1991].

Na badanym terenie występują trzy główne piętra wodonośne związane z okresami czwartorzędowym, paleogeńskim i kredy górnej.

**Piętro wodonośne czwartorzędu** występuje w klastycznych skałach wypełniających doliny rzeczne na które składają się piaski, żwiry z otoczkami niekiedy mniej lub więcej zaglinione. W warstwach tych występują porowe wody wstępne lub gruntowe. Studnie ujmujące te wody o głębokości 5-53 m, charakteryzują się wydajnościami eksploatacyjnymi od 0,1 do 130,1 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, najczęściej 10-20 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> i jednostkowymi w zakresie 0,0095–180,0 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>, najczęściej wynosząc (26,2%) 2–4 m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>. Miąższość ujętych warstw wodonośnych wynosiła od 0,7 do 68,2 m (średnio 7,7 m), najczęściej (42,4%) 5–10 m. Zwierciadło nawiercone wód podziemnych zalegało na głębokości 0,5-36,8 m (najczęściej poniżej 5,0 m), natomiast ustabilizowane na głębokości od 0,0 do 25,6 m (najczęściej poniżej 5,0 m). Współczynnik filtracji ujętych warstw wodonośnych wynosi od 0,00002 do 46,8 m·h<sup>-1</sup>.

**Piętro wodonośne paleogenu** związane jest z fliszowymi piaskowcowo-łupkowymi warstwami Karpat zewnętrznych. W warstwach tych występują

szczelinowo-porowe wody wglębne, najczęściej (81,8% ogółu) naporowe, subartezyjskie. Studnie ujmujące te wody charakteryzują się wydajnościami eksploatacyjnymi do  $24,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , najczęściej  $1\text{--}3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  i jednostkowymi do  $33,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , najczęściej  $0,1\text{--}0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Miąższość ujętych warstw wodonośnych dochodzi do 79,0 m, najczęściej 10–20 m. Zwierciadło nawiercone wód podziemnych zalega na głębokości do 90,0 m, najczęściej 20–30 m. Współczynnik filtracji ujętych warstw wodonośnych ma wielkość do  $2,12 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ , najczęściej  $0,04\text{--}0,4 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ .

**Piętro wodonośne kredy górnej** występuje w piaskowcowo-łupkowych warstwach fliszowych Karpat zewnętrznych zawierających szczelinowo-porowe wody wglębne, najczęściej (84,4% ogółu) naporowe, subartezyjskie. Studnie ujmujące te wody charakteryzują wydajności eksploatacyjne do  $26,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , najczęściej  $1\text{--}3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  i jednostkowe do  $25,9 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , najczęściej  $0,1\text{--}0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ . Miąższość ujętych warstw wodonośnych zawiera się w przedziale 0,9–76,5 m, najczęściej 10–20 m. Zwierciadło wód podziemnych występuje na głębokości 1,5–59,8 m, najczęściej 10–20 m. Współczynnik filtracji ujętych warstw wodonośnych kształtuje się w wysokości do  $7,59 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$ , najczęściej  $0,04\text{--}0,4 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$  [Satora 2008].

Główne zbiorniki wód podziemnych występujące w utworach czwartorzędowych oznaczono numerami 433, 434, 435, 437, 440, 442, 443, 444, 446, 449, 450, 453 [Turzański 2003] Zlokalizowane są one w holocenijskich utworach piaszczystych oraz piaszczysto-żwirowych lokalnie zaglinionych. Są one związane z dolinami rzecznyymi i kopalnym systemem dolin. Zbiorniki związane z dolinami rzecznyymi są bardzo wąskie o miąższości osadów wodonośnych najczęściej 3–6 m, sporadycznie 10–12 m. Ze względu na występujący w tym obszarze deficyt wody podziemnej, wszystkie zbiorniki z wyjątkiem numeru 440 wyznaczono według kryteriów indywidualnych. Najzasobniejszym zbiornikiem wód czwartorzędowych w którym wydajność pojedynczych studni może dochodzić do  $70 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  jest zbiornik 440 w obrębie Kotliny Nowotarskiej. Większość zbiorników czwartorzędowych nie ma izolującej pokrywy w stropie warstwy wodonośnej, co powodować może przenikanie zanieczyszczeń powierzchniowych.

W obrębie Karpat fliszowych wydzielono zbiorniki trzeciorzędowe (paleogeneńsko)-kredowe (436, 438, 439, 445, 447) zawierające fliszowe spękane gruboławicowe piaskowce oraz łupki warstw dolnoługockich, istebniańskich i ciężkowickich [Kleczkowski 1990]. Wody podziemne zalegające w tych warstwach są typu szczelinowego lub szczelinowo-porowego o zwierciadłach najczęściej naporowych zalegających na głębokości 5–20 m. Zasięg strefy wodonośnych spękań w tych utworach sięga do głębokości 70–80 m, sporadycznie dochodzi do 100–200 m [Chowaniec i in. 1983; Chowaniec i in. 1985]. Zbiorniki te są silnie narażone na dopływ zanieczyszczeń powierzchniowych.

## WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Wyniki analiz wykorzystane w opracowaniu pochodziły z 1090 studni wierconych ujmujących wody czwartorzędowe (678 ujmowało wody gruntowe o zwierciadle swobodnym, 407 wody wgłębne o zwierciadle naporowym subartezyjskim i 5 wody wgłębne o zwierciadle artezyjskim), 245 studni wierconych ujmujących fliszowe wody paleogeńskie (36 ujmowało wody o zwierciadle swobodnym, 180 wody wgłębne o zwierciadle naporowym subartezyjskim i 29 wody wgłębne o zwierciadle artezyjskim) i 117 wierconych, studni kredowych (35 ujmowało wody o zwierciadle swobodnym, 70 wody wgłębne o zwierciadle naporowym subartezyjskim i 12 o zwierciadle artezyjskim). Uśrednione i ekstremalne wielkości stężeń podstawowych parametrów chemicznych wód podziemnych pochodzących z warstw czwartorzędowych, paleogeńskich i kredowych zestawiono w tabeli. Poszczególne parametry chemiczne związane były z oznaczeniami suchej pozostałości, twardości ogólnej, odczynu pH wody oraz jonów wodorowęglanowych, siarczanowych, chlorkowych, azotynowych, azotanowych, fosforanowych, wapnia, magnezu, sodu, potasu, żelaza i manganu. Sucha pozostałość w badanych wodach wahała się od 78,0 mg·dm<sup>-3</sup> w wodach czwartorzędowych do 1830,0 mg·dm<sup>-3</sup> w wodach kredy górnej. Najwyższa średnia jej wartość 443,0 mg·dm<sup>-3</sup> (wody normalnie słodkie) była też w wodach kredowych, a najniższa 356,3 mg·dm<sup>-3</sup> w wodach paleogeńskich.

Badane wody pod względem mineralizacji są od ultrasłodkich (w utworach czwartorzędowych) poprzez bardzo i normalnie słodkie oraz słodkawe (akratopegi) we wszystkich okresach geologicznych, do sporadycznie słabo zmineralizowanych (pow. 1000 mg·dm<sup>-3</sup>) w utworach kredy górnej.

Twardość ogólna badanych wód jest zróżnicowana i kształtuje się w zakresie od 16,0 i 17,0 mg·dm<sup>-3</sup> (odpowiednio w kredzie i czwartorzędzie-wody bardzo miękkie) do 1287,0 i 1325,0 mg·dm<sup>-3</sup> (wody bardzo twarde) odpowiednio w paleogenie i czwartorzędzie. O najniższej twardości są wody kredy górnej (średnia twardość 238,0 mg·dm<sup>-3</sup>) a o najwyższej (średnia twardość 340,3 mg·dm<sup>-3</sup>) wody czwartorzędowe. Odczyn pH wód zróżnicowany jest w zakresie od pH 4,5 (czwartorzęd) do 9,9 (też czwartorzęd). Średnia wartość odczynu pH we wszystkich wodach jest prawie obojętna (bardzo słabo zasadowa) pH 7,1–7,4.

Najbardziej kwaśne i najbardziej zasadowe są wody czwartorzędowe.

Stężenia wodorowęglanów waha się w zakresie od 18,3 (w czwartorzędzie) do 919,3 mg·dm<sup>-3</sup> (w paleogenie). Średnio najmniej wodorowęglanów (ok. 279,0 mg·dm<sup>-3</sup>) jest w wodach czwartorzędowych. Stężenia siarczanów waha się od 1,6 (w wodach czwartorzędowych i paleogeńskich) do 470,0 mg·dm<sup>-3</sup> w wodach czwartorzędowych (tab. 1). Najwyższe średnie stężenie SO<sub>4</sub> wynoszące 96,6 mg·dm<sup>-3</sup> występuje w wodach czwartorzędowych, a najniższe 38,2 mg·dm<sup>-3</sup> w wodach paleogeńskich. Jonów Cl najwięcej (553,0 mg·dm<sup>-3</sup>) jest w wodach czwartorzędowych a najmniej (0,16 mg·dm<sup>-3</sup>) w wodach kredy górnej.

**Tabela 1.** Wielkość i stężenia charakterystycznych parametrów chemicznych wód podziemnych różnego wieku  
**Table 1.** The quantity and concentrations of characteristic chemical parameters of underground waters of different age

Lp.	Wskaźnik chemiczny		Sucha pozost.	Tward. ogólna	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub>	Ca	Mg	Na	K	Fe	Mn
	Odczyn pH	Parametr statystyczny														
Wody z warstw czwartorzędowych <i>Waters of Quaternary layers</i>																
1.	Maksimum	9,9	979,0	1325,0	707,6	470,0	553,2	9,9	56,0	4,5	251,5	243,2	295,0	25,0	98,0	33,0
2.	Srednia	7,1	426,5	340,3	278,9	96,6	41,8	0,1	2,8	0,1	95,6	16,6	30,9	4,8	3,7	0,6
3.	Minimum	4,5	78,0	17,0	18,3	1,6	1,0	0,0	0,0	0,0	4,8	0,1	1,4	0,4	0,0	0,0
4.	Współczynnik.zmienności	6,3	44,3	53,0	44,6	78,2	107,0	816,3	179,3	223,1	49,5	101,1	153,3	96,6	190,1	261,1
Wody z warstw trzeciorzędowych-paleogenu <i>Waters of Tertiary-paleogene layers</i>																
5.	Maksimum	9,6	878,0	1287,0	919,3	240,4	469,0	7,0	40,5	0,25	208,8	36,6	260,0	10,1	89,0	8,0
6.	Srednia	7,4	356,3	297,1	372,5	38,2	25,8	0,08	1,6	0,07	70,2	17,8	51,5	4,9	1,3	0,3
7.	Minimum	5,8	233,0	31,5	170,8	1,6	2,3	0,001	0,004	0,01	10,1	6,8	5,1	1,2	0,01	0,0
8.	Współczynnik.zmienności	6,5	48,8	54,3	48,1	92,9	180,1	831,8	238,9	122,7	47,2	46,4	129,3	54,8	602,7	378,9
Wody z warstw kredy-górnej <i>Waters of Upper Cretaceous layers</i>																
9.	Maksimum	8,4	1262,0	620,0	901,2	230,0	127,8	7,0	3,8	1,6	161,8	42,4	190,0	20,0	89,0	1,5
10.	Srednia	7,3	443,3	238,0	400,6	50,2	19,7	0,15	0,6	0,4	86,4	16,9	41,7	4,3	2,4	0,2
11.	Minimum	6,0	223,0	16,0	219,6	3,7	0,16	0,004	0,01	0,05	32,1	1,4	3,6	1,0	0,02	0,02
12.	Współczynnik.zmienności	6,3	68,4	42,1	43,1	91,2	319,2	578,1	149,4	124,0	38,1	58,1	132,8	123,1	441,8	162,1

Średnie stężenie Cl jest najwyższe ( $41,8 \text{ mg dm}^{-3}$ ) w wodach czwartorzędowych a najniższe ( $19,7 \text{ mg dm}^{-3}$ ) w wodach kredy. Stężenia związków azotowych ( $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}_3$ ) są też najwyższe w wodach czwartorzędowych, wskazując na ich bakteriologiczne zanieczyszczenie. Jony Ca występują w wodach w zakresie 4,8 do  $251,5 \text{ mg dm}^{-3}$ . Obydwa ekstrema związane są z wodami czwartorzędowymi. W wodach tych występuje też najwyższe średnie stężenie ( $95,6 \text{ mg dm}^{-3}$ ) tego jonu. Jony Mg zarówno najwyższe stężenia ( $243,2 \text{ mg dm}^{-3}$ ) jak i najniższe ( $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$ ) uzyskują w wodach czwartorzędowych. Średnia wartość stężenia Mg we wszystkich wodach jest do siebie zbliżona ( $16,6\text{--}17,8 \text{ mg dm}^{-3}$ ). Najwyższe i najniższe stężenia Na i K (odpowiednio  $295,0$  i  $25,0 \text{ mg dm}^{-3}$  oraz  $1,4$  i  $0,4 \text{ mg dm}^{-3}$ ) występują w wodach czwartorzędowych. Średnie stężenia tych jonów są najwyższe (odpowiednio  $51,5$  i  $4,9 \text{ mg dm}^{-3}$ ) w wodach paleogeńskich a najniższe Na ( $30,9 \text{ mg dm}^{-3}$ ) w wodach czwartorzędowych a K ( $4,3 \text{ mg dm}^{-3}$ ) w wodach kredy. Jonów Fe i Mn najwięcej (odpowiednio  $98,0$  i  $33,0 \text{ mg dm}^{-3}$ ) jest w wodach czwartorzędowych, w których też stężenia tych jonów jako wartości średnie przeważają (odpowiednio  $3,7$  i  $0,6 \text{ mg dm}^{-3}$ ). Średnie wartości stężeń jonów Fe i Mn we wszystkich badanych wodach występują jako wartości ponad normatywne dla wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi i pod tym względem muszą być uzdatniane.

Procentowy równoważnikowy udział stężeń poszczególnych jonów w badanych wodach jest bardzo zróżnicowany. Jony Ca mają udział  $47,2\text{--}70,4\%$ , Mg  $17,5\text{--}19,7\%$ , Na  $10,0\text{--}30,2\%$  K  $1,2\text{--}1,7\%$   $\text{HCO}_3$   $66,0\text{--}79,6\%$ ,  $\text{SO}_4$   $10,4\text{--}22,1\%$  a Cl  $7,1\text{--}11,6\%$  mval. Udział tych stężeń rzutuje zasadniczo na typ hydrochemiczny wody który wskazuje że wody czwartorzędowe są Ca- $\text{HCO}_3$ - $\text{SO}_4$ , wody paleogeńskie  $\text{HCO}_3$ -Ca-Mg, a wody kredowe  $\text{HCO}_3$ -Ca.

Wielkość statystycznego współczynnika zmienności badanych parametrów chemicznych wskazuje na to, że odczyn pH wód pod tym względem kwalifikowany jest jako mało zmienny, sucha pozostałość, twardość ogólna,  $\text{HCO}_3$ , Ca i Mg (za wyjątkiem wód czwartorzędowych), K (za wyjątkiem wód czwartorzędowych i kredy) jako średnio zmiennie, Cl,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{PO}_4$  i Mn (tylko w wodach czwartorzędowych), Na i K (tylko w wodach kredy), Fe oraz Mn jako o bardzo dużej zmienności (współczynnik zmienności  $> 100$ ).

## PODSUMOWANIE

Badaniami przedstawionymi w opracowaniu objęto wody podziemne występujące w utworach czwartorzędowych, trzeciorzędowych-paleogeńskich oraz kredowych. Wody czwartorzędowe mają charakter wód gruntowych i wgłębnych najczęściej o swobodnym zwierciadle wody. Są to najczęściej wody porowe występujące w osadach aluwialnych, holocenijskich zbudowanych z piasków, żwirów i otoczków miejscami zaglinionych. Wody trzeciorzędowe-paleogeńskie oraz kredowe są wodami najczęściej wgłębными o subartezyjskim lub arte-

zyjskim zwierciadle wody, najczęściej mające charakter wód szczelinowych występujących w utworach fliszowych czyli pochodzenia morskiego składających się z naprzemianległych warstw piaskowców i łupków. Pod względem mineralizacji badane wody są najczęściej normalnie słodkie, słabo zasadowe i średnio twarde. Zawierają one najczęściej podwyższone stężenia jonów Fe i Mn, niekiedy też jonów  $\text{SO}_4$ , Cl oraz Na. Największą zmiennością w składzie chemicznym wód charakteryzują się jony Cl,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{PO}_4$ , Na, Fe i Mn, niekiedy też jony K (wody czwartorzędowe), a z pośród badanych wód szczególnie wody czwartorzędowe. Podyktowane jest to największą możliwością zanieczyszczenia tych wód z powierzchni terenu, ponieważ wody te stanowią pierwszy, najpłytszy horyzont wodonośny.

Pod względem hydrochemicznym badane wody czwartorzędowe są Ca- $\text{HCO}_3$ - $\text{SO}_4$ , wody paleogeńskie  $\text{HCO}_3$ -Ca-Mg, a wody kredowe  $\text{HCO}_3$ -Ca.

#### BIBLIOGRAFIA

- Chowaniec J., Oszczytko N., Witek K. *Hydrogeologiczne cechy warstw krośnieńskich centralnej depresji karpackiej*. Kwart. Geol. 27, 4, 1983, s. 797–810.
- Chowaniec J., Gierat-Nawrocka D., Witek K. *Pierwszy użytkowy poziom wodonośny na obszarze polskich Karpat fliszowych [w:] Aktualne problemy hydrogeologii*. AGH, Kraków, 1985, 59–65.
- Golonka J. *Objaśnienia do mapy geologicznej Polski 1:200 000*. Ark. Bielsko-Biała. Wyd. Geol. Warszawa 1981.
- Kleczkowski A.S. 1990. *Objaśnienia do mapy obszarów głównych zbiorników wód podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony (1:500 000)*. Inst. Hydrogeol. i Geol. Inż. AGH, Kraków.
- Kulka A., Rączkowski W., Żytko K., Paul Z. *Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski 1:50 000*. Ark. Szczawnica-Krościenko. Wyd. Geol. Warszawa 1991.
- Satora S. *Wpływ środowiska geologicznego na konstrukcje studni wierconych i reżim hydrogeologiczny ujętych wód podziemnych*. Zeszyty Naukowe UR w Krakowie Seria 447, zesz. 324, 2008.
- Turzański K.P. (red.) *Raport o stanie środowiska w województwie małopolskim*. WIOŚ Kraków. 2003.

Dr hab. inż. Stefan Satora  
Katedra Inżynierii Sanitarnej i Gospodarki Wodnej  
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie  
Al. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków  
012-632-57-88 rmsatora@cyf-kr.edu.pl

Recenzent: Prof. dr hab. Stanisław Czaban