

Jan Macuda*, Bogumiła Winid*

BADANIA JAKOŚCI WÓD PODZIEMNYCH W REJONIE CZARNEJ**

1. WSTĘP

Występowanie w rejonie Karpat złóż węglowodorów i związanych z nimi horyzontów wód złożowych oraz okalających powoduje, że rejon ten jest dość specyficzny pod względem warunków hydrogeologicznych. Występują tu zwykłe wody podziemne, wody o podwyższonej mineralizacji, mineralne wody lecznicze, wody swoiste uznane za lecznicze oraz solanki. Rejon kopalni Czarna, gdzie obecnie nie prowadzi się już eksploatacji ropy naftowej, był już w przeszłości obiektem zainteresowania jako rejon występowania wód o zróżnicowanej mineralizacji [3, 9]. Oprócz odwiertów, których wykonanie związane było z eksploatacją ropy naftowej, odwiercane są nowe ujęcia studzienne, których zadaniem jest eksploatacja wód. Skład chemiczny wód ujętych zarówno starymi, jak i nowo powstającymi odwiertami jest podstawą oceny jakości tych wód pod kątem możliwości ich gospodarczego wykorzystania.

2. BUDOWA GEOLOGICZNA REJONU KOPALNI ROPY NAFTOWEJ CZARNA

Złoże ropy naftowej Czarna znajduje się w Bieszczadach Niskich, w obrębie antykliny Bukowiny-Czarnej-Lipia, która jest jednym lokalnych wypiętrzeń Centralnego Synklinorium Karpat. Siodło antykliny zbudowane jest z warstw krośnieńskich dolnych. Synklina wypełniona jest warstwami krośnieńskimi górnymi [3]. Miąższość warstw krośnieńskich dolnych wynosi nawet ponad 1600 m, ale jest ona zmienna w różnych elementach syklinorium.

Warstwy krośnieńskie dolne (oligocen) – wykształcone są tu jako gruboławicowe piaskowce, drobno i średnioziarniste z dość dużą ilością ziarn miki. Wśród ławic piaskowców,

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca wykonana w ramach badań statutowych

które osiągają nawet 1,5 m miąższości, występują cienkie przewarstwienia łupków szarych, wapnistych, często zapiaszczonych.

W warstwach krośnieńskich górnych (dolny miocen) można wyróżnić dwa kompleksy:

- 1) dolny zbudowany z gruboławicowych piaskowców z Ostrego, nad którymi występują osady piaskowcowo-łupkowe;
- 2) górny zbudowany z utworów ilastych.

Na zerodowanych i zwietrzałych utworach fliszowych zalegają czwartorzędowe rumosze, często zaglinione. Miąższość ich jest zmienna i wynosi przeważnie od 0 do 2 m.

Złoże ropy naftowej Czarna zostało podzielone na trzy odrębne jednostki tektoniczne, co jest wynikiem skomplikowanej budowy geologicznej (obecnością asymetrycznej antykliny Czarnej o pofałdowanej osi, a także występowaniem dyslokacji poprzecznych).

3. WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

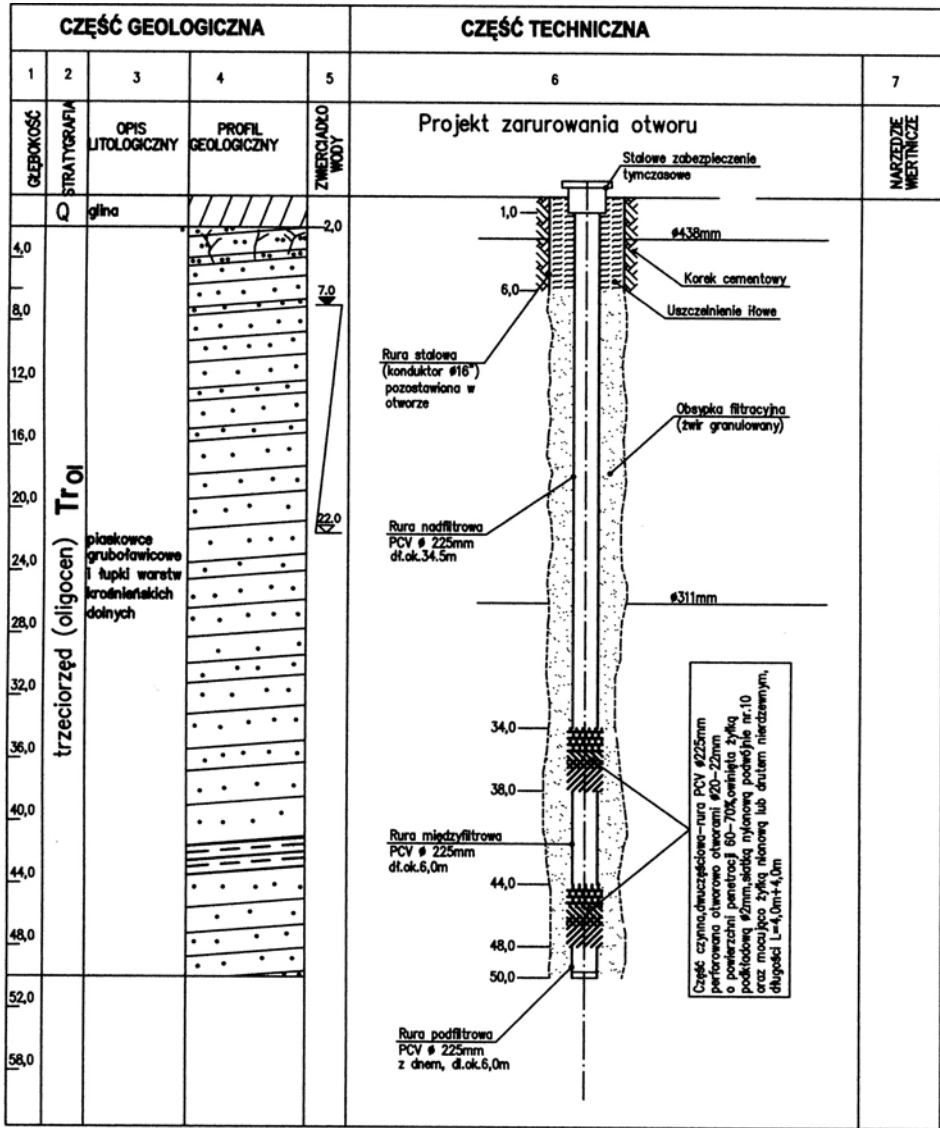
Przez rejon kopalni Czarna przebiega europejski dział wód, oddzielający zlewnie Morza Bałtyckiego i Czarnego. Największymi potokami przepływającymi w pobliżu omawianego obszaru są Czarny (prawobrzeżny dopływ Sanu) i Mszanka (dopływ Dniestru).

Warunki hydrogeologiczne omawianego rejonu są skomplikowane. Występuje tu jeden, związany z fliszem poziom użytkowy, który tworzą zawadnione, spękane i porowate osady warstw krośnieńskich górnych i dolnych. Poziom wód gruntowych nawiercony został na głębokości od 5 do 20 m. Z wydzieleniem horyzontów ropnych (XI) wiąże się również wydzielenie horyzontów wodnych. Wody tych horyzontów są wodami podścielającymi dla horyzontów ropnych bądź okalającymi na skrzydłach struktury [10]. Wśród wód o podwyższonej mineralizacji wydzielono ich trzy zasadnicze typy, których występowanie związane jest z odpowiednimi horyzontami. Typ I wód występuje w obrębie horyzontów od I do II. Typ II wód występuje w horyzontach III–IV. Typ III wód mineralnych występuje w horyzontach niższych, a więc od V do XI. Do I typu zalicza się wody o zdecydowanej przewadze HCO_3^- (średnio 6000 mg/dm^3) i niskiej zawartości chlorków, w większości poniżej normy dla przeciętnej wody słodkiej zdatnej do picia. Poziomy te zostały nawiercone w głębokości od 100 do 130 m. Typ II wód, który został nawiercony w głębokości od 300 do 500 m, charakteryzuje się zawartością jonu Cl^- od 1000 do 2500 mg/dm^3 . Zawartość wodorowęglanów nie jest tak charakterystyczna jak w I typie wód i wynosi przeciętnie 4000 mg/dm^3 . Większa niż dla wód typu I jest w nich zawartość jodu (do kilkunastu mg/dm^3). Najczęściej wynosi ona ok. 12 mg/dm^3 . Typ III wód, nawiercony poniżej 500 m, to wody typu $\text{HCO}_3\text{--Cl}$. Średnia zawartości tych jonów wynosi około 4000 mg/dm^3 , a I^- do kilkudziesięciu mg/dm^3 [9].

4. CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNA WÓD PODZIEMNYCH W REJONIE KOPALNI CZARNA

Przedmiotem badań były wody podziemne w rejonie Kopalni Ropy Naftowej Czarna, tj. woda ze źródła Pod Kieratem, woda z odwiertów nr 5 i 67 [4] oraz nowo odwierconej studni S-1_{FZ} (5). Odwiert Czarna nr 5 był wykonany w 1938 roku do głębokości 244,8 m.

W roku 1970 został on częściowy zlikwidowany i obecnie utwory wodonośne udostępnione są przez perforację rur w interwale od 90 do 113 m W odwiercie Czarna nr 67 wykonanym w 1952 roku do głębokości 67 m, strefa udostępniona obejmuje interwały głębokości od 10 do 35 m i od 40 do 60 m. W studni S-1_{FZ} wykonanej w 2001 roku przewiercono piaskowce gruboławicowe i łupki warstw krośnieńskich dolnych do głębokości 50 m i ujęto poziom wodonośny o zwierciadle naporowym, który ustabilizował się na głębokości 7 m p.p.t. (rys. 1).



Rys. 1. Konstrukcja studni S-1_{FZ} – według [12]

Na podstawie wyników analiz chemicznych prób wody pobranych ze źródła Pod Kieratem, odwiertów nr 5 i 67 oraz ze studni S-1FŻ policzono wskaźniki hydrochemiczne, które zamieszczono w tabeli 1. Podano również informacje o typie chemicznym wód i ich mineralizacji (obliczonej jako suma rozpuszczonych składników stałych).

Tabela 1
Charakterystyka chemiczna badanych wód

Charakterystyka chemiczna	Ujęcie wody			
	Źródło Pod Kieratem	Odwiert nr 67	Studnia S-1FŻ	Odwiert nr 5
Typ wody	0,03% HCO ₃ -Ca-Mg	0,04% HCO ₃ -Na-Ca-Mg	0,06% HCO ₃ -Ca-Mg	0,12% HCO ₃ -Na,F
Mineralizacja [mg/dm ³]	288,83	393,217	608,107	1235,317
Wskaźnik hydrochemiczny	Wartość wskaźnika hydrochemicznego			
$\frac{rNa^+}{rCl}$	1,14	21,43	0,96	9,58
$\frac{rHCO_3^-}{rCl^-}$	32,66	42,64	15,22	9,1
$r \frac{Ca^{2+}}{(SO_4^{2-} + HCO_3^-)}$	0,67	0,32	0,63	0,03
$\frac{rCa^{2+}}{rMg}$	7,09	4,61	13,98	1,33
$\frac{rNa}{rK}$	5,14	51,43	7,32	201,37
$\frac{rK}{rCl}$	0,222	0,417	0,132	0,047
$\frac{r SO_4^{2-} + 100}{rCl}$	207,51	183,54	104,52	2,18
$\frac{Cl^-}{Br^-}$	–	19,47	–	56,96
$r \frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{Na^+}$	23,26	0,05	0,82	14,34

Dyskusja wartości poszczególnych wskaźników oraz ich wielkości dla wód z odwiertów nr 5, nr 67 i źródła Pod Kieratem zostały przedstawione wcześniej w literaturze [6], dlatego w niniejszej pracy ograniczono się do ich porównania z wartościami wskaźników charakteryzujących wodę z ujęcia S-1FŻ.

Woda ze studni S-1_{FZ} różni się od pozostałych wód wartościami wskaźnika $\frac{rNa^+}{rCl^-}$.

Wskaźnik ten może być miernikiem procesu wymiany jonowej. W grupie o wartościach $> 1,0$ zachodzi proces wymiany jonowej Ca^{2+} na Na^+ , który jest charakterystyczny dla strefy aktywnej wymiany wód. Wartość wskaźnika $\frac{rNa^+}{rCl^-}$ dla wody ze studni S-1_{FZ} (0,96)

świadczy o tym, że kontakt z wodami powierzchniowymi i infiltracyjnymi jeszcze istnieje, ale już jest utrudniony [8].

Należy również zaznaczyć, że wartości wskaźnika $\frac{rNa^+}{rK^+}$ dla wód ze źródła Pod Kieratem i studni S-1_{FZ} odpowiadają wartościom charakterystycznym dla wód opadowych [11].

Typ badanych wód ($HCO_3-Ca-Mg$, HCO_3-Na , $HCO_3-Na-Ca-Mg$) oraz wartości wskaźników potwierdzają zasilanie ujęć wodami infiltracyjnymi. Wskazują na to również wartości wskaźnika $r\frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{Na^+}$, analizowane wraz ze wzrostem mineralizacji. W zamkniętych strukturach (basenach sedymentacyjnych) wartości te powinny rosnać wraz ze stężeniem roztworu [1].

Wartość wskaźnika $\frac{Cl^-}{Br^-}$, dla wód z odwiertów nr 5 i nr 67 odbiega od wielkości charakterystycznych dla wód pochodzenia infiltracyjnego, a także od wielkości charakteryzującej wodę morską. Obniżenie wartości wskaźnika w stosunku do wody morskiej świadczy, że wody były poddane odparowaniu, kompaktacji i pozyskiwały brom z diagenetyzacji osadów organicznych [2]. Niskie wartości tego wskaźnika są przesłanką występowania złóż bituminów.

Woda z odwiertu nr 5 jest wodą mineralną i z uwagi na zawartość jonu fluorkowego ($5,1 \text{ mg/dm}^3$) można ją określić jako wodę wodorowęglanowo-sodową, fluorkową. Na obszarze Karpat wiele wód mineralnych i swoistych zostało uznanych za lecznicze. Woda potencjalnie lecznicza musi jednak spełniać wymogi jakościowe, określane przez miarodajne instytucje ochrony zdrowia, a także wykazywać stałość cech fizycznych i składu chemicznego (w granicach naturalnych wahań potwierdzonych wieloletnimi obserwacjami). Kopalina o nazwie woda lecznicza staje się dopiero po formalnym uznaniu jej za leczniczą rozporządzeniem Rady Ministrów [7].

Ocenę jakości badanych wód wykonano przy uwzględnieniu kryteriów zawartych w rozporządzeniach dotyczących jakości wód mineralnych [14] i zwykłych wód pitnych [13]. Wynika z niej, że badane wody z rejonu likwidowanej KRN Czarna są wysokiej jakości.

Wody o niskiej mineralizacji (ze źródła Pod Kieratem i z odwiertu nr 67) mogą być wykorzystane jako zwykłe wody pitne. Zawartość poszczególnych jonów w wodach ze studni S-1_{FZ} i odwiertu nr 5 sprawia, że można uznać je za wody mineralne. Woda z ujęcia S-1_{FZ} jest wodą średniozmineralizowaną 0,06% wodorowęglanowo-wapniowo-sodową.

Woda z odwiertu nr 5 jest wodą mineralną, 12% wodorowęglanowo-sodową, fluorkową. Zastosowanie tej wody do kuracji pitnej mogłoby nastąpić po jej uznaniu za mineralną wodę leczniczą. Do tego celu niezbędne jest jednak wykonanie dodatkowych badań jakościowych.

5. PODSUMOWANIE

W rejonie likwidowanej Kopalni Ropy Naftowej Czarna wody podziemne występują w postaci naturalnych wypływów (źródła) i udostępnione są odwiertami poeksploatacyjnymi. Odwierty te, częściowo zlikwidowane od dołu poprzez cementację, perforowane są w wybranych interwałach dla celów ujęcia wód podziemnych. W ostatnim okresie, w omawianym rejonie, wykonano również studnię wierconą (S-1FŻ).

Mineralizacja omawianych wód zawiera się w przedziale od 288 mg/dm³ do ponad 1200 mg/dm³. Wśród anionów przeważają wodorowęglany, a zawartość ich wynosi od 88% do 93% miliwali. Niewielka zawartość chlorków (od 2% do 10% miliwali), decydująca o wysokich wartościach wskaźnika $\frac{r\text{HCO}_3^-}{r\text{Cl}^-}$ potwierdza, że wody te związane są z płytkimi

horyzontami wodonośnymi. Woda mineralna z odwiertu nr 5 zaliczana jest do I typu, co odpowiada głębokości horyzontu jej występowania. Pozostałe badane wody z uwagi na mineralizację i płytki horyzont występowania nie podlegają tej klasyfikacji. Wszystkie omawiane wody pochodzą z obszaru aktywnej infiltracji i są zasilane opadami atmosferycznymi. O specyfice wód ujętych odwiertami świadczy niska wartość wskaźnika $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$ (od-

wiert nr 5 i 67), charakterystyczna dla obszarów występowania bituminów, a także zawartość fluorków (woda z odwiertu nr 5). Wartości parametrów chemicznych świadczą o dobrej jakości omawianych wód. Zwykle wody podziemne mogą być wykorzystane jako wody pitne, natomiast wody z odwiertu nr 5 i studni S-1FŻ można uznać za potencjalnie lecznicze.

LITERATURA

- [1] Collins A.G.: *Geochemistry of Oil-field Waters*. Devel. in Petroleum Sc, No. 1, 1975, Elsevier Sc. Publ. Comp.
- [2] Edmunds W.M.: *Bromine Geochemistry of British Groundwaters*. Mineralogical Magazine, 60, 1996, 275–284
- [3] Łuczejko J., Szewczyk E.: *Dokumentacja geologiczna złoża ropy naftowej Czarna, dodatek nr 1*. Krosno, PSPW 1994
- [4] Macuda J., Lewkiewicz-Małysa A.: *Ocena jakości wód podziemnych ze źródła „Pod Kieratem” oraz odwiertów nr 5 i 67*. Kraków, 2004 (praca niepublikowana)
- [5] Macuda J., Lewkiewicz-Małysa A.: *Ocena jakości wody ze studni wierconej nr S-1FŻ*. Kraków, 2006 (praca niepublikowana)

- [6] Macuda J., Winid B.: *Możliwości zagospodarowania wód o różnej mineralizacji z rejonu Czarnej*. Rocznik AGH Wiertnictwo Nafta Gaz, 2006
- [7] Paczyński (red.): *Ocena zasobów dyspozycyjnych wód leczniczych i potencjalnie leczniczych*. Warszawa, PIG 2002
- [8] Pazdro Z., Kozerski Z.: *Hydrogeologia ogólna*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne 1990
- [9] Poprawa D., Witek K.: *Możliwości eksploatacji wód mineralnych w rejonie Czarnej koło Ustrzyk Dolnych*. Posiedzenia Naukowe PIG, nr 53, 1997, 88–90
- [10] *Opracowanie hydrogeologiczne i chemiczne wód wglębnych kopalni Czarna – Krosno*. 1959
- [11] Rosenthal E.: *Hydrochemistry of groundwater at unique outlets of the Bet Shean-Harod multiple-aquifer system*. Israel. Journal of Hydrology, 97, 1988, 75–87
- [12] *Projekt Prac Geologicznych na wykonanie ujęcia wody podziemnej studnią wierconą S-1_{FZ} dla projektowanego obiektu rozlewni wód w miejscowości Czarna*. 2004 (praca niepublikowana)
- [13] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19.11.2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. nr 203, poz. 1718
- [14] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29.04.2004 w sprawie naturalnych, wód źródlanych i wód stołowych. Dz.U. nr 120, poz. 1256