

**Jan Macuda\*, Bogumiła Winid\***

## **MOŻLIWOŚCI ZAGOSPODAROWANIA WÓD O ZRÓŻNICOWANEJ MINERALIZACJI Z REJONU 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 zwykle wody podziemne, wody o podwyższonej mineralizacji, mineralne wody lecznicze, wody swoiste uznane za lecznicze oraz solanki. Podstawowym kryterium decydującym o możliwościach wykorzystania tych wód jest ich skład chemiczny. Zawartości poszczególnych składników, ich wzajemne relacje są odzwierciedleniem procesów zachodzących na drodze przepływu, a także czynnikiem decydującym o jakości wody. Zasoby wód słodkich na obszarze Karpat są mniejsze niż w wielu innych regionach Polski. Potwierdzeniem tego są także przyjęte indywidualne kryteria wydzielania Głównych Zbiorników Wód Podziemnych dla tego rejonu [2]. Wraz z intensywnym rozwojem w tym rejonie infrastruktury turystycznej, wypoczynkowej i uzdrowiskowej zachodzi konieczność gospodarczego wykorzystania wód podziemnych. Dlatego zarówno zwykłe wody podziemne, jak i zmineralizowane są przedmiotem uwagi. Przykładem poszukiwania takiego wykorzystania wód podziemnych jest rejon Czarnej.

### **2. BUDOWA GEOLOGICZNA I WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE REJONU WYSTĘPOWANIA BADANYCH WÓD**

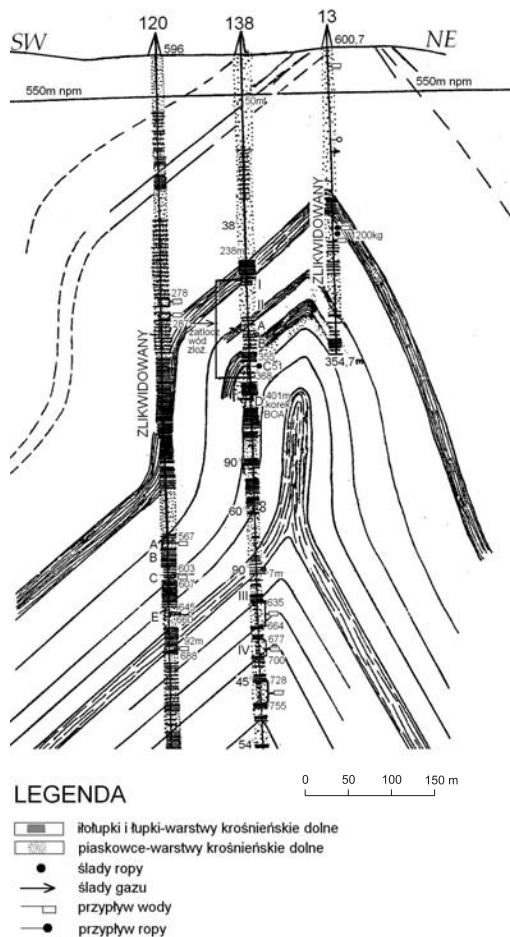
Złoże ropy naftowej Czarna znajduje się w Bieszczadach Niskich, w obrębie antykliny Bukowiny-Czarnej-Lipia, która jest jednym lokalnych wypiętrzeń Centralnego Synklinorium Karpat.

---

\* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

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

Siodło antykliny zbudowane jest z warstw krośnieńskich dolnych (rys. 1), synklina wypełniona jest warstwami krośnieńskimi górnymi [3]. Miąższość warstw krośnieńskich dolnych wynosi nawet ponad 1600 m, ale jest ona zmienna w różnych elementach syklinorium.



**Rys. 1.** Złoże ropy naftowej Czarna. Geologiczny przekrój poprzeczny I-I wg [10] (zmodyfikowany)

Warstwy krośnieńskie dolne (oligocen) – wykształcone są jako gruboławicowe piaskowce, drobno i średnioziarniste z dość dużą ilością ziarn miki. Ławice piaskowców, które osiągają nawet 1,5 m miąższości przegradzane są cienkimi warstwami 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 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).

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 rejonu są skomplikowane. Występuje tu jeden trzeciorzędowy poziom użytkowy, który tworzą zawadnione, spękane i porowate osady warstw krosnińskich górnych i dolnych. Poziom wód gruntowych nawiercony został na głębokości od 5 do 20 m. Z wydzieleniem horyzontów roponośnych (XI) wiąże się również wydzielenie horyzontów wodnych. Wody tych horyzontów są wodami podścielającymi dla horyzontów ropnych bądź okalającymi na skrzydłach struktury (8).

Wśród wód o podwyższonej mineralizacji wydzielono trzy zasadnicze typy, których występowanie związane jest z odpowiednimi horyzontami roponośnymi:

- 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  $\text{HCO}_3^-$  (średnio  $6000 \text{ mg/dm}^3$ ) i niskiej zawartości chlorków w większości poniżej normy dla przeciętnej wody słodkiej zdanej 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  $\text{Cl}^-$  od 1000 do  $2500 \text{ mg/dm}^3$ . Ilość w nich wodorowęglanów nie jest tak charakterystyczna jak dla I typu wód i wynosi przeciętnie  $4000 \text{ mg/dm}^3$ . Większa, niż dla wód typu I, jest w nich zawartość jodu (do kilkunastu  $\text{mg/dm}^3$ ). Najczęściej wynosi ona ok.  $12 \text{ mg/dm}^3$ .

Typ III wód, nawiercony poniżej 500 m, to wody typu  $\text{HCO}_3\text{-Cl}$  o średniej zawartości tych jonów około  $4000 \text{ mg/dm}^3$  i obecności  $\text{I}^-$  do kilkudziesięciu  $\text{mg/dm}^3$  [7].

### **3. OCENA MOŻLIWOŚCI ZAGOSPODAROWANIA BADANYCH WÓD NA PODSTAWIE ICH CHARAKTERYSTYKI CHEMICZNEJ**

Przedmiotem badań były wody ujęte na terenie kopalni Czarna, tj. woda ze źródła „Pod Kieratem”, woda z odwiertów nr 5 i 67. Na podstawie analiz chemicznych wykonanych w 2004 [4] roku można stwierdzić, że wody te charakteryzuje zdecydowana przewaga jonu  $\text{HCO}_3^-$ , niewielka zawartość chlorków (szczególnie mała w przypadku wód ze źródła „Pod Kieratem” i z odwiertu nr 67). Są to wody związane z aktywną strefą wymiany, świadczą o tym, poza niewielką mineralizacją, wartości wskaźników hydrochemicznych, przedstawione w tabeli 1.

**Tabela1**  
Charakterystyka chemiczna badanych wód

Charakterystyka chemiczna	Ujęcie wody		
	Źródło „Pod Kieratem”	Odwiert nr 67	Odwiert nr 5
Typ wody	0,03% HCO <sub>3</sub> -Ca-Mg	0,04% HCO <sub>3</sub> -Na-Ca-Mg	0,12% HCO <sub>3</sub> -Na, F
Mineralizacja [mg/dm <sup>3</sup> ]	288,83	393,217	1235,317
Wskaźnik hydrochemiczny	Wartość wskaźnika		
$\frac{rNa^+}{rCl^-}$	1,14	21,43	9,58
$\frac{rHCO_3^-}{rCl^-}$	32,66	42,64	9,1
$r \frac{Ca^{2+}}{(SO_4^{2-} + HCO_3^-)}$	0,67	0,32	0,03
$\frac{rNa^+ + rK^+}{rCl^-}$	1,36	21,84	9,63
$\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$	207,51	183,54	2,18
$\frac{Cl^-}{Br^-}$	–	19,47	56,96

Typ badanych wód HCO<sub>3</sub>-Ca-Mg, HCO<sub>3</sub>-Na, HCO<sub>3</sub>-Na-Ca-Mg oraz wartości wskaźnika  $\frac{rHCO_3^-}{rCl^-} > 1$  potwierdzają zasilanie ujęć dopływem wód infiltracyjnych. W strefach związanych z naturalnym obiegiem wody nośnikiem jonów są węglany, których koncentracja wzrasta podczas drogi przepływu wraz z procesem rozpuszczania CaCO<sub>3</sub>. Zawartość HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> wzrasta do momentu nasycenia CaCO<sub>3</sub>, ale jednocześnie wzrasta także zawartość Cl<sup>-</sup>. W pewnym momencie drogi przepływu, koncentracja chlorków będzie dalej rosła przy stałej wartości HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Dlatego wskaźnik ten może być miernikiem długości drogi przepływu od strefy zasilania [11]. O dopływie ze strefy aktywnej wymiany wody świadczy też wartość wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$ . Wskaźnik ten może być miernikiem procesu wymiany jonowej. W grupie o wartościach > 1,0 zachodzi proces wymiany jonów Ca<sup>2+</sup> na Na<sup>+</sup>. Proces ten i wartości wskaźnika są charakterystyczne dla strefy aktywnej wymiany wód. Wskaźnikiem, który świadczy o procesach diagenety zachodzących w głębokich izolowanych strukturach (procesach dolomityzacji, wymiany jonowej), jest wskaźnik  $r \frac{Ca^{2+}}{(SO_4^{2-} + HCO_3^-)}$ . W badanych wodach osiąga wartości < 1, co jest charakterystyczne dla wód zwykłego cyklu

hydrologicznego [10]. Dla wód płytkiej cyrkulacji charakterystyczne są wartości wskaźnika  $\frac{rNa^+ + rK^+}{rCl^-} > 0,2$  [12].

Wskaźnik  $\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$  jest wykorzystywany jako parametr oceny warunków utleniająco-redukcyjnych. Wartości z przedziału 10÷500 są charakterystyczne dla płytkich wód podziemnych ze strefy aktywnej wymiany z wodami infiltracyjnymi [6].

Wskaźnikiem, którego wartość dla ujęć z odwiertów nr 5 i nr 67 odbiega od wartości charakterystycznych dla wód pochodzenia infiltracyjnego, a także jest niższa niż wielkość charakteryzująca wodę morską, jest  $\frac{Cl^-}{Br^-}$ . Obniżenie wartości wskaźnika w stosunku do

wody morskiej świadczy, że wody były poddane odparowaniu kompaktacji i pozyskiwały brom z diagenety sedymentacyjnych osadów organicznych [2]. Niskie wartości tego wskaźnika są przesłanką występowania złóż bituminów.

Woda z odwiertu nr 5 w Czarnej jest wodą mineralną i z uwagi na zawartość jonu fluorokowego, w ilości 5,1 mg/dm<sup>3</sup>, można ją określić jako wodorowęglanowo-sodową, fluorokową. Na obszarze Karpat wiele wód mineralnych i swoistych zostało uznane za lecznicze. Woda potencjalnie lecznicza musi jednak spełnić wymogi jakościowe, określone przez miarodajne instytucje ochrony zdrowia, a także wykazywać stałość cech fizycznych i składu chemicznego (w granicach naturalnych wahań potwierdzonych wieloletnimi obserwacjami). Kopaliną o nazwie „woda lecznicza” staje się dopiero po formalnym uznaniu jej za leczniczą rozporządzeniem Rady Ministrów [5].

Wody o niskiej mineralizacji (ze źródła „Pod Kieratem” i woda z odwiertu nr 67) mogą być wykorzystane jako zwykłe wody pitne. Zawartości oznaczanych składników świadczą, że wody te nie wymagają uzdatniania. Jakość wód na podstawie chemicznej zawartości analizowanych składników określana jest jako bardzo dobra (klasa I). Woda z odwiertu nr 5 jest wodą mineralną 0,12-procentową wodorowęglanowo-sodową, fluorokową. Decyzja o wykorzystaniu badanych wód do celów pitnych powinna być podjęta po przeprowadzeniu kompleksowych badań chemicznych, zgodnie z obowiązującą procedurą [13].

#### 4. PODSUMOWANIE

W rejonie złoża Czarna wody podziemne występują w postaci naturalnych wypływów (źródła) i udostępnione są odwiertami. Są to wody o różnej mineralizacji. Badane wody charakteryzują się mineralizacją od poniżej 300 mg/dm<sup>3</sup> do ponad 1200 mg/dm<sup>3</sup>. 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  $\frac{rHCO_3^-}{rCl^-}$  wskazuje, że wody te związane są z płytkimi horyzontami wodonośnymi. Woda o podwyższonej mineralizacji (z odwiertu nr 5) zaliczana jest do I typu. Wody te jako pochodzące z obszaru aktywnej infiltracji są zasilane opadami atmosferycz-

nymi. O specyfice wód ujętych za pomocą odwiertów świadczy niska wartość wskaźnika  $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$ , charakterystyczna dla obszarów występowania bituminów, a także zawartość fluor- $\text{Br}^-$  ków dla wody mineralnej. Wartości parametrów chemicznych świadczą o dobrej jakości omawianych wód. Zwykle wody podziemne mogą być wykorzystane jako wody pitne. Natomiast wodę z ujęcia nr 5 można uznać za potencjalnie leczniczą.

## LITERATURA

- [1] Edmunds W.M.: *Bromine Geochemistry of British Groundwaters*. Mineralogical Magazine, vol. 60, 1996, 275–284
- [2] Kleczkowski A. (red): *Mapa obszarów Głównych Zbiorników Wód Podziemnych (GZWP) w Polsce wymagających szczególnej ochrony*. 1990
- [3] Łuczejko J., Szewczyk E.: *Dokumentacja geologiczna złoża ropy naftowej Czarna, dodatek nr 1*. PSPW Krosno 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] Paczyński B. (red.): *Ocena zasobów dyspozycyjnych wód leczniczych i potencjalnie leczniczych*. Warszawa, PIG 2002
- [6] Pazdro Z., Kozerski B.: *Hydrogeologia ogólna*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne 1990
- [7] Poprawa D., Witek K.: *Możliwości eksploatacji wód mineralnych w rejonie Czarnej koło Ustrzyk Dolnych*. Posiedzenia Naukowe PIG, nr 53, 1997, 88–90
- [8] *Opracowanie hydrogeologiczne i chemiczne wód wglębnych kopalni Czarna*. Krosno 1959
- [9] 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] Szewczyk S.: *Złoże ropy naftowej Czarna, geologiczny przekrój poprzeczny I-I*. 2002
- [12] Vengosh A., Rosenthal E.: *Saline groundwater in Israel: its bearing on the water crisis in the country*. Journal of Hydrology, 156, 1994, 389–430
- [13] Wittrup M.B., Kyser T.K.: *The petrogenesis of brines in Devonian potash deposits of western Canada*. Chemical Geology, vol. 82, 1990, 103–128
- [14] Rozporządzenie Ministra Środowiska. Dz.U. Nr 32, poz. 284