

Aleksandra Lewkiewicz-Małysa*, Bogumiła Winid*

INTERPRETACJA WSKAŹNIKÓW HYDROCHEMICZNYCH NA PRZYKŁADZIE WÓD WODOROWĘGLANOWYCH ANTYKLINY IWONICKIEJ**

1. WPROWADZENIE

Wody wodorowęglanowe o różnej mineralizacji, występujące w rejonie antykliny iwoniczkiej udostępniono zarówno w ich naturalnych wypływach (źródłach), jak i za pomocą odwiertów. Antyklina Iwonicza Zdroju – jedną z ważniejszych struktur tzw. synklinorium karpackiego, znajdującego się w obrębie jednostki śląskiej, budują utwory fliszowe paleogenu i kredy górnej. Wyższa część paleocenu i niższa eocenu to naprzemianległe poziomy łupków pstrych i piaskowców ciężkowickich, występujące w różnej ilości i miąższości. W obszarze występowania omawianych wód stwierdzono cztery poziomy piaskowców i cztery poziomy łupków [6]. Skomplikowana budowa geologiczna, obecność licznych dyslokacji ma wpływ na współwystępowanie wód zwykłych i mineralnych. Wody mineralne występują we wszystkich poziomach piaskowców ciężkowickich, ale większość związana jest z poziomem II piaskowca ciężkowickiego. Wody niskozmineralizowane przeważnie pochodzą z poziomu II piaskowca ciężkowickiego oraz warstw krośnieńskich.

Wśród wód wodorowęglanowych nisko- i średniozmineralizowanych przeważa typ: $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ i $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$, natomiast wody wysokozmineralizowane są typu $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$. Zróżnicowany skład chemiczny oraz obecność składników swoistych sprawia, że wody te są wykorzystywane przez działające tam od wieków uzdrowiska (Iwonicz Zdrój i Rymaków Zdrój) do kuracji pitnej, kąpielowej oraz produkcji butelkowanych wód mineralnych. Charakterystykę analizowanych wód, poziomy występowania oraz sposoby ich wykorzystania przedstawiono w tabeli 1.

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca wykonana w ramach badań statutowych

Tabela 1

Charakterystyka eksploatowanych ujęć wód wodorowęglanowych Iwonicza i Rymanowa

Nazwa Głębokość [m]	Poziom	Typ wody	Miner* [mg/dm ³]	CO ₂ * [mg/dm ³]	Przeznaczenie
Iwonicz					
Iza 19 120	II p.ciężk.	0,07% HCO ₃ -Na-Ca	691	40	kuracja pitna
Karol 2 39	II p.ciężk.	0,15% HCO ₃ -Cl-Na, I	1482	80	kuracja pitna
Klimkówka 27 482	III p.ciężk.	1,28% HCO ₃ -Cl-Na, I kwasowęglowa	12796	850	kuracja pitna
Rymanów					
Nad Leliwą źródło (górne)	II p.ciężk.	0,01% HCO ₃ -SO ₄ -Ca	101	0	wodociąg
Żelaziste źródło	II p.ciężk.	0,02% HCO ₃ -Ca	209	0	kuracja pitna
Nad Leliwą źródło (dolne)	I p.ciężk.	0,02% HCO ₃ -Cl-Na-Ca-Mg	221		wodociąg
Pod Kamie- niolomem ok. 40	I p.ciężk.	0,03% HCO ₃ -Ca	323	0	wodociąg
Hubin źródło	warstwy krośnieńskie	0,05% HCO ₃ -Ca-Mg	469	0	produkcja wody Celestynka
D9 35	warstwy krośnieńskie	0,05% HCO ₃ -Ca-Mg-Na	507	0	wodociąg
Anna źródło	warstwy menilitowe	0,05% HCO ₃ -Ca	522	0	kuracja pitna
D6 30	warstwy krośnieńskie	0,07% HCO ₃ -Ca-Mg	683		wodociąg
Jan źródło	II p.ciężk.	0,16% HCO ₃ -Cl-Na-Ca	1613	0	kuracja pitna
RZ5 562	III p.ciężk.	0,62% HCO ₃ -Cl-Na, I kwasowęglowa	6243	644	kuracja pitna kąpiele mineralne
RZ2 600	III i IV p.ciężk.	0,81% HCO ₃ -Cl-Na, I kwasowęglowa	8095	120	kuracja pitna

* Według [1, 2]

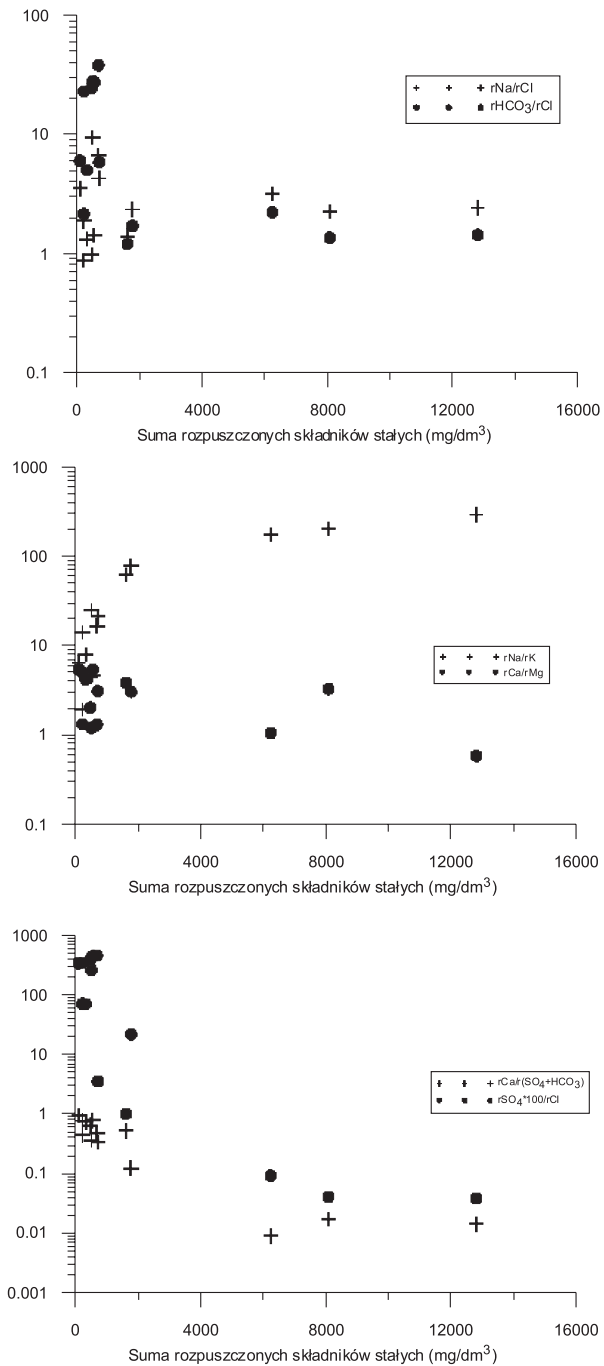
2. WSKAŹNIKI HYDROCHEMICZNE I ICH ZRÓŹNICOWANIE

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. Wartości poszczególnych wskaźników były dyskutowane między innymi w pracy [7]. W badaniach hydrogeologicznych wykorzystywane są wskaźniki, które świadczą o warunkach panujących w środowiskach obecności wody, np. wskazują na strefę aktywnej wymiany wody, czyli dopływ wód infiltracyjnych czy też strefę izolowanych struktur geologicznych, gdzie zachodzą procesy diagenety. Wartości wskaźników hydrochemicznych badanych wód obliczone na podstawie ostatnich analiz [1, 2] przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Wartości wskaźników hydrochemicznych dla wód wodorowęglanowych antykliny iwonickiej

Ujęcie	$r \frac{\text{Na}}{\text{Cl}}$	$r \frac{\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{r\text{Cl}^-}$	$r \frac{\text{HCO}_3^- \cdot 100}{r\text{Cl}^-}$	$r \frac{\text{Ca}}{\text{SO}_4 + \text{HCO}_3}$	$r \frac{\text{Ca}}{\text{Mg}}$	$r \frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+}$
Iwonicz						
Iza 19	4,27	3,50	5,84	0,34	3,09	21,22
Karol 2	2,34	21,73	1,70	0,12	3,03	77,05
Klimkówka 27	2,36	0,03	1,4	0,01	0,58	314,48
Rymanów						
Nad Leliwą_g	3,52	339,54	5,99	0,94	5,43	6,42
Żelaziste	0,87	348,33	22,91	0,77	4,94	1,93
Nad Leliwą_d	1,87	70,51	2,14	0,44	1,32	14,03
Pod Kamieniołomem	1,31	69,90	4,99	0,73	4,16	7,95
Hubin	0,98	386,25	24,51	0,64	2,01	4,50
D9	9,40	259,75	27,93	0,37	1,19	24,89
Anna	1,42	445,89	27,43	0,78	5,35	4,69
D6	6,57	457,83	37,90	0,47	1,30	16,62
Jan	1,39	1,00	1,20	0,52	3,79	62,38
Iza 19	4,46	3,88	6,24	0,32	3,05	22,06
RZ-5	3,07	0,08	2,22	0,01	1,31	168,85
RZ-2	2,24	0,04	1,35	0,02	3,26	204,09



Rys. 1. Wartości wskaźników hydrochemicznych dla wód wodorowęglanowych antykliny iwonickiej w zależności od mineralizacji

Wartości wskaźnika $\frac{r\text{HCO}_3^-}{r\text{Cl}^-}$ dla wszystkich analizowanych wód wynoszą powyżej 1

(tab. 2, rys. 1), co jest charakterystyczne dla wód strefy aktywnego zasilania [4].

Wartość wskaźnika $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-} > 1$ świadczy o kierunku procesu wymiany jonowej Ca^{2+} na

Na^+ . Proces ten zachodzi w strefie aktywnej wymiany wód. Badane wody, z wyjątkiem ujęć Żelaziste i Hubin, charakteryzują się wartościami wskaźnika powyżej 1 (tab. 2, rys. 1).

Wskaźnik $\frac{r\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{r\text{Cl}^-}$, za pomocą którego można ocenić warunki utleniająco-redukcyj-

ne może być również miernikiem stopnia przeobrażenia wód. Izolowane wody podziemne, przeważnie głębokie, mają wartości omawianego wskaźnika poniżej 1. Dla wody morskiej wskaźnik wynosi 10,3, a wartości z przedziału 10÷500 są charakterystyczne dla płytkich wód podziemnych ze strefy aktywnej wymiany z wodami infiltracyjnymi [3]. Badane wody charakteryzują się zróżnicowaniem wartości wskaźnika siarczanowości. Największe wartości wskaźnika rzędu setek osiągają wody o niskiej i średniej mineralizacji. Wody wysokomineralizowane mają wartości poniżej 10, a wody występujące w III i IV poziomie piaskowca ciężkowickiego (Klimkówka 27, RZ2 i RZ5) poniżej 1, co jest charakterystyczne dla stref występowania bituminów. Wielkości tego wskaźnika są prawdopodobnie związane z głębokością poziomu wodonośnego.

Wartości wskaźnika $r \frac{\text{Ca}^{2+}}{(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)}$ dla wszystkich badanych wód wynoszą poni-

żej 1, co jest charakterystyczne dla wód zwykłego cyklu hydrogeologicznego.

Wartość wskaźnika $r \frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+}$ dla wód opadowych wynosi poniżej 10, w strefach natural-

nego zasilania osiąga wartości 15÷25, w wodach o utrudnionym dopływie wód infiltracyjnych osiąga wartości 50÷70, a wielkości powyżej 70 mają wody w skałach wulkanicznych [4]. Dla większości badanych wód może to wskazywać na strefę naturalnego zasilania. Największe wartości tego wskaźnika osiągają wody mineralne związane z III i IV poziomem piaskowca ciężkowickiego. Należy zaznaczyć, że w badanych wodach wartość tego wskaźnika rośnie wraz z mineralizacją (tab. 2, rys. 1).

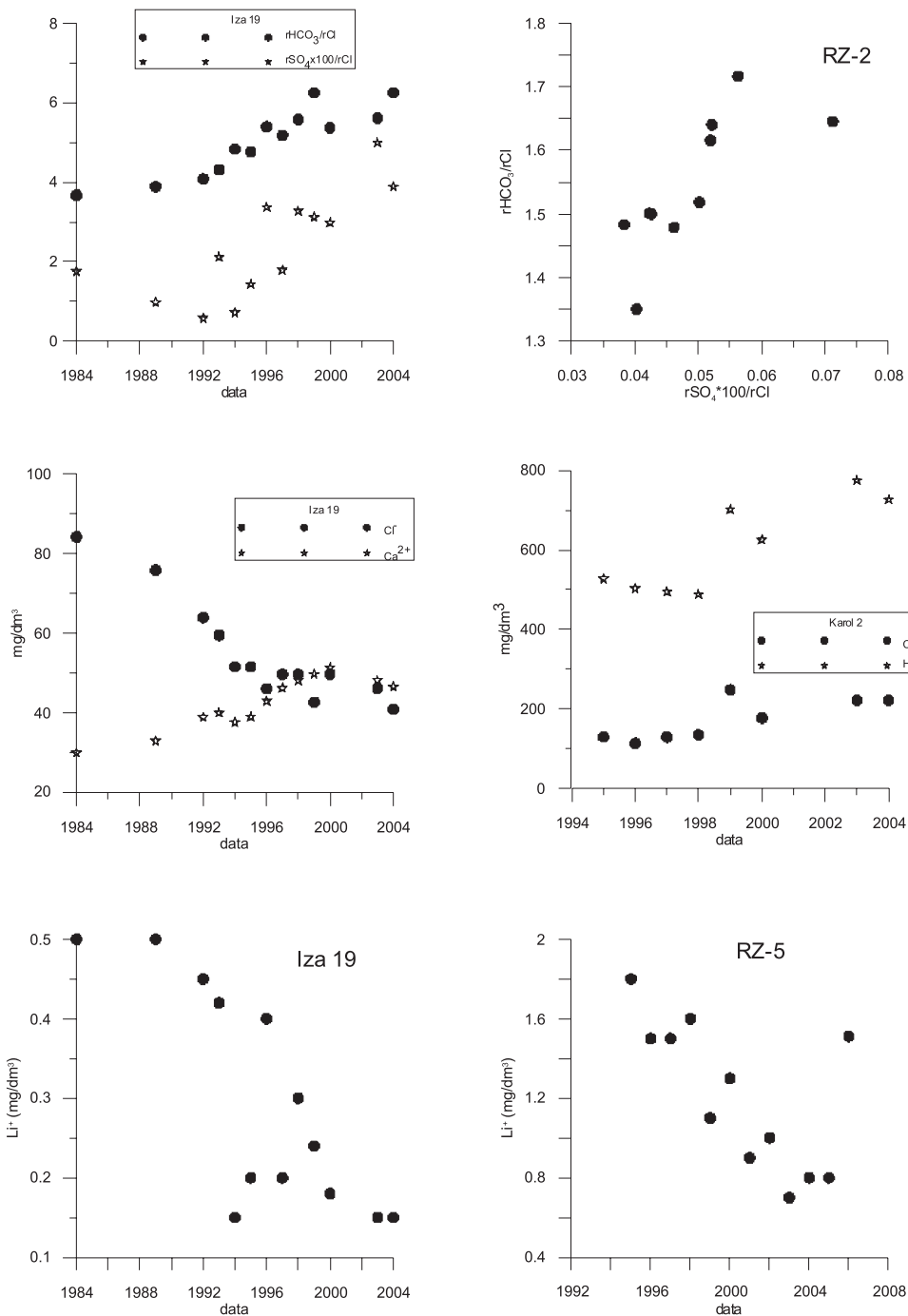
Wahania składu chemicznego badanych wód chlorkowych są w przeważającej większości nieregularne. Niemniej jednak można zauważyć pewne tendencje, które mogą być interpretowane jako efekt procesów modyfikujących w nieznacznym sposób skład wód.

Wprost proporcjonalna zależność między wskaźnikami $\frac{r\text{HCO}_3^-}{r\text{Cl}^-}$ i $\frac{r\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{r\text{Cl}^-}$ może

być dowodem dopływu z aktywnej strefy wymiany wody [5]. Zależność taka jest obserwo-

wana dla wody z ujęcia Iza 19 i RZ-2. Wzrost wartości wskaźnika $\frac{r\text{HCO}_3^-}{r\text{Cl}^-}$ jest związany

z obniżeniem zawartości jonów chlorkowych (rys. 2). Inne zmiany chemizmu obserwowane na przestrzeni ostatnich dziesięciu lat to między innymi wzrost zawartości jonów chlorkowych i wodorowęglanowych w wodach ujęcia Karol 2 i spadek zawartości litu w wodach ujęć Iza 19 i RZ5 (rys. 2).



Rys. 2. Zmiany chemizmu dla wód wodorowęglanowych antykliny iwonickiej

3. PODSUMOWANIE

Interpretacja wskaźników hydrochemicznych wód wodorowęglanowych antykliny iwonickiej może wskazywać na ich zróżnicowanie związane z mineralizacją, a także z poziomem występowania. Wartości wskaźników $\frac{r \text{Na}^+}{r \text{Cl}^-}$ i $\frac{r \text{HCO}_3^-}{r \text{Cl}^-}$ są podobne, ale zakres przyjmowanych wartości większy w wodach niskozmineralizowanych. Wartości wskaźników $\frac{r \text{Na}^+}{r \text{Cl}^-}$ i $\frac{r \text{HCO}_3^-}{r \text{Cl}^-}$ we wszystkich badanych wodach wskazują na kontakt z aktywną strefą wymiany, czyli zasilanie wodami infiltracyjnymi. Wody wysokozmineralizowane różnią się wartościami wskaźników $\frac{r \text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{r \text{Cl}^-}$ i $r \frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+}$ oraz $r \frac{\text{Ca}^{2+}}{(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)}$, a występujące w poziomie III i IV piaskowca ciężkowickiego osiągają największe $\left(r \frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+} \right)$ i najmniejsze $\left(\frac{r \text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{r \text{Cl}^-}, \frac{\text{Ca}^{2+}}{(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)} \right)$ wielkości. Zróżnicowanie wartości poszczególnych wskaźników może być wynikiem różnego stopnia kontaktu z wodami płytkiej infiltracji, co warunkowane jest warunkami krążenia. Współwystępowania wód zwykłych i wód o różnej mineralizacji w rejonie skomplikowanej budowy geologicznej może być przyczyną zróżnicowania wskaźników hydrochemicznych wód.

LITERATURA

- [1] Lewkiewicz-Małysa A., Roszczynialska K.: *Badania chemizmu wód mineralnych z obszaru należącego do uzdrowiska Iwonicz*. 2004 (praca niepublikowana)
- [2] Lewkiewicz-Małysa A., Roszczynialska K.: *Badania chemizmu wód mineralnych z obszaru należącego do uzdrowiska Rymanów*. 2006 (praca niepublikowana)
- [3] Pazdro Z., Kozerski B.: *Hydrogeologia ogólna*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne 1990
- [4] Rosenthal E.: *Hydrochemistry of Groundwater at Unique Outlets of the Bet Shean-Harod Multiple-Aquifer System*. Israel. Journal of Hydrology, 97, 1988, 75–87
- [5] Sziszkińska O.W.: *Geochemia morskich i okeanicznych ilowych wód*. Moskwa, Izd. Nauka 1972
- [6] 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
- [7] Winid B., Lewkiewicz-Małysa A.: *Mineralne wody lecznicze Iwonicza Zdroju w świetle badań wskaźników hydrochemicznych*. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 21, 5, 2005, 49–67