

ZRÓŻNICOWANIE SKŁADU FIZYKOCHEMICZNEGO WÓD TYPU ZUBER

VARIABILITY IN THE PHYSICOCHEMICAL COMPOSITION OF ZUBER WATER

EDYTA MARDAS-KONICKA¹

Abstrakt. Zuber to unikatowe wody mineralne w skali światowej. Ze względu na zawartość składników mineralnych są wykorzystywane w balneoterapii. Na podstawie badań prowadzonych w ramach Ruchu Uzdrawiskowego Zakładu Górniczego w Krynicy-Zdroju i wyników analiz fizykochemicznych określono zróżnicowanie składu fizykochemicznego szczawy typu Zuber z poszczególnych odwiertów. Wyróżniono dwa typy Zuberów HCO_3^- -Na (Zuber I, Zuber III i Zuber IV) oraz HCO_3^- -Na-Mg (Zuber II). Głównymi składnikami, które mają wpływ na typ chemiczny szczawy jest anion HCO_3^- , natomiast z kationów jon Na^{2+} i tylko w szczawie udostępnionej odwiertem Zuber II również jon Mg^{2+} . Zawartość HCO_3^- waha się od 10841 do 19969 g/dm^3 , Na^{2+} od 3369 do 9650 g/dm^3 , a Mg^{2+} od 145 do 802 mg/dm^3 . Mineralizacja szczawy typu Zuber waha się od 16 575–29 260 mg/dm^3 , a zawartość CO_2 od 880 do 2984 mg/dm^3 .

Słowa kluczowe: wody lecznicze Zuber, skład chemiczny, płaszczowina magurska, Karpaty zewnętrzne.

Abstract. Zuber is a unique water type across the world due to its mineralization and the content of individual components. This carbonated water is used in balneotherapy. On the basis of both research carried out as part of the spa activity of the Mining Plant in Krynica-Zdrój and the results of physicochemical analysis, the physicochemical composition of Zuber carbonated waters was determined in some wells. Two types of Zuber have been distinguished: HCO_3^- -Na (Zuber I, Zuber III and Zuber IV) and HCO_3^- -Na-Mg (Zuber II). The main components affecting the chemical type of the waters are the HCO_3^- anion and the Na^{2+} cation, as well as the Mg^{2+} ion that is available only in the Zuber II carbonated water. The HCO_3^- content varies from 10.841 to 19.969 mg/dm^3 , Na^{2+} from 3.369 to 9.650 mg/dm^3 , and Mg^{2+} from 145 to 802 g/dm^3 . The mineralization of the Zuber carbonated waters varies from 16.575–29.260 g/dm^3 , and the CO_2 content is between 880 and 2.984 mg/dm^3 .

Key words: therapeutic water Zuber type, chemical composition, Magura Nappe, Outer Carpathians.

WSTĘP

Wody lecznicze typu Zuber zostały odkryte wykonanym w latach 1912–1914 odwiertem Zuber I (nr 2) w Krynicy-Zdroju. Odwiert zaprojektował i nadzorował prof. Uniwersytetu Lwowskiego Rudolf Zuber. Wywiercony został metodą udarową do głęb. 799,0 m, udostępniając szczawę o mineralizacji 24,2 g/dm^3 typu HCO_3^- -Na+I+Fe. W latach 1958–1960 przeprowadzono całkowitą rekonstrukcję otworu, jednocześnie pogłębiając go do 810,0 m.

Odwiert Zuber II (nr 11) powstał w latach 1929–1933 pod kierunkiem prof. Uniwersytetu Jagiellońskiego Jana Nowaka. Zlokalizowany został zaledwie 85 m na zachód od odwiertu Zuber I. Podczas wiercenia na końcowych głębokościach (948 m), 17 lipca 1933 r., nastąpił niekontrolowany wybuch dwutlenku węgla, który uniemożliwił prowadzenie dalszych prac. Wybuch opanowano dopiero po paru dniach, zakładając odpowiednią głowicę. Od 1947 r. odwiert wykorzystywano głównie jako źródło dwutlenku węgla do produkcji suchego lodu. Niewielkie ilości szczawy typu HCO_3^-

¹ Uzdrawiskowy Zakład Górniczy, Uzdrawisko Krynica-Żegiestów S.A., ul. Nowotarskiego 9/4, 33–380 Krynica-Zdrój; e-mail: emkonicka@krynica.zanka.pl.

wszystkich głębokich wierceniach (Zuber I – na głęb. 720–810 m; Zuber II na głęb. 727–948,5 m; Zuber III na głęb. 762–935 m i Zuber IV na głęb. 280–803,2m). Są to piaskowce gruboławicowe, średnioziarniste, muskowitowe, przelawicowe łupkami ilastymi (Oszczytko i in., 1999; Oszczytko, Zuchiewicz, 2007).

Wiek utworów należących do formacji magurskiej (strefy bystrzyckiej) określono na środkowy–późny eocen, a jej miąższość wynosi 1150–1300 m (Oszczytko, Oszczytko-Clowes, 2010).

Kontakt tektoniczny podjednostek bystrzyckiej i krynickiej odbywa się pomiędzy ogniwem z Mniszka strefy bystrzyckiej a formacją z Zarzecza lub szczawnicką, należącą do formacji krynickiej. Jest to prawie pionowy uskok biegnący równoległe do tzw. „linii Zuberów”, na południowo–zachodnim i południowym stoku Góry Parkowej (742 m n.p.m.), w obrębie wód potoku Kryniczanki i Czerwonego Potoku (fig. 1; Świdziński, 1972; Oszczytko i in., 1999).

Do strefy krynickiej należy formacja szczawnicka. Jest to cienko- i średnioławicowy flisz o miąższości 200–300 m reprezentowany przez drobnoziarniste, niebieskoszare piaskowce i łupki ilaste. Formacja szczawnicka przykryta jest formacją z Zarzecza wykształconą w postaci cienko- lub średnioławicowych piaskowców, mułowców i łupków marglistych, których miąższość wynosi 450–650 m (Świdziński, 1972). W obrębie tych warstw występuje kilka pakietów piaskowców gruboławicowych i zlepieńców ogniw krynickiego. Wiek utworów strefy krynickiej określono na paleocen–eocen.

We wszystkich czterech odwiertach Zuber woda pojawiła się po przewierceniu całego lub prawie całego (w odwiertach Zuber III) kompleksu ogniw łupków z Mniszka formacji magurskiej (Bogacz, Węclawik, 1961; Ciężkowski i in., 1999). Ogniwo to wzdłuż dyslokacji krynickiej graniczy z formacją z Zarzecza i szczawnicką strefy krynickiej. To właśnie w tej strefie zaburzeń tektonicznych dochodzi do mieszania się wód infiltracyjnych z metamorficznymi (Zuber, Ciężkowski, 2007) lub w różnych proporcjach z wodami diagenetycznymi (Rajchel, 2012), tworząc wody typu Zuber.

Zalegające poniżej piaskowce zuberowskie (ogniwo piaskowców popradzkich) to zbiornik wód mineralnych typu Zuber. Jest to złożo gazowo-wodne o charakterze szczelinowo-porowym. Ogniwo piaskowców popradzkich charakteryzuje słaba wodonośność, jak i niewielka wodoprzepuszczalność. Choć brak jest danych o szczelinowości skał, można oczekiwać, że strefa wód, ujmowana przez odwierty Zuber, jest strefą o zwiększonej ilości spękań towarzyszących przebiegającej w pobliżu głównej dyslokacji krynickiej (Ciężkowski i in., 1999).

CHEMIZ WÓD TYPU ZUBER

Rejon doliny Popradu charakteryzuje się pionową strefowością geochemiczną wód. Według Świdzińskiego (1972) w Krynicy-Zdroju można wyróżnić szczawy zwykle będące wodami płytszego krążenia, o mineralizacji do ok. 6 g/dm³

(typy HCO₃–Ca, HCO₃–Ca–Mg i HCO₃–Mg–Ca) oraz wody głębokiego krążenia – szczawy chlorkowe o mineralizacji około 28 g/dm³ typu HCO₃–Na lub HCO₃–Na–Mg.

Pierwsze analizy fizykochemiczne Zuberów wykonane zostały przez Leona Marchlewskiego w latach 1916–1929. Próbkę do analiz pochodziła z istniejącego już wówczas odwiertu Zuber I. W późniejszych latach 1941–1942, analizy wykonywał Benno Wagner. Wszystkie powojenne analizy wykonywane były w laboratorium Państwowego Przedsiębiorstwa Obsługi Technicznej Uzdrowisk Polskich. Od 1992 r., analizy fizykochemiczne wód leczniczych wykonywane są w laboratoriach AGH w Krakowie. Stały monitoring niektórych jonów wykonywanych jest przez UZG w Krynicy-Zdroju.

Pod względem mineralizacji szczawy z odwiertów Zuber, należą do najsilniej zmineralizowanych szczaw w Polsce. Według badań izotopowych (Ciężkowski i in., 1999), woda z odwiertów Zuber jest mieszaniną składowych infiltracyjnej i nieinfiltracyjnej.

Składowa nieinfiltracyjna według Ciężkowskiego i in. (1999) jest to woda uwalniana (również współcześnie) na dużych głębokościach w procesach związanych z niskotemperaturowym metamorfizmem. Coraz więcej badań przemawia jednak za tym, że składową tę stanowią wody uwalniane w procesie diagenetycznej (Zuber, Chowaniec, 2009; Rajchel, 2012).

Chemizm szczaw kształtowany jest przez obecność dwutlenku węgla. Jego geneza, podobnie jak składowej nieinfiltracyjnej, jest sporna. Według Świdzińskiego (1972) jest on pochodzenia wulkanicznego. Jednak nowsze badania (Ciężkowski i in., 2002) ugruntowały pogląd, że w Karpatach dominuje CO₂ związany z metamorfizmem lub diagenetą skał węglanowych, nie wykluczając jednak jego magmowego pochodzenia. Według najnowszych badań (Rajchel, 2012) jego geneza jest związana ze strefą subdukcji w głębokim podłożu Tatr.

Szczawy typu Zuber charakteryzują się dużym wykładnikiem gazowym w stosunku do pozostałych ujęć w Krynicy. W fazie gazowej dominuje dwutlenek węgla, którego stężenie przekracza 91–95% zawartości całego wydobywanego gazu. Badania wykonane w ramach dokumentacji zasobowej określiły wykładnik gazowy na poziomie od 300–580 nm³CO₂/m³. Pełny skład towarzyszącego szczawom typu Zuber gazu przedstawiono w tabeli 1.

Do analizy zróżnicowania składu fizykochemicznego szczaw typu Zuber posłużono się danymi z obserwacji i pomiarów prowadzonymi przez Uzdrowski Zakład Górniczy od 1962 r. oraz wykorzystano 157 analiz fizykochemicznych z lat 1916–2018. Na podstawie tych danych określono że:

- Średnia zawartość CO₂ w Zuberach wynosi od 880 do 2984 mg/dm³ (tab. 2, fig. 2). Najniższą wartość CO₂ odnotowano 1942 r. w szczawie z odwiertu Zuber I (880 g/dm³). Najniższe zawartości dwutlenku węgla odnotowywano w początkowych latach eksploatacji każdego z ujęć typu Zuber.
- Mineralizacja szczaw typu Zuber zawarta jest w przedziale od 16 575 (Zuber II) do 29 260 mg/dm³ (Zuber III) (tab. 2, fig. 3) i podobnie jak w przypadku zawartości CO₂, te najniższe wartości mineralizacji odnotowywano na początku eksploatacji ujęć.

- Zawartości jonów HCO_3^- wahają się w przedziale 10847–19969 mg/dm^3 (tab. 2, fig. 4). Jest to główny anion decydujący o typie szczaw z odwiertów Zuber.
- Zawartość jonów Cl^- w wodzie wzrasta wraz z głębokością odwiertów. Najwyższą zawartość jonu zanotowano w szczawie z odwiertu Zuber III 1277 mg/dm^3 , przy wahaniami 200–1277 mg/dm^3 (tab. 2, fig. 5). W szczawie z odwiertu Zuber III w roku 2005 nastąpił spadek zawartości jonu Cl^- , co było związane z rekonstrukcją urządzeń napowierzchniowych i wymianą rur eksploatacyjnych.
- Głównym kationem decydującym o typie Zuberów są jony Na^+ , a z odwiertu Zuber II również jony Mg^{2+} . Zawartość jonu Na^+ w szczawach typu Zuber wynosi od 3369–9650 mg/dm^3 (tab. 2, fig. 6). Najwyższą zawartość jonu odnotowano w odwiercie Zuber III w 1970 r.
- Zawartość jonów Mg wynosi od 145 do 540 mg/dm^3 dla szczaw z odwiertów Zuber I, Zuber III i Zuber IV (tab. 2, fig. 7). W szczawie z odwiertu Zuber II jego zawartość waha się od 491 do 802 mg/dm^3 i wpływa na typ hydrochemiczny wody.

Na podstawie analizy przedstawionych danych stwierdzono, że wody typu Zuber charakteryzują się stabilnością składu fizykochemicznego, a niewielkie wahania mieszczą się w granicach dopuszczanych norm.

PODSUMOWANIE

W latach 1912–1951 wykonano w Krynicy-Zdroju cztery odwierty Zuber o głębokości 670–935 m, usytuowane na zboczach Góry Parkowej. Ujęcia te eksploatują unikatowe

Tabela 1

Udział najważniejszych składników fazy gazowej w szczawach z odwiertów Zuber

Share of the most important gas phase components in carbonated waters from the Zuber wells

Nazwa ujęcia	Faza gazowa % [mol]				
	CO_2	N_2	CH_4	O_2	H_2S
Zuber I	92,4	5,46	1,72	0,37	śląd
Zuber II	91,3	6,43	1,98	0,33	śląd
Zuber III	95,5	2,77	1,77	0,00	śląd
Zuber IV	94,8	3,95	1,12	0,15	śląd

w skali światowej szczawy lecznicze typu HCO_3^- -Na i HCO_3^- -Na-Mg, o mineralizacji 21,0–28,0 g/dm^3 i zawartości CO_2 od 2,1 do 2,3 g/dm^3 . Wody te nazwano Zuberami od nazwiska ich odkrywcy. Analizując dane z lat 1916–2018, można zauważyć, że szczawy te charakteryzują się stałością składu chemicznego i poszczególnych jonów. Mineralizacja szczaw typu Zuber waha się od 16 575 do 29 260 mg/dm^3 , zawartość jonów HCO_3^- od 10841 do 19 969 mg/dm^3 , jonów Na^{2+} od 3369 do 9650 mg/dm^3 , a jonów Mg^{2+} od 145 do 802 mg/dm^3 . Skład fizykochemiczny szczaw z odwiertów Zuber I, Zuber III i Zuber IV jest zbliżony a typ hydrochemiczny jest identyczny HCO_3^- -Na, natomiast szczawa z odwiertu Zuber II charakteryzuje się najniższą mineralizacją, co jest związane z niższymi zawartościami poszczególnych jonów z wyjątkiem jonu Mg^{2+} , którego jest najwięcej w stosunku do wód

Tabela 2

Zakres zawartości poszczególnych parametrów w szczawach z ujęć Zuber [mg/dm^3]

The contents of individual parameters in Zuber carbonated waters [mg/dm^3]

	Nazwa ujęcia i analizowany okres w latach			
	Zuber I 1916–2018	Zuber II 1934–2018	Zuber III 1954–2018	Zuber IV 1966–2018
Głębokość ujęcia [m]	810,0	670,0	935,0	803,2
T°C	5,3–15,6	4,6–10,5	6,0–12,1	4,8–11,8
pH	6,3–8,2	6,0–9,5	6,5–7,7	6,6–7,8
Mineralizacja	2317–25366	16575–23509	24483–29260	24376–28258
CO_2	880–2858	1243–2628	1610–2984	1856–2770
Na^+	3450–6810	3369–5788	5903–9650	5474–7150
K^+	187–294	120–235	290–453	213–331
Li^+	3–22	3–29	4–24	30–95
Ca^{2+}	48–5–236	41,6–320–6	88–233	31–221
Mg^{2+}	260–510	491–802	145–394	420–540
Fe^{2+}	0,04–75,5	0,1–88,0	0,6–56,0	1,0–31,2
Cl^-	610–763	200–627	546–1277	682–894
I^-	1,0–4,4	0,2–1,6	1,1–7,4	1,2–1,9
SO_4^{2-}	25–103	30–108	39–106	90–134
HCO_3^-	10841–17726	11563–16938	16712–19969	17155–19699

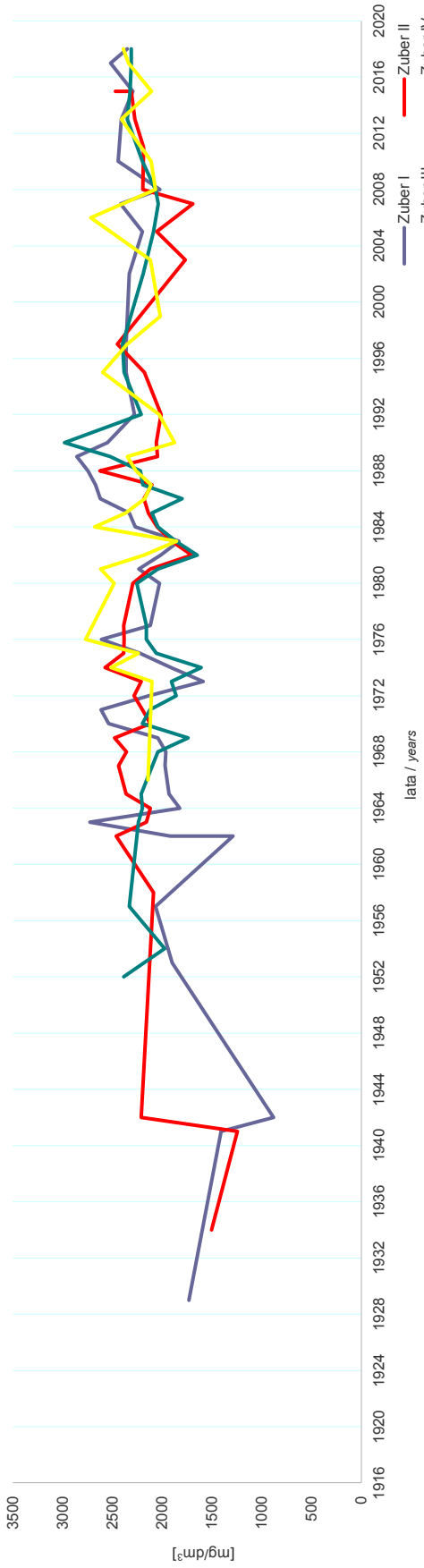


Fig. 2. Zawartość CO₂ w szczawach typu Zuber w latach 1930–2018
The content of CO₂ ions in carbonated waters in 1930–2018

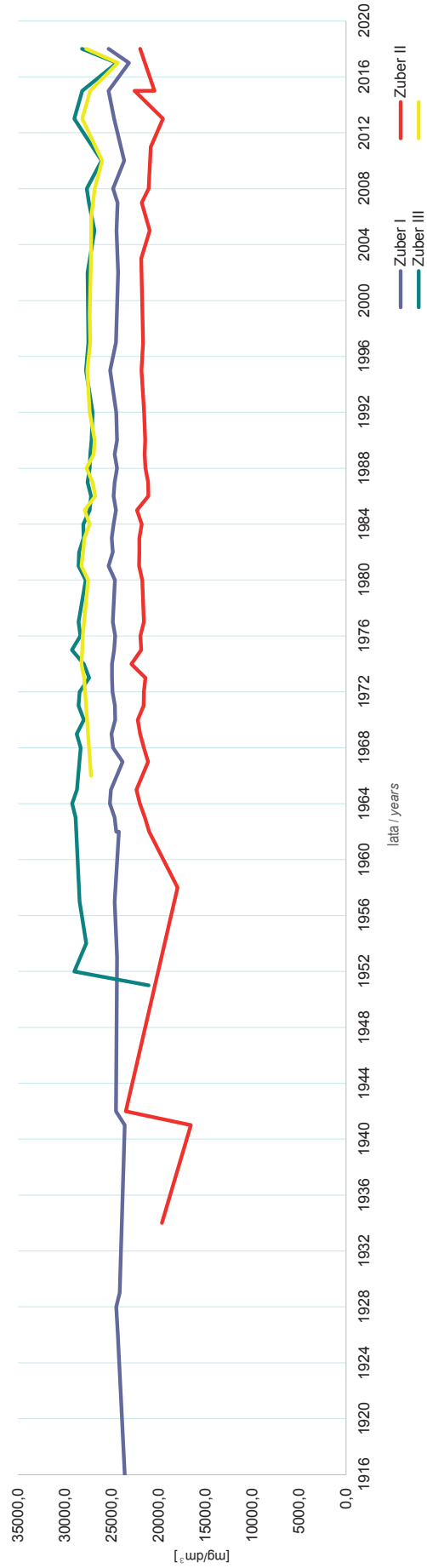


Fig. 3. Mineralizacja szczaw typu Zuber w latach 1916–2018
Mineralization of Zuber carbonated waters in 1916–2018

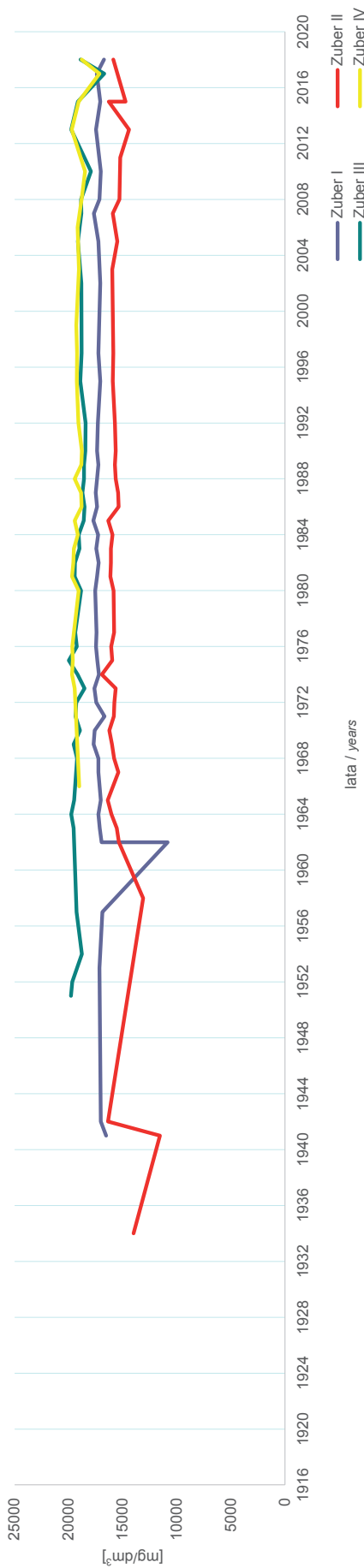


Fig. 4. Stężenia jonów HCO_3^- w szczawach typu Zuber w latach 1934–2018

The content of HCO_3^- ions in carbonated waters in 1934–2018

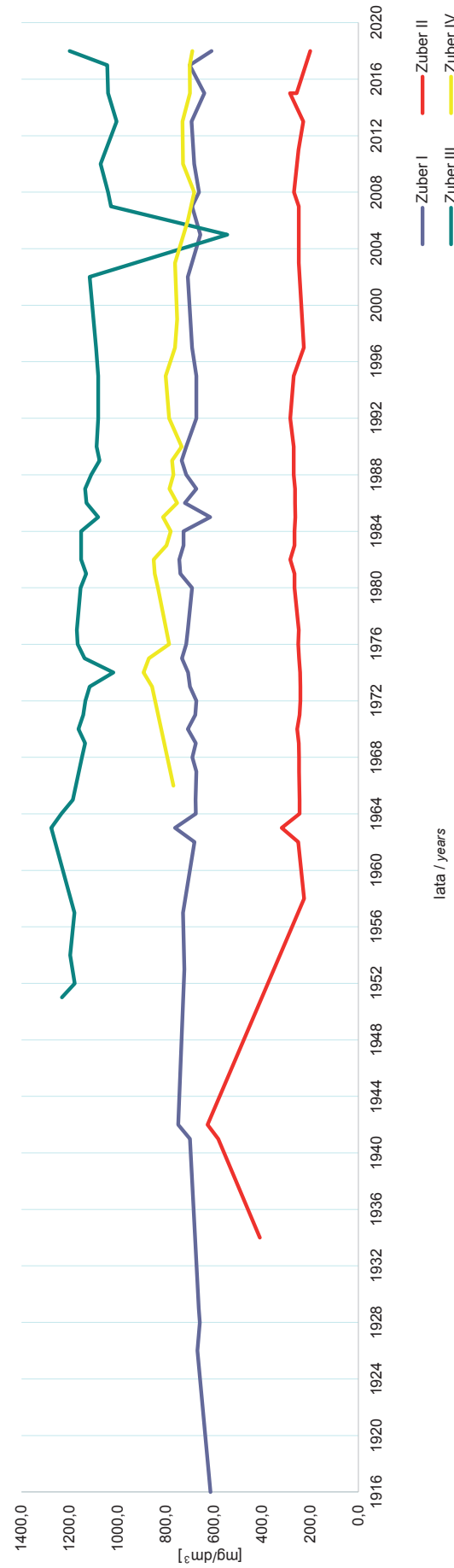


Fig. 5. Stężenia jonów Cl^- w szczawach typu Zuber w latach 1916–2018

The content of Cl^- ions in carbonated waters in 1918–2018

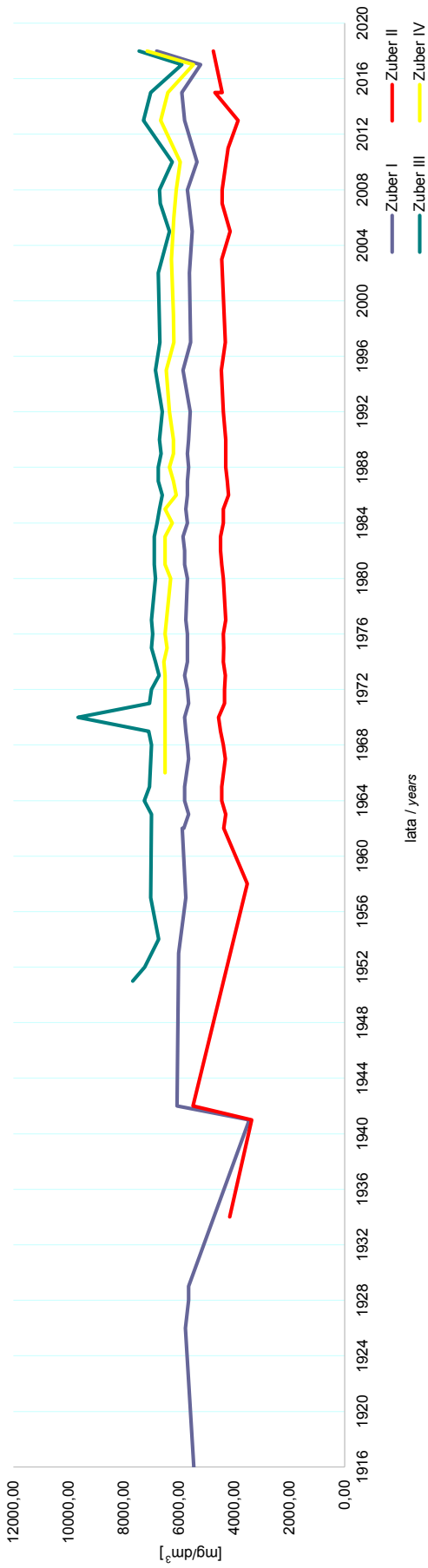


Fig. 6. Stężenia jonów Na⁺ w szczawach typu Zuber w latach 1916–2018

The content of Na⁺ ions in carbonated waters in 1918–2018

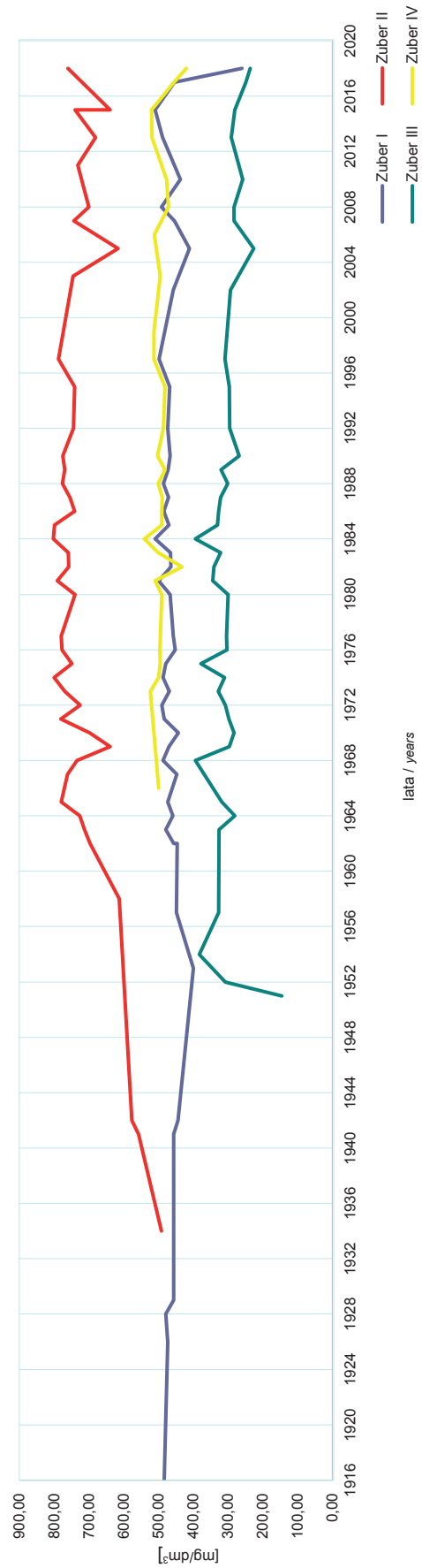


Fig. 7. Stężenia jonów Mg²⁺ w szczawach typu Zuber w latach 1916–2018

The content of Mg²⁺ ions in carbonated waters in 1918–2018

z pozostałych odwiertów, dlatego typ tej szczawy jest odmienny, $\text{HCO}_3\text{-Na-Mg}$.

Zubery to wody lecznicze wykorzystywane w uzdrowisku w balneoterapii oraz w przemyśle rozlewniczym.

Artykuł powstał w ramach Projektu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój POWER 2018–2022 realizowanego w AGH, na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska.

Podziękowania. Serdecznie dziękuję Pani prof. L. Rajchel za okazane wsparcie przy realizacji pracy, a także recenzentom prof. dr hab. inż. W. Ciężkowskiemu i dr hab. inż. Arkadiuszowi Krawcowi za cenne uwagi.

LITERATURA

- BOGACZ K., WĘCŁAWIK S., 1961 – Dokumentacja hydrogeologiczna dotychczasowych zasobów wód typu Zuber w kat. C [mat. niepubl.]. Arch. Uzdrowiska Krynica-Żegiestów S.A w Krynicy-Zdroju.
- CIĘŻKOWSKI W. i in., 1999 – Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne wód leczniczych i dwutlenku węgla (jako kopaliny towarzyszącej) ze złoża w uzdrowisku Krynica oraz ustalająca zasoby dyspozycyjne wód podziemnych (zwykłych oraz leczniczych i o właściwościach leczniczych) w zlewni Krynicyzanki. Arch. Uzdrowiska Krynica-Żegiestów S.A. w Krynicy-Zdroju.
- CIĘŻKOWSKI W. (red.), 2002 – Występowanie, dokumentowanie i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce. Poradnik Metodyczny. Wrocławskie Towarzystwo Naukowe, Wrocław.
- DOWGIAŁŁO J., KARSKI A., POTOCKI I., 1969 – Geologia surowców balneologicznych. Wydaw. Geol., Warszawa.
- DULIŃSKI M., 2018 – Znaczenie izotopów węgla w termodynamicznym modelu eksploatacji dwutlenku węgla w warunkach pracy okresowej odwiertu wody leczniczej Zuber I. *Acta Balneologica*, **60**, 4: 283–287.
- OSZCZYPKO N., OSZCZYPKO-CLOWES M., 2010 – Budowa geologiczna Krynicy-Zdroju i Muszyny (SE część Beskidu Sądeckiego, Zewnętrzne Karpaty Zachodnie). Mapa Geologiczna SE części Beskidu Sądeckiego w skali 1:25 00, PBG GEOPROFIL Sp. Z o.o., Kraków.
- OSZCZYPKO N., ZUCHIEWICZ W., 2007 – Geology of Krynica SPA, Western Outer Carpathians, Poland. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, **7**: 69–92.
- OSZCZYPKO N., MALATA E., OSZCZYPKO-CLOWES M., DUŃCZYK L., 1999 – Budowa geologiczna Krynicy (płaszczowina magurska). *Prz. Geol.*, **47**, 6: 549–560.
- PACZYŃSKI B., PŁOCHNIEWSKI Z., 1996 – Wody mineralne i lecznicze Polski. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- RAJCHEL L., 2012 – Szczawy i wody kwasowęglowe Karpat Polskich. Wydaw. AGH, Kraków.
- ŚWIDZIŃSKI H., 1972 – Geologia i wody mineralne Krynicy. *Pr. Geol.*, **70**: 1–105.
- ŚWIDZIŃSKI H. i in., 1953 – Dokumentacja naukowo-techniczna źródeł mineralnych w Krynicy. Arch. Uzdrowiska Krynica-Żegiestów S.A. w Krynicy-Zdroju.
- ZUBER A., 1987 – O pochodzeniu wód typu Zuber. *W: 25 lat górnictwa uzdrowskiego: 37–51*. Wydaw. AGH, Kraków.
- ZUBER A., CHOWANIEC J., 2009 – Diagenetic and other highly mineralized waters in the Polish Carpathians. *Appl. Geochem.*, **24**: 1899–1900.
- ZUBER A., CIĘŻKOWSKI W., 2007 – Geneza wód a modelowanie koncepcyjne podziemnych systemów wodonośnych. *W: Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych* (red. A. Zuber i in.): 126–148. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.

SUMMARY

In the years 1912–1951, four Zuber wells were drilled in Krynica-Zdrój to a depth from 670 to 935 m, situated on the slopes of Góra Parkowa. These wells extract world-renowned healing waters with $\text{HCO}_3\text{-Na}$ and $\text{HCO}_3\text{-Na-Mg}$ mineralization, with a TDS of 21.0–28.0 g/dm³ and a CO₂ content of 2.1–2.3 g/dm³.

These waters have been called Zuber, from the name of the discoverer. Analyzing the data from 1916–2018, it can be seen that these carbonated waters are characterized by constancy of chemical composition and individual ions. The mineralization of Zuber-type sorrel varies from 16.575 to 29.260 mg/dm³, the content of HCO_3 ions between 10.841 and

19.969 mg/dm³, Na²⁺ ions vary from 3.369 to 9.650 mg/dm³, and the content of Mg²⁺ ranges from 145 to 802 mg/dm³. The physicochemical composition of the sorrels from the Zuber I, Zuber III and Zuber IV wells is similar and the hydrochemical type is identical to $\text{HCO}_3\text{-Na}$, while the water from the Zuber II well is characterized by the lowest mineralization associated with a lower content of the individual ions, with the exception of Mg²⁺, whose content is the highest in relation to the water from other wells, therefore, the water shows a different, $\text{HCO}_3\text{-Na-Mg}$ type.

Zuber is therapeutic water used in the spa for balneotherapy and in the bottling industry.