

Aleksandra Lewkiewicz-Małysa*, Bogumiła Winid*

ZALEŻNOŚCI MIĘDZY SKŁADNIKAMI CHEMICZNYMI W WODACH MINERALNYCH ANTYKLINY IWONICKIEJ**

1. WPROWADZENIE

Antyklina iwonicka jest jedną z ważniejszych struktur fałdowych tzw. centralnego synklinorium karpackiego znajdującego się w obrębie płaszczowiny śląskiej Karpat zewnętrznych. Antyklina rozciąga się od Nowego Żmigrodu na NW przez Lubatówkę, Iwonicz Zdrój, Rymanów Zdrój po Rudawkę Rymanowską. Najważniejsze ujęcia wód mineralnych znajdują się w środkowej części antykliny w rejonie Rymanowa Zdroju i Iwonicza Zdroju. Antyklina iwonicka, która morfologicznie jest pasmem górskim, budują utwory fli-szowe paleogenu i kredy górnej. Wyższa część paleocenu i niższa eocenu stanowią naprzemianległe poziomy łupków pstrych i piaskowców ciężkowickich. Kompleks ten o łącznej miąższości ok. 500 m dzieli się na 4 poziomy piaskowców i 4 poziomy łupków (Wdowiarz i inni 1991). W omawianym rejonie współwystępują wody zwykłe i mineralne. Za lecznicze uznane zostały wody o różnej mineralizacji od średnio do wysoko zmineralizowanych. W pracy przedyskutowano wartości wskaźników hydrochemicznych wód o wysokiej mineralizacji od 1800 mg/l do 19 000 mg/l. Wody te związane są z II poziomem piaskowca ciężkowickiego, ale także w pojedynczych przypadkach z I, III i IV poziomem piaskowca ciężkowickiego oraz warstwami krośnieńskimi. Są to wody typu Cl–HCO₃–Na, HCO₃–Cl–Na.

2. METODYKA BADAŃ

Przedmiotem badań był chemizm wód z 17 ujęć (odwiertów i źródeł). Dla badanych wód na podstawie analiz chemicznych wykonanych w ciągu ostatnich kilku lat (Lewkiewicz, Roszczyńska, 2007, 2008) policzono wzajemne proporcje między jonami równo-

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca wykonana w ramach badań statutowych Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH

ważnikowe i wagowe. Składniki jonowe występują w wodzie w określonej proporcji, która zależy od czynników kształtujących chemizm wody, czyli od genezy i procesów zachodzących na drodze jej przepływu. Wskaźniki są wykorzystywane np. do analizy porównawczej wód różnych poziomów i przy klasyfikacji wód. Odpowiednie proporcje między jonami mogą być wynikiem jednego określonego procesu chemicznego, ale często o odpowiednich relacjach między składnikami decyduje kilka czynników. Procesy kształtujące chemizm wody zachodzą w określonych strefach hydrochemicznych, stąd też poznanie ich pozwala wnioskować na temat warunków panujących w rejonach występowania określonych wód, a przez to często możliwe jest wskazanie kierunków przepływu czy też miejsc zasilania. W badaniach hydrogeologicznych wykorzystywane są wskaźniki, które świadczą o warunkach panujących w środowisku obecności wody, np. wskazują na strefę aktywnej wymiany wody, czyli dopływ wód infiltracyjnych, czy też izolowanych struktur geologicznych, gdzie zachodzą procesy diagenety. Wartości wskaźników hydrochemicznych dla badanych ujęć wraz z komentarzem ich wartości przedstawiono w tabelach 1 i 2. Przy interpretacji wskaźników wykorzystano badania i sugestie zawarte w pracach (Macioszczyk 1987, Matray Fontes 1990, Pazdro, Kozerski 1990, Razowska 1999, Rosenthal 1987, White *et al.* 1963). Wyniki badanych zależności między jonami były porównywane z wartościami wskaźników hydrochemicznych wód słabozmineralizowanych Rymanowa Zdroju przedstawionymi w pracy (Lewkiewicz-Małysa, Winid 2008).

Tabela 1

Wartości wskaźników hydrochemicznych dla wód mineralnych Iwonicza Zdroju

Charakterystyka badanych ujęć	Karol 2	Iwonicz II	Elin 7	Zofia 6	Klimkówka 27	Lubatówka 12
Mineralizacja (mg/dm ³)	1835	5333	6230	11689	13087	19471
Poziom	II p.cieźk.	II i III p.cieźk.	II p.cieźk.	II p.cieźk.	III p.cieźk.	II i III p.cieźk.
Typ wody	HCO ₃ -Cl-Na	Cl-HCO ₃ -Na	Cl-HCO ₃ -Na	Cl-HCO ₃ -Na	HCO ₃ -Cl-Na	Cl-HCO ₃ -Na
$r \frac{Na^+}{Cl^-}$	1,91	1,45	1,38	1,26	2,40	1,28
	woda w kontakcie z aktywną strefą wymiany					
$r \frac{Cl^-}{\text{anionów}}$	0,44	0,68	0,71	0,77	0,41	0,77
	wietrzenie węglanów lub krzemianów					
$r \frac{SO_4^{2-} \cdot 100}{Cl^-}$	4,55	0,03	0,02	0,01	0,07	0,01
	w.m	wody podziemne izolowane, sąsiedztwo złóż bituminów				
$r \frac{Mg^{2+}}{Mg^{2+} + Ca^{2+}}$	0,46	0,28	0,26	0,39	0,67	0,59
	wietrzenie wapieni i dolomitów				rd,wk.w.m	

Tabela 1 cd.

Charakterystyka badanych ujęć	Karol 2	Iwoniecz II	Elin 7	Zofia 6	Klimkówka 27	Lubatówka 12
$r \frac{Ca^{2+}}{rCa + HCO_3^-}$	0,05	0,07	0,07	0,08	0,01	0,05
	wietrzenie kalcytu i/lub innych węglanów					
$r \frac{Ca^{2+}}{rCa + SO_4^{2-}}$	2,11	3,80	4,26	6,89	2,93	7,79
	Ca z rozpuszczania węglanów lub krzemianów (nie gipsów)					
$r \frac{(Ca^{2+} + Mg^{2+})}{SO_4^{2-}}$	2,86	179,96	180,42	511,21	87,28	365,59
	nie zachodzi proces rozpuszczania siarczanów					
$r \frac{SiO_2}{Na^+ + K^+ - Cl^-}$	0,01	0,01	0,01	0,004	0,0015	0,0029
	wymiana kationów					
$r \frac{HCO_3^-}{SiO_2}$	115,90	171,22	154,08	273,35	668,65	351,65
	wietrzenie węglanów					
$r \frac{Na^+}{K^+}$	98,29	165,56	190,30	228,88	307,97	303,22
	wody wzbogacone w Na					
$r \frac{HCO_3^-}{Cl^-}$	1,22	0,47	0,42	0,30	1,42	0,30
	sł. kontakt z w. infiltracyjnymi				sł.k.z.w.infi.	
$r \frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}$	1,18	2,59	2,89	1,56	0,49	0,71
	w.w. Ca					
$r \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{Cl^-}$	-0,93	-0,45	-0,39	-0,27	-1,40	-0,25
	brak wymiany jonów Na ⁺ i K ⁺ na jony Ca ²⁺ i Mg ²⁺					
$r \frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{Na^+ + K^+}$	0,07	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03
	woda z niższych partii stref wodonośnych					
$\frac{Cl^-}{Br^-}$	150,64	313,69	288,49	260,48	229,03	240,06
	solanka pierwotna (sąsiedztwo złóż bituminów)					

Objaśnienia skrótów

- Ca r.w.l.k – wapń z rozpuszczania węglanów lub krzemianów (nie siarczanów)
rd,wk.w.m – rozpuszczanie dolomitów, wytrącanie kalcytu lub woda morska
sł .k.z.w.inf – słaby kontakt z wodami infiltracyjnymi
us.Ca – usuwanie wapnia wskutek wymiany jonowej lub wytrącania kalcytu
w.m – woda mieszana
wie wap. i dolomitów – wietrzenie wapieni i dolomitów
w.w. Ca – wody wzbogacone w wapń

Tabela 2

Wartości wskaźników hydrochemicznych dla wód mineralnych Rymanowa Zdroju

Charakterystyka badanych ujęć	IG-1	RZ-6	Ignacy	RZ-5	RZ-4
Mineralizacja (mg/dm ³)	2599	2957	4247	6436	6543
Poziom	w.krośn.	I p.ciężk.	II p.ciężk.	III p.ciężk.	I i II p.ciężk
Typ wody	HCO ₃ -Na	Cl-HCO ₃ -Na	Cl-HCO ₃ -Na	HCO ₃ -Cl-Na	Cl-HCO ₃ -Na
$r \frac{Na^+}{Cl^-}$	11,88	1,58	1,70	2,96	1,82
	woda w kontakcie z aktywną strefą wymiany				
$r \frac{Cl^-}{\text{anionów}}$	0,09	0,57	0,50	0,32	0,51
	wietrzenie węglanów lub krzemianów				
$r \frac{SO_4^{2-} \cdot 100}{Cl^-}$	2,15	0,06	0,10	0,09	0,04
	w.m.	wody podziemne izolowane, sąsiedztwo złóż bituminów			
$r \frac{Mg^{2+}}{Mg^{2+} + Ca^{2+}}$	0,48	0,16	0,23	0,48	0,20
	wietrzenie wapieni i dolomitów				
$r \frac{Ca^{2+}}{rCa + HCO_3}$	0,003	0,16	0,12	0,01	0,01
	wietrzenie kalcytu i/lub innych węglanów				
$r \frac{Ca^{2+}}{rCa + SO_4^{2-}}$	0,22	6,73	7,87	0,88	5,62
	us.Ca	Ca r. węglanów lub krzem		us.Ca	Ca r.w.l.k
$r \frac{(Ca^{2+} + Mg^{2+})}{SO_4^{2-}}$	2,91	274,50	164,91	33,31	181,85
	nie zachodzi proces rozpuszczania siarczanów ani dolomityzacja				
$r \frac{SiO_2}{Na^+ + K^+ - Cl^-}$	0,01	0,01	0,01	0,003	0,004
	wymiana kationów				
$r \frac{HCO_3^-}{SiO_2}$	134,36	99,84	141,75	359,01	269,78
	wietrzenie węglanów				
$r \frac{Na^+}{K^+}$	431,26	104,76	115,69	156,47	150,18
	wody wzbogacone w Na				
$r \frac{HCO_3^-}{Cl^-}$	10,65	0,76	0,98	2,11	0,98
		sł. kont z w. infiltracyjnymi			sł .k.z.w.inf.
$r \frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}$	1,08	5,23	3,38	1,06	4,10
		wody wzbogacone w Ca			w. w w Ca
$r \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{Cl^-}$	-10,91	-0,59	-0,71	-1,98	-0,83
	brak wymiany jonów Na ⁺ i K ⁺ na jony Ca ²⁺ i Mg ²⁺				
$r \frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{Na^+ + K^+}$	0,01	0,11	0,10	0,01	0,04
	woda z niższych partii warstw wodonośnych				
$\frac{Cl^-}{Br^-}$	86,17	276,67	400	239,32	306,00
	solanka pierwotna sąsiedztwo złóż bituminów		w. mieszana	s.pierwotna	w. mieszana

Tabela 2 cd.

Charakterystyka badanych ujęć	Basenowe	Tytus	RZ-2	Klaudia	Celestyna	IG-II
Mineralizacja (mg/dm ³)	7431	7431	8118	8002	8282	9707
Poziom	II p.c	II p.c	III i IV p.c	II p.c	II p.c	w.krośn.
Typ wody	Cl-HCO ₃ -Na	Cl-HCO ₃ -Na	HCO ₃ -Cl-Na	Cl-HCO ₃ -Na	Cl-HCO ₃ -Na	Cl-HCO ₃ -Na
$r \frac{Na^+}{Cl^-}$	1,14	1,13	2,20	1,14	1,16	1,24
	woda w kontakcie z aktywną strefą wymiany					
$r \frac{Cl^-}{\text{anionów}}$	0,78	0,79	0,43	0,79	0,79	0,58
	wietrzenie węglanów lub krzemianów					
$r \frac{SO_4^{2-} \cdot 100}{Cl^-}$	0,02	0,02	0,04	0,02	0,02	0,03
	wody podziemne izolowane, sąsiedztwo złóż bituminów					
$r \frac{Mg^{2+}}{Mg^{2+} + Ca^{2+}}$	0,15	0,19	0,61	0,18	0,17	0,58
	wie. wap. i dolomitów		rd,wk.w.m	wie.wap. i dolomitów		rd,wk.w.m
$r \frac{Ca^{2+}}{rCa + HCO_3^-}$	0,24	0,23	0,02	0,23	0,22	0,04
	wietrzenie kalcytu i/lub innych węglanów					
$r \frac{Ca^{2+}}{rCa + SO_4^{2-}}$	15,38	15,22	2,01	15,22	15,30	2,95
	Ca z rozpuszczania węglanów lub krzemianów (nie gipsów)					
$r \frac{(Ca^{2+} + Mg^{2+})}{SO_4^{2-}}$	485,14	499,60	136,67	443,87	422,90	91,43
	nie zachodzi proces rozpuszczania siarczanów ani dolomityzacja					
$r \frac{SiO_2}{Na^+ + K^+ - Cl^-}$	0,012	0,012	0,004	0,011	0,011	0,009
	wymiana kationów					
$r \frac{HCO_3^-}{SiO_2}$	153,70	153,31	311,07	149,20	140,80	124,51
	wietrzenie węglanów					
$r \frac{Na^+}{K^+}$	102,21	95,30	200,38	97,24	92,89	422,67
	wody wzbogacone w Na					
$r \frac{HCO_3^-}{rCl^-}$	0,27	0,27	1,35	0,26	0,26	0,27
	sł. kont. z w. infiltrac.			słaby kontakt z wodami infiltrac.		
$r \frac{Ca^{2+}}{Mg^{2+}}$	5,45	4,32	0,64	4,63	4,76	0,71
	wody wzb. w Ca			wody wzb. w Ca		
$r \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{Cl^-}$	-0,15	-0,15	-1,21	-0,16	-0,17	-0,25
	brak wymiany jonów Na ⁺ i K ⁺ na jony Ca ²⁺ i Mg ²⁺					

Tabela 2 cd.

Charakterystyka badanych ujęć	Basenowe	Tytus	RZ-2	Klaudia	Celestyna	IG-II
$r \frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{Na^{+} + K^{+}}$	0,09	0,08	0,025	0,08	0,08	0,024
	woda z niższych partii warstw wodonośnych					
$\frac{Cl^{-}}{Br^{-}}$	299,34	243,91	416,5	245,64	247,97	45,64
	s. pierw. sąsiedztwo złóż bituminów	w.miesz.	solanka pierwotna sąsiedztwo złóż bituminów			

Objaśnienia skrótów

Ca r.w.l.k – wapń z rozpuszczania węglanów lub krzemianów (nie siarczanów)

rd,wk.w.m – rozpuszczanie dolomitów, wytrącanie kalcytu lub woda morska

sł .k.z.w.inf – słaby kontakt z wodami infiltracyjnymi

us.Ca – usuwanie wapnia wskutek wymiany jonowej lub wytrącania kalcytu

w.m – woda mieszana

wie. wap. i dolomitów – wietrzenie wapieni i dolomitów

w.w. Ca – wody wzbogacone w wapń

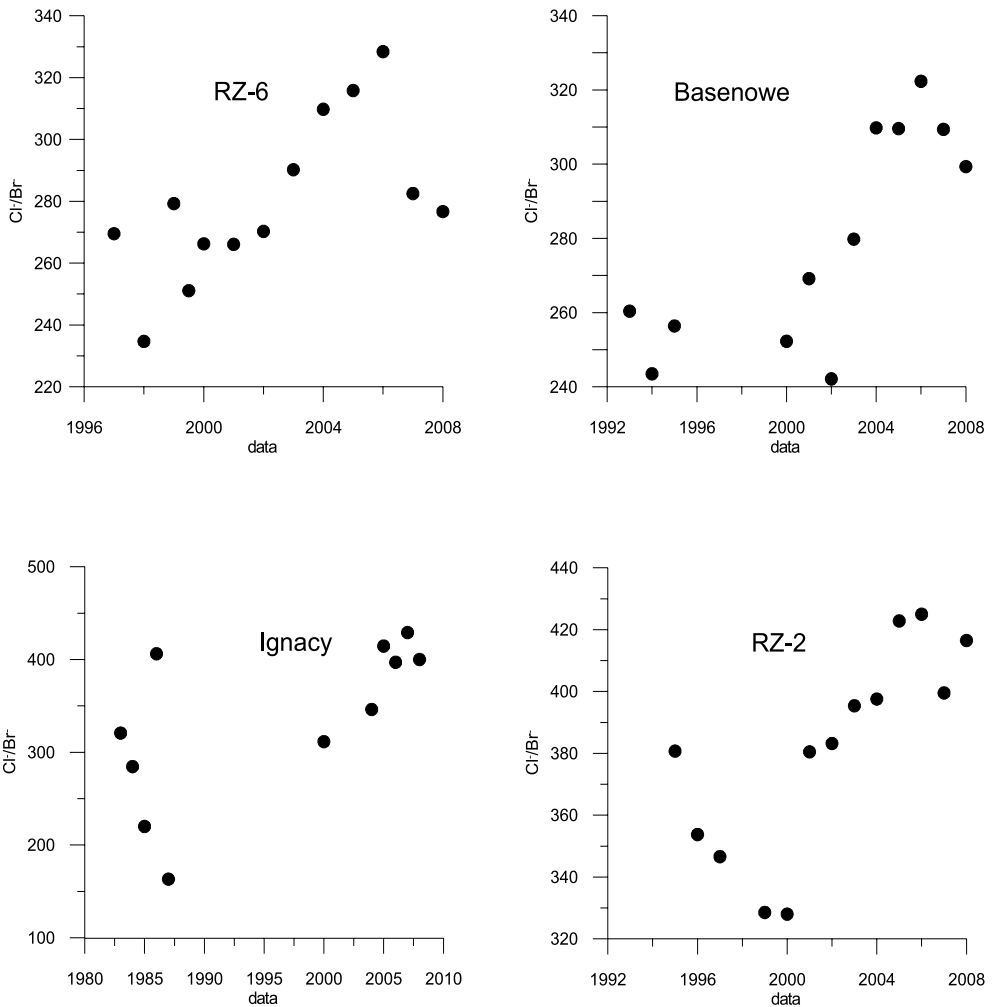
3. DYSKUSJA WARTOŚCI WSKAŹNIKÓW HYDROCHEMICZNYCH

Wody wysoko zmineralizowane charakteryzują się mniejszym zróżnicowaniem wartości wskaźników niż porównywane z nimi wody o niskiej mineralizacji badanego rejonu. Mniejsza ilość grup interpretacyjnych (w zależności od zakresów wartości wskaźników) świadczy o podobnym charakterze tych wód czego potwierdzeniem jest typ wody. Wartości wskaźnika $r \frac{Na^{+}}{Cl^{-}} > 1$ i $r \frac{(Na^{+} - Cl^{-})}{SO_4^{2-}} > 1$ wskazują, że według podziału Sulina wszystkie wody reprezentują typ wodorowęglanowo-sodowy, Typ ten charakteryzuje wody słone wypierane przez wody słodkie.

Wskaźnikiem wykorzystywanym przy określaniu genezy wód jest wskaźnik wagowy $\frac{Cl^{-}}{Br^{-}}$. Średnia wartość wskaźnika $\frac{Cl^{-}}{Br^{-}}$ dla wody morskiej wynosi 290. W sedymentacyjnych wodach macierzystych dla wytrącania się halitu wartość wskaźnika $\frac{Cl^{-}}{Br^{-}}$ 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 (Vengosh, Rosenthal 1994). 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 (Matray, Fontes 1990). Obniżenie wartości wskaźnika wód złożowych w stosunku do wody morskiej świadczy, że wody były poddane odparowaniu kompacji i pozyskiwały brom z diagenety sedymentacyjnych osadów organicznych (Edmunds 1996). Wskaźnik chlorkowo-bromkowy dla wód z ujęć Iwonicz II, Ignacy, RZ-4, Basenowe, RZ-2 wynosi powyżej

wartości charakterystycznych dla wody morskiej natomiast dla pozostałych poniżej tej wielkości. Wartości wskaźnika $\frac{Cl^-}{Br^-}$ kwalifikują wody mineralne jako solanki pierwotne, wody z ujęć Ignacy i RZ-2 jako wody mieszane, Zmienność wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego wskazuje na to, że wody ujęć Ignacy i RZ-2 można było w poprzednich latach zakwalifikować do grupy solanek pierwotnych (rys. 1). Wartości tego wskaźnika dla wód ujęcia RZ-6 i Basenowe wyraźnie wzrastają w badanym okresie czasu, natomiast dla wód ujęć Ignacy i RZ-2 obserwuje się spadek wartości wskaźnika, po którym nastąpił wzrost.



Rys. 1. Zmiany wskaźnika $\frac{Cl^-}{Br^-}$ dla wód wysokomineralizowanych antykliny iwonickiej

Wartości wskaźnika $r \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Cl}^-}$ dla większości wynoszą poniżej 1 co może świadczyć o utrudnionym kontakcie z aktywną strefą wymiany. Wartości ponad 10 wskazujące na strefę aktywnego zasilania ma woda z ujęcia IG -1 w Polańczyku.

Wartości wskaźnika $r \frac{\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{\text{Cl}^-}$ dla wód wysokozmineralizowanych znacznie różnią się od wyników otrzymanych dla wód zwykłych. Dla wszystkich wód z wyjątkiem wody z ujęć IG-1 i Karol 2 wynoszą poniżej 1. Niskie wartości są jedną z przesłanek obecności strefy występowania bituminów (Bojarski 1969) a wartości z przedziału 1–10 świadczą, że kontakt z aktywną strefą wymiany jest utrudniony (Pazdro, Kozerski 1990). Zmienności badanych wskaźników hydrochemicznych w przedziałach czasowych ostatnich kilkunastu lat w większości przypadków mają charakter nieregularnych wahań

4. PODSUMOWANIE

Na podstawie wartości wskaźników hydrochemicznych wód wysokozmineralizowanych jak i przeprowadzonego porównania z wynikami obliczonymi dla wód słabozmineralizowanymi można stwierdzić różnice i analogie między tymi wodami. Różnice to wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego i wskaźnika siarczanowości, które wyraźnie wskazują na współwystępowanie wód wysokozmineralizowanych ze złożami bituminów. Chemizm wód wysoko- i słabozmineralizowanych w dużej mierze związany jest z procesami wietrzenia minerałów krzemianowych i węglanowych. Proporcje między Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- i Cl^- są takie jak wód będących w kontakcie z aktywną strefą wymiany choć w przypadku wód wysokozmineralizowanych wartości te czasami świadczą o utrudnionej wymianie. Analizowane wody poza zjawiskiem redukcji siarczanów nie wykazują wpływu innych procesów zachodzących w izolowanych basenach sedymentacyjnych takich jak zjawisko zastępowania jonów alkalicznych jonami ziem alkalicznych czy procesu dolomityzacji. Może to być interpretowane jako zasilanie solanek wodami infiltracyjnymi choć znacznie ograniczone w porównaniu do wód słabozmineralizowanych.

LITERATURA

- [1] Bojarski L.: *Zastosowanie klasyfikacji hydrochemicznej przy poszukiwaniach naftowych*. Przegląd Geologiczny, nr 3, 1969, 112–114
- [2] Edmunds W.M.: *Bromine Geochemistry of British Groundwaters*. Mineralogical Magazine, Vol. 60, 1996, 275–284
- [3] Lewkiewicz-Małysa A., Roszczynialska K.: *Badania chemizmu wód z obszaru należącego do uzdrowiska Iwonicz Zdrój*. Praca niepublikowana, 1997–2007
- [4] Lewkiewicz-Małysa A., Roszczynialska K.: *Badania chemizmu wód z obszaru należącego do uzdrowiska Rymanów Zdrój*. Praca niepublikowana, 1997–2008
- [5] Lewkiewicz-Małysa A., Winid B.: *Zależności między składnikami chemicznymi w wodach słabo zmineralizowanych Rymanowa-Zdroju*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz (półrocznik AGH), 2008

- [6] Macioszczyk A.: *Hydrogeochemia*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne 1987
- [7] Matray J.-M., Fontes J.-C.: *Origin of the oil-field brines in the Paris basin*. *Geology*, v. 18, 1990, p. 501–504
- [8] Pazdro Z., Kozerski.: *Hydrogeologia ogólna*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne 1990
- [9] Razowska L.: *Wskaźniki hydrochemiczne – mało przydatne czy niedoceniane*. Współczesne problemy hydrogeologii t. IX, Warszawa–Kielce, 15–17 września 1999, PIG Warszawa, 1999, 307–313
- [10] Rosenthal E.: *Chemical Composition of Rainfall and Groundwater in Recharge Areas of the Bet Shean-Harod Multiple Aquifer System*. Israel, *Journal of Hydrology*, 89, 1987, 329–352
- [11] Vengosh A., Rosenthal E.: *Saline groundwater in Israel: its bearing on the water crisis in the country*. *Journal of Hydrology*, 156, 1994, (389–430)
- [12] 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
- [13] White D.E., Hem J.D., Warning G.A.: *Tabulation and discussion of chemical analyses many previously unpublished, representing subsurface waters from many geologic environments with descriptions of the sources of the water*. Geological Survey Professional Paper 440– F, 1963