

## TYPY CHEMICZNE SZCZAW W KARPATACH FLISZOWYCH A WIEK WODY

### CHEMICAL FACIES OF CO<sub>2</sub>-RICH WATERS IN THE FLYSCH CARPATHIANS VERSUS WATER AGE

JÓZEF CHOWANIEC<sup>1</sup>, WOJCIECH CIĘŻKOWSKI<sup>2</sup>, MAREK DULIŃSKI<sup>3</sup>, IRENA JÓZEFKO<sup>4</sup>,  
BOGUSŁAW PORWISZ<sup>5</sup>, ANDRZEJ ZUBER<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Wykazano, że skład chemiczny i mineralizacja zwykłych szczaw w zachodniej części polskich Karpat fliszowych silnie zależą od wieku wody. Wody współczesne są zazwyczaj typu HCO<sub>3</sub>-Ca z mineralizacją poniżej 3 g/dm<sup>3</sup>, a wody wieku glacialnego reprezentują różne typy ze zwiększonym udziałem jonów Mg<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> i Na<sup>+</sup> lub Na<sup>+</sup> i Mg<sup>2+</sup>, o mineralizacji znacznie przekraczającej 3 g/dm<sup>3</sup>. Zaobserwowane zależności mogą być przydatne dla lepszej identyfikacji wieku wód oraz procesów mieszania się wód o bardzo zróżnicowanym wieku.

**Słowa kluczowe:** szczawy zwykłe, izotopy trwałe, tryt, wiek wody, hydrochemia.

**Abstract.** Chemical composition and total dissolved solids (TDS) of CO<sub>2</sub>-rich waters in the western part of the Polish Carpathians depend strongly on the age of water. Modern waters are of the HCO<sub>3</sub>-Ca type with TDS usually below 3 g/l, whereas glacial age waters are of different types with increased contents of Mg<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup>, or Na<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup>, with TDS content significantly above 3 g/l. The relationships observed may serve for a better identification of ages and mixing patterns between waters of significantly different ages.

**Key words:** CO<sub>2</sub>-rich waters, stable isotopes, tritium, water age, hydrochemistry.

Skład chemiczny i mineralizacja wód podziemnych zależą w znacznym stopniu od głębokości ich występowania, a wody zwykłe w skałach sedymentacyjnych ulegają zmianom wraz z odległością od obszaru zasilania, czyli z narastającym wiekiem wody. W artykule pokazano zależność składu chemicznego szczaw zwykłych w polskich Karpatach fliszowych od oszacowanego wieku wody, obserwowaną na wybranych przykładach.

Skład izotopowy szczaw karpaccich jest znacznie zróżnicowany wskutek efektu wysokościowego, tzn. zależności od wysokości położenia obszaru zasilania ponad poziomem morza. Na obszarze polskich Karpat efekt ten jest obciążony dużymi niepewnościami, uniemożliwiającymi wiarygodne wyznaczenie średnich wysokości obszarów zasilania (Ciężkowski, Zuber, 1995; Rajchel i in., 2005). Według danych

tych autorów, dla wód zasilanych na wysokościach pomiędzy około 500 i około 800 m n.p.m. przybliżone wartości δ<sup>18</sup>O powinny wynosić od -10,8 do -10‰, a δ<sup>2</sup>H od -76 do -69‰. Jednak w dolinie Popradu obserwuje się bardzo liczne występowania szczaw o wartościach δ<sup>18</sup>O i δ<sup>2</sup>H znacznie bardziej ujemnych. Niektóre z nich, nieznacznie przekraczające dolny zakres, mogą być rezultatem zasilania na obszarach położonych powyżej 800 m n.p.m. lub zasilania w chłodniejszym okresie holocenu. Wody o wartościach δ<sup>18</sup>O i δ<sup>2</sup>H wyraźnie bardziej ujemnych od podanych wyżej wartości są prawdopodobnie rezultatem zasilania pod koniec ostatniego glacjału (Ciężkowski, Zuber, 1997; Różański, Zuber, 2000). Określenie okresu zasilania jest jednak utrudnione, zwłaszcza w ujęciach eksploatujących wody z szerokiego zakresu głębokości, wskutek mieszania się różnych

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Karpacki, ul. Skrzatów 1, 31-560 Kraków

<sup>2</sup> Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 54-070 Wrocław

<sup>3</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

<sup>4</sup> Przedsiębiorstwo Badań Geologicznych Geoprofil Sp. z o.o., ul. Friedleina 13, 30-009 Kraków

<sup>5</sup> Zespół Usług Hydrogeologicznych s.c., ul. Wadowicka 3/426, 30-347 Kraków

wiekowo wód meteorycznych, zasilanych na różnych wysokościach.

Dla celów niniejszego artykułu podzielono wody pod względem wiekowym na następujące typy (fig. 1, 2):

– wody współczesne (W), tzn. z dominacją wody zasilanej po 1952 r., czyli zawierającej znaczące stężenie trytu wynikające z testów bomb termojądrowych (takie wody mogą też zawierać znaczący udział wody przedwspółczesnej, co może prowadzić do ich zaliczenia do grupy wód mieszanych);

– holocenijskie wody przedwspółczesne, czyli o składzie izotopowym zbliżonym do wód współczesnych, ale bez trytu (w tym typie wyróżniono wody zasilane w jakimś cieplejszym okresie holocenu, H);

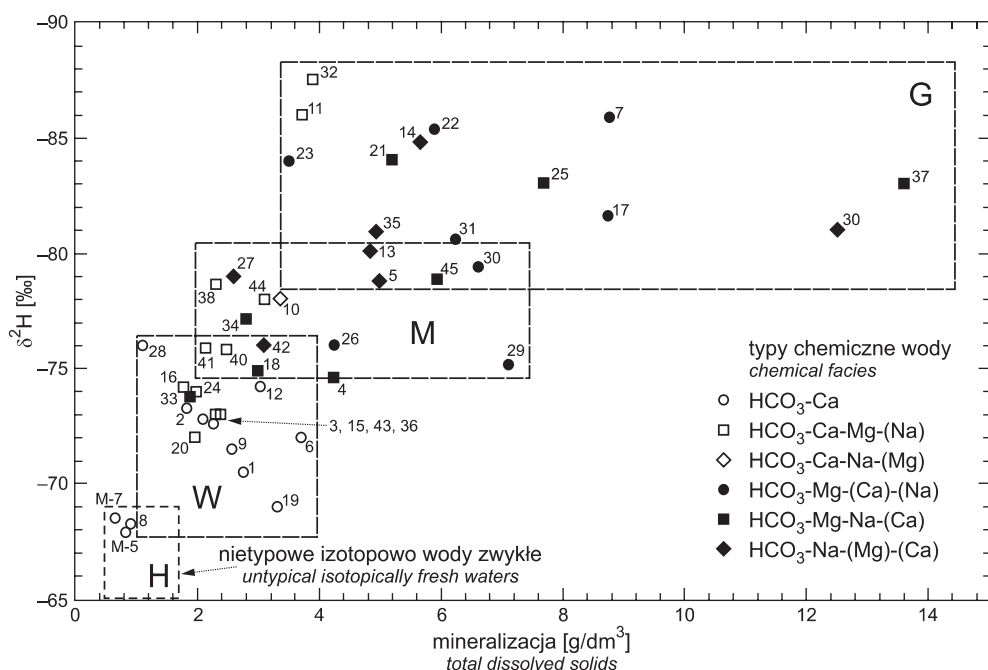
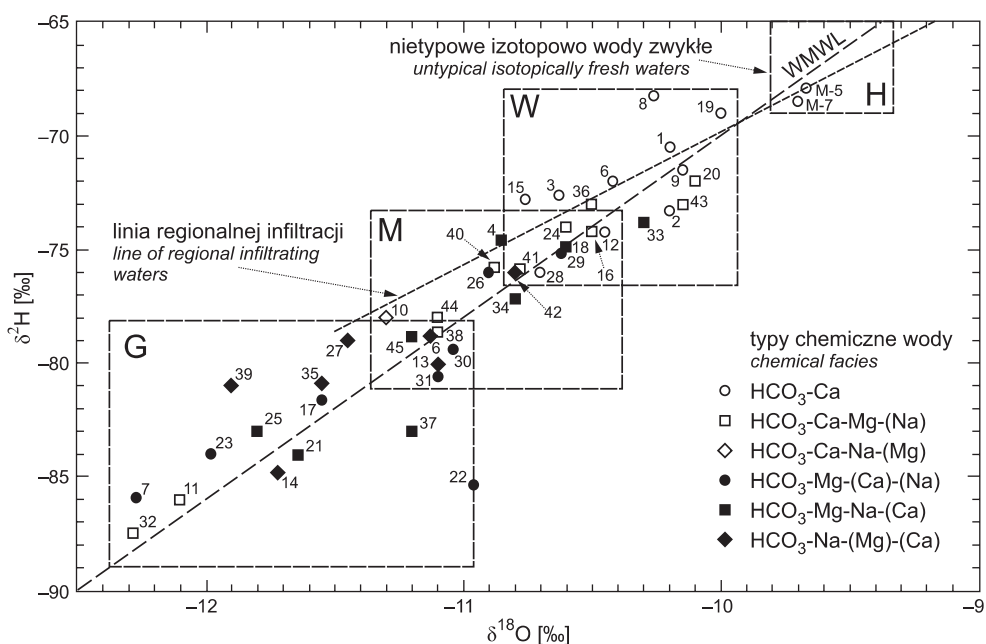
– wody wieku glacialnego (nazywane glacialnymi, G);

– różnego typu wody mieszane (M), wynikające często z mieszania się wód W i G; w tej grupie mogą znajdować się także wody częściowo zasilane na najwyższych wzniesieniach lub w chłodniejszych okresach holocenu, które trudno jest jednak odróżnić od wód mieszających się z wodami glacialnymi z braku możliwości zastosowania datowania zarówno metodą  $^{14}\text{C}$  ze względu na obecność „martwego”  $\text{CO}_2$ , jak i metodą  $^4\text{He}$  (Zuber i in. red., 2007) ze względu na usuwanie helu przez niezależny strumień  $\text{CO}_2$ .

W tabeli 1 podano skład chemiczny i izotopowy wybranych szczaw. Dla wód z odpowiednio długim okresem pomiaru stężeń trytu obliczono wiek wody (czas przepływu tego znacznika) za pomocą programu FLOWPC (Małozew-

**Fig. 1. Przykłady typowych składów izotopowych szczaw zwykłych: G – zasilane w zimnym klimacie, M – mieszane, W – zasilane współcześnie, H – wody zwykłe jakiegoś cieplejszego okresu holocenu**

Examples of typical isotopic compositions of carbonated waters: G – recharged in cold climate, M – mixed, W – modern recharge, H – fresh waters of a warmer Holocene period



**Fig. 2. Zależność mineralizacji od  $\delta^2\text{H}$  dla wód pokazanych na figurze 1**

Dependence of mineralization (TDS) on  $\delta^2\text{H}$  of waters shown in Figure 1

Tabela 1

**Skład izotopowy i chemiczny oraz stężenie trytu wybranych szcaw oraz ich oszacowany wiek**  
 Isotope, chemical and tritium composition of selected CO<sub>2</sub>-rich waters and their estimated ages

Numer, miejscowość, ujęcie	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^2\text{H}$ [‰]	Tryt [TU]	$\beta$ [-]	Wiek	Formuła Kurlowa
1. Krynica, źr. Słoneczne 1	-10,2	-70,5	15,7-14,3 (03.11.1995)	0,00	woda współczesna (~7 lat) / W	$\text{CO}_2^{8,76}\text{M}^{2,76}\frac{\text{HCO}_3^{98}}{\text{Ca}^{65}\text{Mg}^{18}\text{Na}^{13}}$
2. Krynica, źr. Słoneczne 2	-10,2	-73,3	23,1-21,7 (03.11.1995)	0,00	woda współczesna (~12 lat) / W	$\text{CO}_2^{4,183}\text{M}^{1,83}\frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Ca}^{77}\text{Mg}^{19}\text{Na}^3}$
3. Krynica, Zdroj Główny	-10,63	-72,6	15-5 (1973-1995)	0,80	~50 lat + woda przedwspółczesna / W	$\text{CO}_2^{2,7}\text{M}^{2,26}\frac{\text{HCO}_3^{98}}{\text{Ca}^{76}\text{Mg}^{16}\text{Na}^6}$
4. Krynica, Slotwinka	-10,85	-74,6	45-5,8 (1973-1995)	0,80	~15 lat + woda przedwspółczesna / M	$\text{CO}_2^{2,8}\text{M}^{4,23}\frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Mg}^{46}\text{Na}^{27}\text{Ca}^{23}}$
5. Krynica, Zdroj Słotwiński II	-11,13	-78,8	3,6±0,4 (12.2008)		woda współczesna + woda przedwspółczesna / M	$\text{CO}_2^{1,3}\text{M}^{4,98}\frac{\text{HCO}_3^{98}}{\text{Na}^{65}\text{Mg}^{18}\text{Ca}^{14}}$
6. Krynica, Tadeusz	-10,42 -10,38	-72,0 -72,7	0,0 (1977-1995) 0,0±0,4 (12.2008)		holocenska woda przedwspółczesna / W	$\text{CO}_2^{2,7}\text{M}^{3,71}\frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Ca}^{85}\text{Mg}^8\text{Na}^6}$
7. Krynica, K-10	-12,27	-85,9	0,0 (1986-1995)		woda glacialna / G	$\text{CO}_2^{2,2}\text{M}^{8,76}\frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Mg}^{47}\text{Ca}^{41}\text{Na}^{10}}$
8. Powroźnik, źr. Joanna	-10,26	-68,25	9,7 (2001)		woda współczesna / W	$\text{CO}_2^{1,1}\text{M}^{0,091}\frac{\text{HCO}_3^{95}\text{SO}_4}{\text{Ca}^{74}\text{Mg}^{19}\text{Na}^3}$
9. Powroźnik, G-1	-10,15	-71,5	4,2±0,5 (1999)		woda współczesna / W	$\text{CO}_2^{2,88}\text{M}^{2,57}\frac{\text{HCO}_3^{98}}{\text{Ca}^{83}\text{Mg}^{12}\text{Na}^3}$
10. Powroźnik, G-2A	-11,3	-78	3,6±0,5 (2001)		woda współczesna + woda glacialna / M	$\text{CO}_2^{2,54}\text{M}^{3,37}\frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Ca}^{51}\text{Na}^{28}\text{Mg}^{19}}$
11. Powroźnik, G-3	-12,1	-86	0,0±0,5 (2001)		woda glacialna / G	$\text{CO}_2^{2,61}\text{M}^{3,73}\frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Ca}^{41}\text{Mg}^{37}\text{Na}^{19}}$
12. Tylicz, Źródło Główne	-10,45	-74,2	20-7,0 (1973-2005)	0,00	woda współcz. (~135 lat) / W	$\text{CO}_2^{2,6}\text{M}^{3,03}\frac{\text{HCO}_3^{98}}{\text{Ca}^{65}\text{Mg}^7\text{Na}^{11}}$
13. Tylicz, T-VI	-11,1	-80,05	0,0 (1997-1998)		woda przedwspółczesna z domieszką wody glacialnej? / M	$\text{CO}_2^{3,7}\text{M}^{4,83}\frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Na}^{43}\text{Ca}^{34}\text{Mg}^{20}}$

Tabela 1 cd.

Numer, miejscowość, ujęcie	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^2\text{H}$ [‰]	Tryt [TU]	$\beta$ [-]	Wiek	Formuła Kurtlowa
14. Leluchów, L-4	-11,72	-84,8	0,0 (2000)		woda glacjalna / G	$\text{CO}_2^{2,3}\text{M}^{5,66} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Na}^{65}\text{Mg}^{16}\text{Ca}^{15}}$
15. Muszyna, źr. Wapienne	-10,76	-72,8	3,2±0,5 (2001)		woda współczesna / W	$\text{CO}_2^{1,9}\text{M}^{2,1} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Ca}^{77}\text{Mg}^{15}\text{Na}^7}$
16. Muszyna, Anna	-10,5	-74,2	13,8–12,1 (1995–1998)	zmiennie	woda współczesna + woda przedwspółczesna / W	$\text{CO}_2^{3,0}\text{M}^{1,67} \frac{\text{HCO}_3^{97}\text{SO}_4^1\text{Cl}^1}{\text{Ca}^{62}\text{Mg}^{28}\text{Na}^5}$
17. Muszyna, Antoni	-11,55	-81,6	0,0 (1995–2000)		woda glacjalna / G	$\text{CO}_2^{2,4}\text{M}^{8,78} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Mg}^{71}\text{Ca}^{15}\text{Na}^{12}}$
18. Muszyna, Milusia	-10,6	-74,9	11–5,4 (1973–1998)	0,40–0,90	woda współczesna (22–90 lat) + woda przedwspółczesna / W	$\text{CO}_2^{3,0}\text{M}^{3,0} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Mg}^{48}\text{Na}^{25}\text{Ca}^{24}\text{K}^1}$
19. Muszyna, Stanisław	-10,0	-69	6,0±0,5 (2002)		woda współczesna / W	$\text{CO}_2^{2,3}\text{M}^{3,31} \frac{\text{HCO}_3^{97}\text{SO}_4^1}{\text{Ca}^{78}\text{Mg}^{17}\text{Na}^2}$
20. Muszyna, Józef	-10,1	-72	5,2±0,5 (2002)		woda współczesna / W	$\text{CO}_2^{2,0}\text{M}^{1,95} \frac{\text{HCO}_3^{98}\text{SO}_4^1}{\text{Ca}^{68}\text{Mg}^{25}\text{Na}^5}$
21. Muszyna, IN-1	-11,64	-84,05	1,2±0,5 (2001)		woda glacjalna / G	$\text{CO}_2^{2,0}\text{M}^{5,2} \frac{\text{HCO}_3^{98}\text{SO}_4^1}{\text{Mg}^{53}\text{Na}^{26}\text{Ca}^{19}\text{K}^1}$
22. Muszyna, IN-2	-10,96	-85,35	0,2±0,5 (2001)		woda glacjalna / G	$\text{CO}_2^{2,1}\text{M}^{5,9} \frac{\text{HCO}_3^{98}\text{SO}_4^1\text{Cl}^1}{\text{Mg}^{39}\text{Ca}^{37}\text{Na}^{22}\text{K}^1}$
23. Muszyna, IN-3	-11,98	-84,0	0,4±0,3 (2003)		woda glacjalna / G	$\text{CO}_2^{2,1}\text{M}^{3,5} \frac{\text{HCO}_3^{97}\text{SO}_4^1\text{Cl}^1}{\text{Mg}^{40}\text{Ca}^{39}\text{Na}^{19}\text{K}^1}$
24. Złockie, Z-3	-10,6	-74	21,7 do 14,4 (1995–1998)	0,00	woda współczesna (~14 lat) / W	$\text{CO}_2^{1,4}\text{M}^{2,0} \frac{\text{HCO}_3^{96}}{\text{Ca}^{69}\text{Mg}^{24}\text{Na}^6}$
25. Złockie, Z-2	-11,8	-83	0,0±0,5 (1995)		woda glacjalna / G	$\text{CO}_2^{2,1}\text{M}^{7,7} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Mg}^{46}\text{Na}^{32}\text{Ca}^{18}}$
26. Złockie, Z-1	-10,9	-76	13,5–9,7 (1995–1998)	zmiennie	woda współczesna + glacjalna / M	$\text{CO}_2^{2,7}\text{M}^{4,2} \frac{\text{HCO}_3^{96}}{\text{Mg}^{36}\text{Ca}^{36}\text{Na}^{26}}$
27. Szczawnik, źr. Za Cerkwią	-11,45	-79	4,5–4,0 (1995–2003)	0,00 0,063	woda współczesna (~340 lat), lub ~3 lat + przedwspółczesna / M	$\text{CO}_2^{1,9}\text{M}^{2,60} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Na}^{42}\text{Ca}^{33}\text{Mg}^{27}}$
28. Miłik, źr. Na Głębokiem	-10,7	-76	23,9–14,9 (1995–2006)	0,00	woda współczesna (60 lat) / W	$\text{CO}_2^{1,9}\text{M}^{1,1} \frac{\text{HCO}_3^{97}\text{SO}_4^1\text{Cl}^1}{\text{Ca}^{74}\text{Mg}^{19}\text{Na}^3}$

Tabela 1 cd.

Numer, miejscowość, ujęcie	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^2\text{H}$ [‰]	Tryt [TU]	$\beta$ [-]	Wiek	Formuła Kurtowa
29. Miłik, K-1	-10,6	-75,15	5,7±0,3 (2006)		woda współczesna + woda glacialna / M	$\text{CO}_2^{3,0}\text{M}^{7,1} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Mg}^{53}\text{Ca}^{28}\text{Na}^{17}}$
30. Miłik, M-2	-11,04	-79,4	2,9±0,3 (2006)		woda współczesna + woda glacialna / M	$\text{CO}_2^{2,0}\text{M}^{6,6} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Mg}^{30}\text{Ca}^{31}\text{Na}^{17}}$
31. Miłik, M-4	-11,10	-80,6	1,1±0,3 (2003)		woda glacialna / G	$\text{CO}_2^{2,6}\text{M}^{6,24} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Mg}^{46}\text{Ca}^{37}\text{Na}^{16}}$
32. Miłik, M-9	-12,28	-87,5	0,2±0,3 (2004)		woda glacialna / G	$\text{CO}_2^{2,5}\text{M}^{3,89} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Mg}^{65}\text{Ca}^{28}\text{Na}^5}$
33. Andrzejówka, A-1	-10,30	-73,8	1,3±0,3 (2006)		woda przedwspółczesna + woda współczesna / W	$\text{CO}_2^{1,1}\text{M}^{1,88} \frac{\text{HCO}_3^{95}\text{SO}_4^{2}\text{Cl}^2}{\text{Mg}^{36}\text{Na}^{31}\text{Ca}^{31}}$
34. Andrzejówka, A-2	-10,8	-77,15	3,4±0,3 (2006)		woda współczesna + woda glacialna / M	$\text{CO}_2^{1,4}\text{M}^{2,85} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Mg}^{46}\text{Na}^{34}\text{Ca}^{18}}$
35. Andrzejówka, A-5	-11,55	-80,9	0,0±0,3 (2006)		woda glacialna / G	$\text{CO}_2^{2,5}\text{M}^{4,93} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Na}^{41}\text{Mg}^{39}\text{Ca}^{18}}$
36. Żegiestów, Anna	-10,5	-73	26-8,5 (1973-1997)	0,75	woda współczesna (~55 lat) / W	$\text{CO}_2^{2,8}\text{M}^{2,4} \frac{\text{HCO}_3^{98}}{\text{Ca}^{66}\text{Mg}^{30}\text{Na}^2}$
37. Żegiestów, II	-11,2	-83	0,3±0,5 (1995)		woda glacialna / G	$\text{CO}_2^{1,8}\text{M}^{13,6} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Mg}^{36}\text{Na}^{33}\text{Ca}^8}$
38. Zubrzyk, Z-2	-11,10	-78,65	5,2±0,4 (2007)		woda współczesna + woda glacialna / M	$\text{CO}_2^{1,6}\text{M}^{2,3} \frac{\text{HCO}_3^{97}}{\text{Ca}^{45}\text{Mg}^{30}\text{Na}^{26}}$
39. Zubrzyk, Z-3*	-11,9	-81	0,0±0,3 (2006)		woda glacialna / G	$\text{CO}_2^{1,8}\text{M}^{12,5} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Na}^{67}\text{Mg}^{56}\text{Ca}^5}$
40. Wierchomla, Źródło	-10,9	-76	10,3-6,4 (1995-2001)	0,66	woda współczesna (30 lat) + woda przedwspółczesna / M	$\text{CO}_2^{2,1}\text{M}^{2,49} \frac{\text{HCO}_3^{96}\text{SO}_4^4}{\text{Ca}^{52}\text{Mg}^{36}\text{Na}^8}$
41. Wierchomla, Źr. Wierchomla	-10,8	-76	7,7 (2001)		woda współczesna + woda przedwspółczesna / M	$\text{CO}_2^{1,9}\text{M}^{2,14} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Ca}^{67}\text{Mg}^{21}\text{Na}^8}$
42. Głębokie, Źr. Kinga	-10,8	-76	25-3,9 (1973-2001)	0,85	woda współczesna (~25 lat) + woda przedwspółczesna / M	$\text{CO}_2^{2,5}\text{M}^{3,37} \frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Na}^{49}\text{Ca}^{28}\text{Mg}^{20}}$
43. Piwniczna, P-5	-10,15	-73	15,6-13,3 (1995-1998)	0,00	woda współczesna (~120 lat) / W	$\text{CO}_2^{2,7}\text{M}^{2,1} \frac{\text{HCO}_3^{95}}{\text{Ca}^{40}\text{Mg}^{31}\text{Na}^{26}}$

Tabela 1 cd.

Numer, miejscowość, ujęcie	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^2\text{H}$ [‰]	Tryt [TU]	$\beta$ [-]	Wiek	Formuła Kurtowa
44. Piwniczna, P-2	-11,1	-78	2,0-1,6 (1995-98)	0,92	woda glacialna + 8% wody współczesnej (~70 lat)/M	$\text{CO}_2^{2,6}\text{M}^{3,09}\frac{\text{HCO}_3^{99}}{\text{Ca}^{50}\text{Mg}^{28}\text{Na}^{20}}$
45. Piwniczna, P-7, po pogłębieniu	-11,2	-78,85	n.m.		woda glacialna/G	$\text{CO}_2^{2,0}\text{M}^{5,93}\frac{\text{HCO}_3^{98}}{\text{Mg}^{38}\text{Na}^{32}\text{Ca}^{28}}$

$\beta$  – frakcja wody bez trytu w modelu matematycznym użytym do obliczenia wieku trytowego (Maloszewski i Zuber, 1996); wiek – w latach podano średni wiek składowej z trytem (frakcja 1- $\beta$ ); W – dominacja wody współczesnej, M – woda mieszana o różnym wieku, G – dominacja wody glacialnej; n.m. – nie mierzone; \* tymczasowy numer PBG Geoprofil

ski, Zuber, 1996). Dla innych szczaw oszacowano okres zasilania na podstawie pojedynczych oznaczeń trytu i składu izotopowego wody. Szczawy współczesne są zazwyczaj typu  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  o mineralizacji  $\leq 3 \text{ g/dm}^3$ , np. wody nr 1, 2, 3, 8, 9, 12, 15, 19 i 28. Niektóre wody przedwspółczesne są również typu  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ , np. nr 6 i niektóre wody zwykłe w Miliku (wody z otworów M-5 i M-7 na fig. 1 i 2), których skład izotopowy wskazuje na zasilanie w jakimś cieplejszym okresie holocenu, co sugeruje wyraźnie przedwspółczesny wiek wody. Z drugiej strony zdarzają się szczawy zasilane współcześnie, mające podwyższoną zawartość  $\text{Mg}^{2+}$  (nr 20, 24, 36), a czasem  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Na}^+$  (nr 43), co utrudnia jednoznaczną interpretację.

Wody glacialne mają zazwyczaj znacznie wyższą mineralizację (pow.  $5 \text{ g/dm}^3$ ), z dominacją wśród kationów  $\text{Mg}^{2+}$  (nr 10, 17, 21, 22, 23, 25, 31, 37 i 45) albo  $\text{Na}^+$  (nr 14, 35 i 39). Istnieją jednak wyjątki, gdzie w wodzie glacialnej dominuje  $\text{Ca}^{2+}$ , pomimo podwyższonej zawartości  $\text{Mg}^{2+}$  (nr 11 i 32). Wysoka mineralizacja jest rezultatem długotrwałego rozpuszczania minerałów skałotwórczych, ułatwionego przez strumień  $\text{CO}_2$  migrujący z dużych głębokości. Stosunki zawartości głównych kationów są w dominującym stopniu wynikiem wymiany kationowej  $\text{Ca}^{2+}$  na  $\text{Mg}^{2+}$  i/lub  $\text{Na}^+$ , najsilniej widocznej w wodzie nr 39. Taka wymiana przebiega w szczawach w podobny sposób jak w wodach zwykłych i różni się od wymiany zachodzącej w solankach sedimentacyjnych, gdzie zawartość  $\text{Na}^+$  zwykle maleje.

Interpretacja wieku wody jest często niejednoznaczna, przypuszczalnie głównie wskutek mieszania się wód na wypływach lub w otworach. Jest kilka źródeł, w których mimo obecności trytu skład izotopowy i chemiczny wody, reprezentowany przez typy  $\text{HCO}_3\text{-Mg-Na}$ ,  $\text{HCO}_3\text{-Na}$ ,  $\text{HCO}_3\text{-Na-(Ca)-(Mg)}$  i  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ , sugeruje możliwość mieszania się wód współczesnych z wodami zasilanymi w okresie chłodniejszego klimatu holocenu lub z wodami przedwspółczesnymi, zasilanymi w obszarach najwyższych wzniesień (np. źródła nr 4, 5, 27, 40, 41 i 42). Za pierwszą możliwością przemawia wykazane istnienie wód holocen-skich (M-5 i M-7), zasilanych w klimacie cieplejszym od obecnego, co oznacza możliwość istnienia również zachowanych wód, będących rezultatem zasilania w jakimś okresie chłodniejszym holocenu, np. około 300 lat temu. Szczawy, będące rezultatem mieszania się różnych wiekowo wód, występują w szeregu ujęć (np. nr 10, 13, 16, 18, 26, 29, 30, 33, 34, 38 i 44), które często charakteryzują się zmienną proporcją mieszania się, co może objawiać się nieregularnie zmiennym stężeniem trytu i/lub zmiennym składem izotopowym.

W konkluzji można stwierdzić, że mimo pewnych ograniczeń zarówno skład chemiczny, jak i mineralizacja szczaw karpacckich są w znacznym stopniu związane z wiekiem wód. W pewnych przypadkach znajomość tych parametrów może być wykorzystana do lepszej identyfikacji wieku wody i procesu mieszania się znacząco różnych wiekowo wód. Należy jednak brać pod uwagę specyfikę badanego złoża, gdyż w niektórych rejonach (złożach) wody współczesne mogą mieć podwyższone zawartości  $\text{Na}^+$  i/lub  $\text{Mg}^{2+}$ , a w innych złożach wody starsze niekoniecznie mają podwyższone zawartości tych kationów.

## LITERATURA

- CIEŻKOWSKI W., ZUBER A., 1995 – Stabilne izotopy tlenu i wodoru w zwykłych wodach podziemnych centralnej części Karpat polskich. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, t. 7: 245–250. Wyd. PROFIL, Kraków.
- CIEŻKOWSKI W., ZUBER A., 1997 – Wstępne dane o wodach glacialnych w niektórych ujęciach wód leczniczych Beskidu Sądeckiego. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, t. 8: 327–329. Wyd. J. Wojewoda, Wrocław.
- RAJCHEL L., ZUBER A., DULIŃSKI M., RAJCHEL J., 2005 – Składy izotopowe i chemiczne oraz wieki wody ze źródeł siarczkowych w polskich Karpatach. *W: Współczesne problemy hydrogeologii* (red. A. Sadurski, A. Krawiec), t. 12: 583–588. Wyd. UMK, Toruń.
- RÓŻAŃSKI K., ZUBER A., 2000 – Wody infiltracji glacialnej w Europie – mit czy rzeczywistość. *Prz. Geol.*, **48**, 9: 796–804.
- MAŁOSZEWSKI P., ZUBER A., 1996 – Lumped parameter models for the interpretation of environmental tracer data. *W: Manual on mathematical models in isotope hydrology*: 9–58. IAEA-TECDOC-910, IAEA, Vienna.
- ZUBER A., RÓŻAŃSKI K., CIEŻKOWSKI W. (red.), 2007 – Metody znacznikowe w hydrogeologii – poradnik metodyczny. Wyd. PWrocł., Wrocław.

## SUMMARY

There are many occurrences of different highly mineralized waters in the Polish Western Carpathians. Within the present work, selected examples of common CO<sub>2</sub>-rich waters are discussed to show that their chemical composition and total dissolved solids (TDS) depend strongly on the age of water. Ages of modern waters were determined from the records of tritium data with the aid of box-models. Pre-modern Holocene waters were identified as those free of tritium and having the isotope composition resembling that of modern waters. Numerous occurrences of waters with the isotope composition much lighter than that of modern water were regarded as originating from recharge at the final stages of the last glacial period (they are shortly called glacial waters or glacial age waters). Modern waters are of the HCO<sub>3</sub>-Ca

type with TDS usually below 3 g/l (e.g. Nos. 1, 2, 3, 8, 9, 12, 15, 19 and 28). Glacial age waters are of different types with increased contents of Mg<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup>, or Na<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup>, with TDS usually above 5 g/l (e.g. Nos. 10, 17, 21, 22, 23, 25, 31, 37 and 45 with elevated Mg<sup>2+</sup> contents; or Nos. 14, 35 and 39 with elevated Na<sup>+</sup> content). Exceptions are observed in some areas. For instance, Ca<sup>2+</sup> may dominate in glacial age water in spite of elevated Mg<sup>2+</sup> content (e.g. Nos. 11 and 32). Despite of some limitations, chemical composition and TDS contents are helpful in qualitative identification of waters for which neither tritium nor isotope data are available. In some springs and wells, a mixing between waters of distinctly different ages occurs, as it can be deduced from the isotope and chemical data.