

Aleksandra Lewkiewicz-Małysa*, Bogumiła Winid*

INTERPRETACJA ZMIAN WSKAŹNIKÓW HYDROCHEMICZNYCH NA PRZYKŁADZIE WYBRANYCH WÓD CHLORKOWYCH**

1. WPROWADZENIE

Poszczególne jony występują w wodzie w określonych ilościach, a ich wzajemne proporcje odzwierciedlają warunki panujące w środowisku jej występowania. Wskaźniki hydrochemiczne mogą być wynikiem jednego procesu hydrochemicznego lub kilku czynników. Reakcje zachodzące na drodze przepływu w warunkach skomplikowanej budowy geologicznej nie zawsze są w pełni wyjaśnione, co wpływa na ostrożność wnioskowania, które może jedynie wskazywać na prawdopodobieństwo zachodzenia określonych procesów. Relacje między jonami wykorzystywane są przy analizie porównawczej i klasyfikacjach wód podziemnych zarówno zwykłych, jak i mineralnych oraz solanek.

Przedmiotem badań były zmiany wskaźników hydrochemicznych zachodzące w różnych przedziałach czasowych (od kilku do dziesięciu lat). Podstawą były analizy chemiczne wód chlorkowych średnio- i wysokozmineralizowanych obszaru antykliny iwoniczkiej. Wartości wskaźników hydrochemicznych były analizowane metodą statystyczną, a zależności między nimi były weryfikowane graficznie (badano rozmieszczenie punktów w układzie współrzędnych).

2. WARUNKI GEOLOGICZNE I CHARAKTERYSTYKA WÓD

Badane wody mineralne występują na obszarze Beskidu Środkowego. Geologicznie obszar ten stanowi antyklinę Iwonicza Zdroju – jednej w ważniejszych struktur, tzw. synklinorium karpackiego, znajdującego się w obrębie jednostki śląskiej. Antyklinę budują twory fliszowe paleogenu i kredy górnej. Wyższa część paleocenu i niższa eocenu to naprzemianległe poziomy łupków pstrych i piaskowców ciężkowickich, występujące w róż-

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca wykonana w ramach badań własnych realizowanych w 2006 r.

nej ilości i miąższości. W obszarze występowania omawianych wód stwierdzono cztery poziomy piaskowców i cztery poziomy łupków [9]. Skomplikowana budowa geologiczna oraz obecność licznych dyslokacji ma wpływ na współwystępowanie wód zwykłych i mineralnych. Wśród wód leczniczych zasadnicze znaczenie mają wody z II i III piaskowca ciężkowickiego. Wody nisko- i średnizmineralizowane są typu $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ i $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$. Wody wysoko zmineralizowane są typu $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ i $\text{Cl-HCO}_3\text{-Ca}$. Są to wody kwasowęglowe i szczawy, a o ich leczniczym charakterze decydują składniki swoiste takie, jak: jod, brom, fluor i kwas metaborowy. Charakterystykę analizowanych wód przedstawiono w tabeli 1. Na podstawie analiz chemicznych wykonywanych w ciągu ostatnich dziesięciu lat policzono proporcje między jonami i porównywano ich wzajemne zależności oraz zmienność w badanym przedziale czasowym. W tabeli 1 zamieszczono wartości wskaźników obliczone na podstawie ostatnich analiz [3, 4]. Z wszystkich przeanalizowanych wód przedstawiono tylko te, dla których można zaobserwować określone tendencje zmian (rys. 1 i 2).

Tabela 1
Wartości wskaźników hydrochemicznych badanych wód

Nazwa ujęcia	Typ wody	Mineral. mg/dm ³	CO ₂ mg/dm ³	Wartości wskaźników hydrochemicznych			
				$\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$	$\frac{r\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{r\text{Cl}^-}$	$\frac{r\text{HCO}_3^-}{r\text{Cl}^-}$	$\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$
RZ6	0,35% Cl-HCO ₃ -Na I, HBO ₂ kwasowęglowa	3543	250	1,4	0,06	0,64	315,8
Basenowe	0,72% Cl-HCO ₃ -Na, kwasowęglowa	7234	990	1,14	0,02	0,27	309,58
RZ2	0,81% HCO ₃ -Cl-Na I, HBO ₂ , kwasowęglowa	8095	120	2,24	0,04	1,35	422,82
Kludia	0,81% Cl-HCO ₃ -Na Br, I, HBO ₂	8123	1332	1,15	0,01	0,26	267,94
Zofia 6	1,2% Cl-HCO ₃ -Na Br, I, HBO ₂ kwasowęglowa	11957	848	1,23	0,01	0,29	263,47
Klimkówka 27	1,28% HCO ₃ -Cl-Na Br, I, HBO ₂ kwasowęglowa	12796	850	2,36	0,03	1,4	235,51
Lubatówka 14	1,88% Cl-HCO ₃ -Na F, Br, I, HBO ₂ termalna	19471	200	1,24	0,01	0,27	275,9
Woda morska*	3,5% Cl-Na	35800	–	0,86	10,34	0,007	290,88

* Według [2]

3. WSKAŹNIKI HYDROCHEMICZNE I ICH ZMIENNOŚĆ W BADANYCH WODACH

Niektóre wskaźniki chemiczne świadczą o warunkach panujących w środowiskach obecności wody, np. wskazują na strefę aktywnej wymiany, czyli dopływ wód infiltracyjnych, czy też strefę izolowanych struktur geologicznych, gdzie zachodzą procesy diagenety.

W strefach związanych z naturalnym obiegiem wody nośnikiem jonów są węglany, których koncentracja wzrasta podczas drogi przepływu wraz z procesem rozpuszczania CaCO_3 . Zawartość HCO_3^- wzrasta do momentu nasycenia CaCO_3 , ale jednocześnie wzrasta także zawartość Cl^- . W pewnym momencie drogi przepływu koncentracja chlorków będzie dalej rosła przy stałej wartości HCO_3^- . Dlatego wskaźnik $\frac{r\text{HCO}_3^-}{r\text{Cl}^-}$ może być miernikiem długości drogi przepływu od strefy zasilania.

O dopływie ze strefy aktywnej wymiany wody świadczy też wartość wskaźnika $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$.

Wskaźnik ten świadczy o kierunku procesu wymiany jonowej. W grupie o wartościach $> 1,0$ zachodzi proces wymiany jonowej Ca^{2+} na Na^+ . Proces ten i wartości wskaźnika są charakterystyczne dla strefy aktywnej wymiany wód. Wartości wskaźnika $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-} < 1$ mogą świadczyć o wymianie Na^+ na Ca^{2+} . Proces ten ma miejsce na przykład podczas przeobrażenia wód w zamkniętych, głębokich strukturach geologicznych. W wodach związanych ze złożami węglowodorów wartość wskaźnika $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$ wynosi $< 0,85$.

Parametrem oceny warunków utleniająco-redukcyjnych jest wskaźnik $\frac{r\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{r\text{Cl}^-}$,

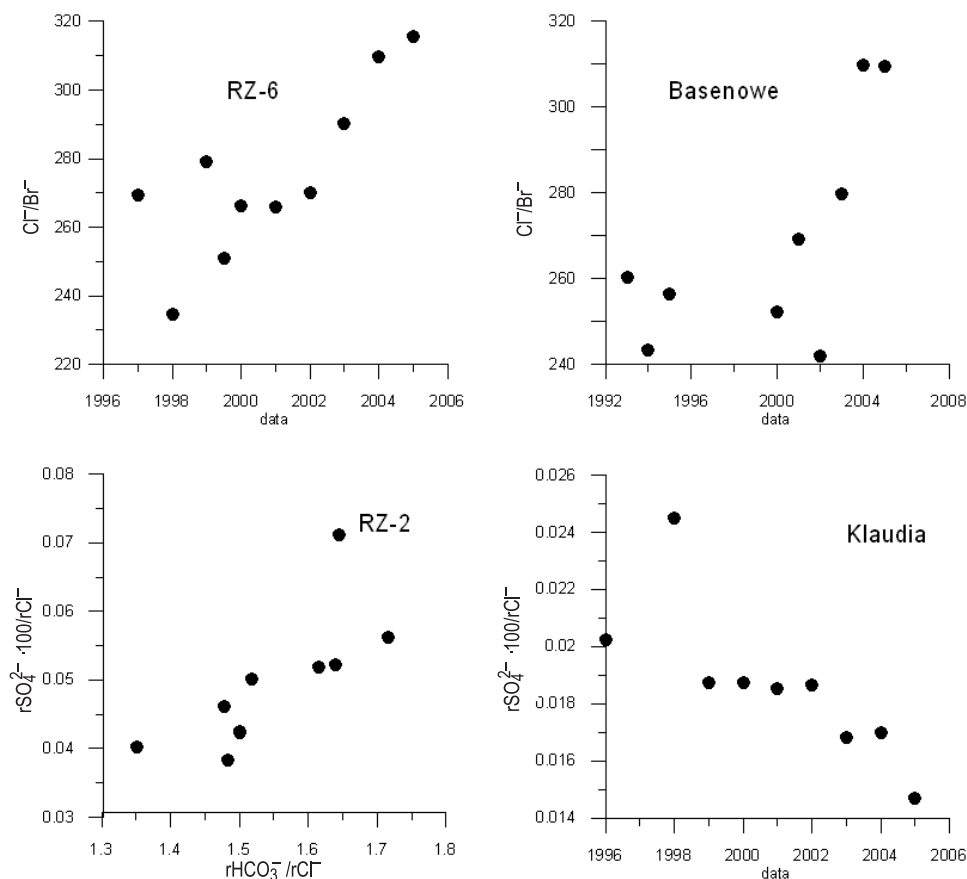
który może być również miernikiem stopnia przeobrażenia wód. Izolowane wody podziemne, przeważnie głębokie mają wartości omawianego wskaźnika < 1 . Dla wody morskiej wskaźnik wynosi 10,3, a wartości z przedziału 10÷500 są charakterystyczne dla płytkich wód podziemnych ze strefy aktywnej wymiany z wodami infiltracyjnymi [6].

Wskaźnikiem wykorzystywanym przy określaniu genezy wód jest wskaźnik wagowy $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$. Podczas odparowania wody morskiej brom z uwagi na wysoką rozpuszczalność nie tworzy własnych minerałów. W trakcie ewaporacji wody morskiej do momentu jej nasycenia względem NaCl zawartość bromu wzrasta. Średnia wartość wskaźnika $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$ dla wody morskiej wynosi 290. W sedymentacyjnych wodach macierzystych dla wytrącania się halitu wartość wskaźnika $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$ wynosi 304. Dla zwykłych wód podziemnych w warunkach polskich jest zwykle znacznie powyżej tej wielkości. Omawiany wskaźnik w wodach pochodzenia infiltracyjnego mineralizujących się na skutek rozpuszczania soli kamiennej

osiąga wartości 500÷3000 [8]. Solanki o wartości wskaźnika $\frac{Cl^-}{Br^-}$ do 400 określa się jako pierwotne, od 400 do 1000 jako wody mieszane, natomiast powyżej 1000 jako wody o wtórnym zasoleniu [5]. Obniżenie wartości wskaźnika wód złożowych w stosunku do wody morskiej świadczy, że wody były poddane odparowaniu kompaktacji i pozyskiwały brom z diagenety sedymentacyjnych osadów organicznych [1].

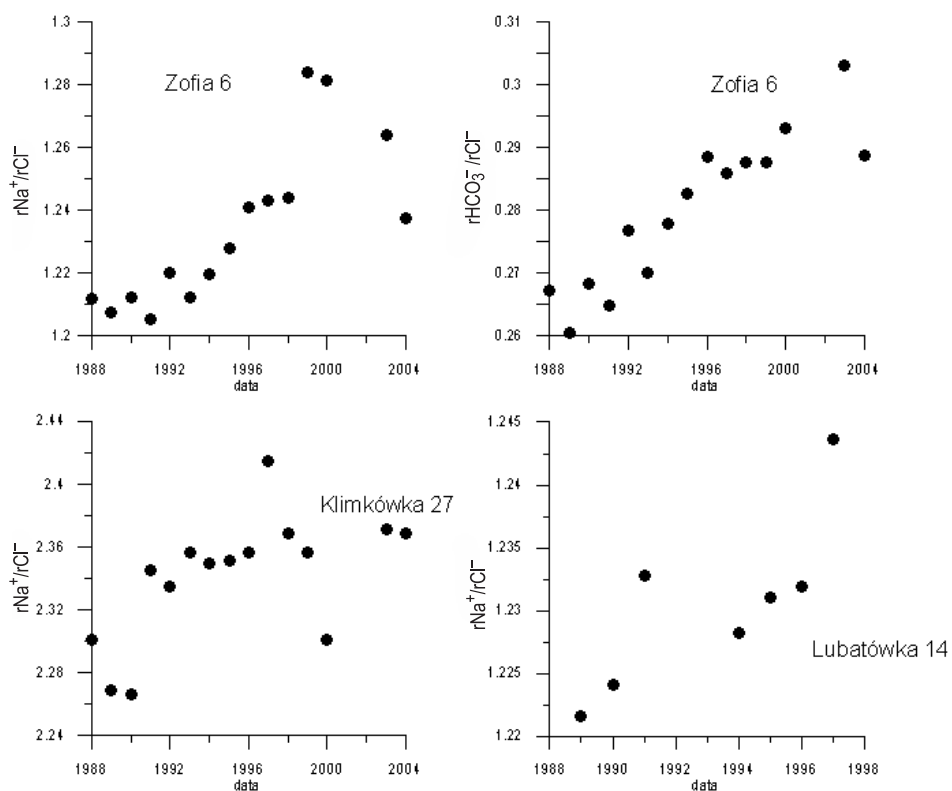
Wahania składu chemicznego badanych wód chlorkowych są w przeważającej większości nieregularne. Niemniej jednak można zauważyć pewne tendencje, które mogą być interpretowane jako efekt procesów modyfikujących w nieznaczny sposób skład wód.

Wprost proporcjonalna zależność między wskaźnikami $\frac{rHCO_3^-}{rCl^-}$ i $\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$ może być dowodem dopływu z aktywnej strefy wymiany wody [7]. Zależność taka jest obserwowana dla wody z ujęcia RZ-2 (rys. 1).



Rys. 1. Zmiany wartości wskaźników hydrochemicznych dla wód mineralnych Rymanowa Zdroju

Wzrost wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego dla wody ujęcia RZ-6 i Basenowe (rys. 1) można interpretować jako obniżanie się wpływu czynnika decydującego o bitumicznym charakterze wody. Obniżenie wartości wskaźnika $\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$ może wskazywać, na pewną stałość warunków redukcyjnych panujących w strefie przepływu wody co zaobserwowano dla wody ze źródła Klaudia (rys. 1). Wzrost wartości wskaźników $\frac{rNa^+}{rCl^-}$ i $\frac{rHCO_3^-}{rCl^-}$, który stwierdzono w wodach ujęć Zofia 6, Klimkówka 27 i Lubatówka 14 (rys. 2) może świadczyć o ciągłym zasilaniu wodami infiltracyjnymi.



Rys. 2. Zmiany wartości wskaźników hydrochemicznych dla wód mineralnych Iwonicza Zdroju

4. PODSUMOWANIE

Wartości wskaźników hydrochemicznych w wodach średnio- i wysokomineralizowanych antykliny Iwonicza wskazują na pochodzenie tych wód ze strefy aktywnej infiltracji.

Wartości wskaźników $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$ i $\frac{r\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{r\text{Cl}^-}$ świadczą o występowaniu złóż węglowodorów

na tym obszarze i co za tym idzie o możliwym składniku reliktowym w tych wodach. Zmiany wartości wskaźników obrazują dynamikę procesów zachodzących podczas przepływu i kształtujących chemizm wód. Większość zmian wskaźników hydrochemicznych w badanym przedziale czasowym ma charakter nieregularnych wahań. Dla kilku wód zaobserwowano pewne tendencje wzrostu wartości wskaźnika $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$ i $\frac{r\text{HCO}_3^-}{r\text{Cl}^-}$, które można tłumaczyć

nieustającym dopływem wód infiltracyjnych. Zmiany wartości wskaźników $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$ i $\frac{r\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{r\text{Cl}^-}$ można z kolei tłumaczyć zmianami wpływu obecności złóż bituminów, który

może zarówno maleć (wzrost wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego), jak i rosnąć (obniżanie wartości wskaźnika siarczanowości). Współwystępowanie wód zwykłych i wód o różnej mineralizacji pozostające w związku ze skomplikowaną budową geologiczną powoduje, że interpretacja zmian chemizmu na podstawie zmian wielkości wskaźników hydrochemicznych może budzić pewne wątpliwości.

LITERATURA

- [1] Edmunds W.M.: *Bromine Geochemistry of British Groundwaters*. Mineralogical Magazine, vol. 60, 1996, 275–284
- [2] Fontes J.Ch., Matray J.M.: *Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France I*. Brines associates with Triassic salts. Chemical Geology, 109, 1993, 149–175
- [3] Lewkiewicz-Małysa A., Roszczynialska K.: *Badania chemizmu wód mineralnych z obszaru należącego do uzdrowiska Iwonicz*. 2004 (praca niepublikowana)
- [4] Lewkiewicz-Małysa A., Roszczynialska K.: *Badania chemizmu wód mineralnych z obszaru należącego do uzdrowiska Rymanów*. 2005 (praca niepublikowana)
- [5] Matray J.-M., Fontes J.-C.: *Origin of the oil-field brines in the Paris basin*. Geology, vol. 18, 1990, 501–504
- [6] Pazdro Z., Kozerski B.: *Hydrogeologia ogólna*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne 1990
- [7] Sziszkin O.W.: *Geochimija morskich i okeaniczeskich ilowych wod*. Moskwa Izd. Nauka 1972
- [8] Vengosh A., Rosenthal E.: *Saline groundwater in Israel: its bearing on the water crisis in the country*. Journal of Hydrology, 156, 1994, 389–430
- [9] Wdowiarz S., Zubrzycki A., Fryszak-Wołkowska A.: *Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski w skali 1:50 000*. Ark. Rymanów. Warszawa, Państwowy Instytut Geologiczny 1991