

**ZAWARTOŚĆ Na, Ca, Cl  
I PROPORCJE MIĘDZY TYMI SKŁADNIKAMI  
JAKO WSKAŹNIK POCHODZENIA  
PRZEJAWÓW WODNYCH W ZŁOŻU WIELICZKA**

**Na, Ca, Cl relations in mine waters from the Wieliczka Salt Mine  
as an indicator of their origin**

**Bogumiła WINID<sup>1</sup> & Stanisław WITCZAK<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu,  
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: winid@eto-nv11.wnaft.agh.edu.pl*

<sup>2</sup> *Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska;  
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: witzak@agh.edu.pl*

**Treść:** Procesy kształtujące chemizm wód (w większości solanek) Kopalni Soli Wieliczka mogą być opisane za pomocą związków między poszczególnymi jonami. Wody infiltracyjne dopływające do złoża ługują jego rozpuszczalne składniki, przede wszystkim halit. Dlatego też podstawowymi składnikami chemicznymi wód rejonów złóż soli są jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ . W wypadku wód, których mineralizacja związana jest z ługowaniem złóż soli kamiennej, wartość wskaźnika  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$  powinna wynosić około 1,

ponieważ takie proporcje między jonami występują w kryształach soli kamiennej. Wartości tego wskaźnika (w zdecydowanej większości wycieków oscylujące wokół 1), a także proporcje między zawartością  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Cl}^-$  przedstawione na diagramie „deficyt Na – nadmiar Ca” wskazują, że głównym czynnikiem decydującym o chemizmie tych wód jest proces rozpuszczania halitu. Świadczy to o infiltracyjnym charakterze przejawów wodnych złoża Wieliczka.

**Słowa kluczowe:** hydrogeochemia, złoża soli, wskaźniki hydrochemiczne, zagrożenie wodne, Kopalnia Soli Wieliczka

**Abstract:** Processes which affect the chemical components of waters (mostly brines) of the Wieliczka Salt Mine can be described by the relationships between the main ions. Infiltration waters leaking into the deposit are dissolving its soluble components, primarily halite ( $\text{NaCl}$ ).  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  are the main chemical components of water connected with the salt deposit. For water mineralized by the dissolution of salt, the molar ratio  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$  is close to 1 because such proportions between ions appear in crystals of the rock-salt. The proportion between  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  reflects the following processes: ion exchange, evaporation, dissolution and precipitation of the halite, calcium sulphates and carbonates, and also dolomitization and dedolomitization. Hence these processes can be represented by the diagram “deficit Na – excess Ca”. The diagram shows evidence of infiltrating origin of water circulating in the the Wieliczka salt deposit.

**Key words:** hydrogeochemistry, salt deposit, hydrochemical ratios, water danger, Wieliczka Salt Mine

## WSTĘP

Wody obecne w złożu solnym mogą być genetycznie z nim związane bądź stanowić dopływy z warstw otaczających złoża. Są one zagrożeniem dla wyrobisk, kopalni czy nawet całego złoża, z uwagi na dużą rozpuszczalność minerałów solnych. Z tego powodu obserwacja wycieków wodnych i określenie ich pochodzenia jest ważnym elementem oceny sytuacji hydrogeologicznej, a zarazem kontroli zagrożenia wodnego. Skład chemiczny wody jest wynikiem genezy i warunków panujących na drodze przepływu. Określone proporcje między poszczególnymi jonami są odzwierciedleniem czynników kształtujących chemizm, czyli pośrednio wskazując na prawdopodobieństwo zachodzenia określonych procesów, świadczą o pochodzeniu wody. Stosunek wagowy zawartości jonów chlorkowych do bromkowych jest jednym z takich wskaźników. Trudności w analitycznych oznaczeniach bromków powodowały duże, w porównaniu z innymi składnikami, koszty tych badań. Wynikiem tego są często braki oznaczeń bromków w materiałach archiwalnych. Ogranicza to powszechność stosowania wskaźnika chlorkowo-bromkowego. Genetyczne bądź infiltracyjne pochodzenie wód ma też wpływ na zawartość innych składników, w tym takich jonów głównych jak Na, Ca, Cl, łatwiejszych do oznaczenia analitycznego niż oznaczenie bromków. Proporcje między tymi składnikami mogą pośrednio wskazywać na pochodzenie wód i być wykorzystane w ocenie sytuacji hydrogeologicznej złóż soli.

## PRZEJAWY WODNE ZŁOŻA WIELICZKA

W Kopalni Soli Wieliczka zarejestrowane są 184 wycieki (stan na koniec 2006 roku) na wszystkich dziewięciu poziomach kopalni (oraz kilkanaście przejawów wodnych w szybach kopalnianych). Zjawiska wodne o różnych wydajnościach (od wykropleń do wypływów ponad 100 l/min) są głównie dopływami z warstw otaczających złoża, przede wszystkim z warstw chodenickich (zalegających na N od granicy złoża), które są generalnie skałami słabo wodonośnymi, ale mogą zawierać wodę we wkładkach i ławicach piaskowców znajdujących się pośród skał ilastych (Garlicki & Wilk 1993). Biorąc pod uwagę rozmieszczenie wycieków na tle budowy geologicznej złoża, należy zaznaczyć, że istnieją też wycieki, które najprawdopodobniej są dopływami z nadległych utworów czwartorzędowych (wycieki w szybach kopalnianych oraz wycieki na poziomach wyższych) oraz ze spągowych warstw skawińskich, stanowiących południową granicę złoża. W centralnej części złoża rejestrowane są solanki o nie zawsze dokładnie znanym pochodzeniu, będące najprawdopodobniej przeciekami nieprecyzyjnie ujętych wycieków z poziomów wyższych, dopływami ze starych zawodnionych zrobów itp.

Wody obecne w złożu soli Wieliczka są przeważnie typu Cl-Na (wg klasyfikacji Altowskiego i Szwieca). Szczegółowe analizy chemiczne 40 wycieków wytypowanych według kryterium zasolenia, wydajności i ich przestrzennego rozmieszczenia (Winid 2003) wykazały, że w znacznej większości są to – według klasyfikacji Kleczkowskiego (1979) – solanki o typie Cl-Na, choć istnieją także pojedyncze przypadki obecności wód słodkich o typie Ca-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub>, Na-Cl-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>, słonawych o typie Na-Cl-HCO<sub>3</sub>, Cl-Ca-SO<sub>4</sub>-Na, Na-Cl-SO<sub>4</sub>-Ca i słonych o typie Na-Cl-SO<sub>4</sub>-Ca.

## ZAWARTOŚĆ JONÓW Na, Ca i Cl W WODACH ZŁÓŻ SOLI

Podstawą badań były jednorazowe oznaczenia Na, Ca i Cl w wytypowanych 40 wyciekach kopalnianych, wykonane w okresach luty – marzec 2000, listopad – grudzień 2000, listopad 2001 – luty 2002 (Tab. 1). Wśród wytypowanych do opróbowania wycieków uwzględniono podział na grupy genetyczne (w zależności od kierunku dopływu wód do złoża). Analizy chemiczne były wykonane według standardowych technik chemicznych: Cl<sup>-</sup> metodą miareczkową według normy PN-75/C-04617/01, Na, Ca – metodą ICP-AES atomowej spektrofotometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie.

**Tabela (Table ) 1**

Zawartość podstawowych jonów w badanych wyciekach Kopalni Soli Wieliczka  
*Major ions content of selected mine effluents in Wieliczka Salt Mine*

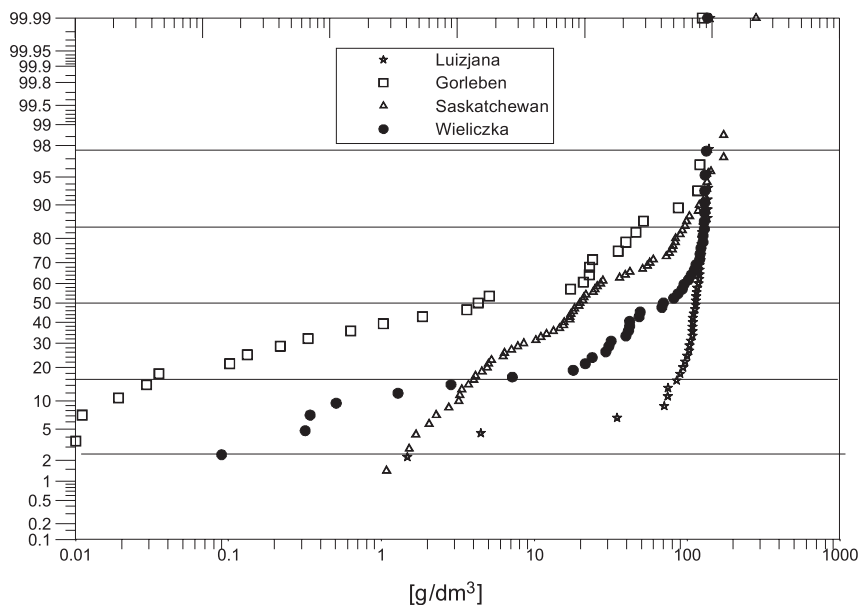
Poziom Level	Wyciek Leak	Ca, mval/dm <sup>3</sup>	Mg, mval/dm <sup>3</sup>	Na, mval/dm <sup>3</sup>	Cl, mval/dm <sup>3</sup>	SO <sub>4</sub> , mval/dm <sup>3</sup>	HCO <sub>3</sub> , mval/dm <sup>3</sup>
I 57 m	I-11	16.36	11.26	1819.05	1749.85	51.91	7.00
	I-27	94.25	59.02	2133.54	2399.80	65.98	3.60
	I-36	0.47	0.66	55.69	39.50	5.20	12.40
	I-37	4.46	2.54	13.80	8.20	3.85	7.60
IIw 84 m	IIw-9	55.89	28.43	5656.70	5639.52	115.40	2.52
	IIw-12	59.37	80.09	5514.80	5639.52	108.18	3.60
	IIw-14	55.23	46.60	5530.62	5739.51	112.07	4.88
	IIw-19	61.60	28.59	5641.33	5749.51	99.08	1.88
	IIw-20	51.06	39.50	5664.61	5769.51	125.10	2.16
IIIn 104 m	IIIn-6	50.10	28.08	5634.74	5679.52	122.73	7.60
	IIIn-11	60.63	126.27	4438.78	5229.56	84.16	2.20
	IIIn-13	21.88	13.53	1721.26	1719.85	44.42	18.00
	IIIn-16	52.26	42.76	5689.21	5839.51	114.49	0.80
III 129 m	III-9	72.78	11.48	936.19	989.92	90.60	2.00
	III-28	56.26	38.31	1819.23	1799.85	83.82	6.20
	III-29	40.84	32.89	1378.59	1459.88	83.41	8.40
IV 170 m	IV-1	39.38	47.15	5283.60	5409.54	97.59	2.40
	IV-14	56.26	43.17	2101.26	2219.81	74.76	8.00
	IV-15	42.81	23.13	3042.30	3219.73	82.38	10.00
	IV-16	43.17	35.92	4850.55	5399.54	85.23	2.00

Tabela (Table ) 1 cd.

Poziom <i>Level</i>	Wyciek <i>Leak</i>	Ca, mval/dm <sup>3</sup>	Mg, mval/dm <sup>3</sup>	Na, mval/dm <sup>3</sup>	Cl, mval/dm <sup>3</sup>	SO <sub>4</sub> , mval/dm <sup>3</sup>	HCO <sub>3</sub> , mval/dm <sup>3</sup>
IV 170 m	IV-26	43.80	41.60	1330.70	1219.90	138.90	7.40
	D-1	34.54	1.63	123.71	89.99	51.78	8.80
	D-2	24.12	4.53	311.22	279.98	55.60	9.60
V 199 m	V-1	51.66	95.24	5808.71	5729.52	136.97	0.80
	V-17	74.91	135.94	2977.28	3139.73	92.15	3.40
	V-2	56.92	17.32	5636.93	5715.52	114.76	1.84
	V-20	61.43	69.80	4034.80	4459.62	132.64	2.00
	V-38	41.76	57.09	4145.00	4459.62	101.53	2.00
VI 237	Z-25	98.64	16.73	5913.71	5689.52	99.33	6.48
	VI-24	39.16	17.80	1272.27	1279.89	50.82	6.60
	VI-32	73.80	18.21	3558.94	3719.69	88.00	3.20
VII 255 m	VII-4	35.72	33.91	4963.90	5419.54	97.97	2.60
	VII-5	43.13	29.38	5352.73	5579.53	93.24	2.00
	VII-15	75.15	49.47	1788.60	1779.85	141.99	6.80
	VII-16	39.85	23.90	1035.04	1049.91	59.26	10.30
	VII-20	72.69	55.50	5247.77	5599.53	98.91	2.80
–	Wil_13p	50.23	5.80	22.00	56.00	27.11	3.00
	Wil_34p	51.79	46.72	4635.00	5399.54	84.27	4.20
	Wil_7p	19.96	1.39	3.91	2.60	15.52	4.60
–	Ko_3p	62.28	14.91	779.75	809.93	26.34	2.70
–	D_P	37.99	30.75	3791.34	3799.68	79.23	4.60
	Daniłowicz	7.53	2.31	13.70	12.25	3.58	10.20

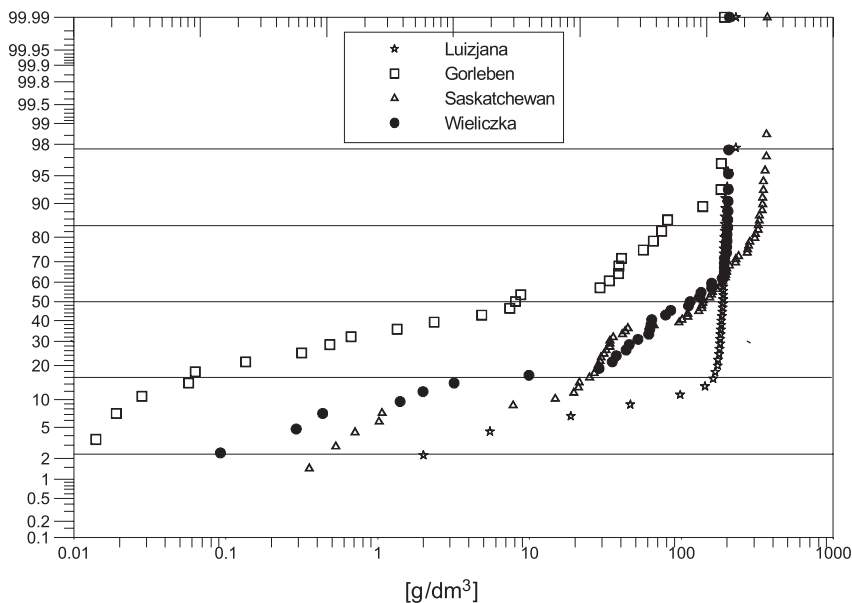
Zawartość jonów Na, Ca i Cl przedstawiono na wykresach częstości skumulowanej na tle przejawów wodnych innych złóż soli (Fig. 1–3). Wykorzystano w tym celu publikowane informacje dotyczące składu chemicznego wód wysadu solnego Gorleben (Niemcy) (Kloppman *et al.* 2001), wysadowych złóż południowej Luizjany (USA) (Kumar 1983) i złóż potasowo-magnezowych Saskatchewan (Kanada) (Wittrup & Kyser 1990).

Jak wynika z przedstawionych wykresów częstości skumulowanej, zakres zawartości omawianych składników w wodach związanych ze złożami soli jest szeroki. Przejawy wodne złoża soli Wieliczka generalnie nie różnią się pod tym względem od trzech pozostałych. Wycieki złoża Wieliczka, podobnie jak wysadu Gorleben, charakteryzują się mniejszą zawartością jonów Ca w porównaniu z dwoma pozostałymi.



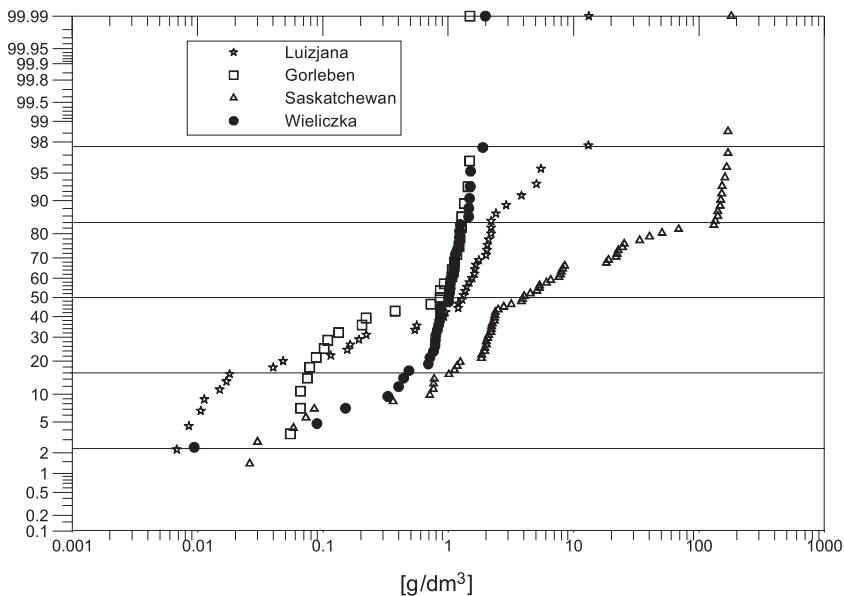
**Fig. 1.** Zawartość Na w wyciekach Wieliczki na tle innych złóż soli

**Fig. 1.** Na content of mine waters in Wieliczka and other salt deposits



**Fig. 2.** Zawartość Cl w wyciekach Wieliczki na tle innych złóż soli

**Fig. 2.** Cl content of mine waters in Wieliczka and other salt deposits



**Fig. 3.** Zawartość Ca w wyciekach Wieliczki na tle innych złóż soli

**Fig. 3.** Ca content of mine waters in Wieliczka and other salt deposits

## INTERPRETACJA WSKAŹNIKÓW HYDROCHEMICZNYCH

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. Wzajemne relacje między jonami mogą być wyrażane przez niemianowane wielkości liczbowe, zwane wskaźnikami hydrochemicznymi. Stosunki między jonami przedstawiane są przeważnie w miliwalach, choć analizowane są także ilorazy wagowe niektórych składników wód. Proporcje między poszczególnymi składnikami mogą wskazywać na procesy kształtujące chemizm wody, które pośrednio będą świadczyły o pochodzeniu wód. Wykorzystanie wskaźników hydrochemicznych miało kiedyś podstawowe znaczenie przy określaniu genezy wód. Rozpowszechnienie stosowania badań zawartości izotopów stałych i radioaktywnych (Zuber *et al.* 1979), które pozwalają ocenić wiek wód, z jednej strony zmniejszyło nieco ich rolę jako jedynej źródła informacji, z drugiej jednak strony rozszerzyło znaczenie ich interpretacji. 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 (np. rozpuszczania halitu), 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.

Wskaźnikiem często wykorzystywanym w badaniach hydrogeologicznych w rejonach występowania złóż soli, a także obszarów perspektywicznych dla poszukiwań złóż węglowodorów, jest wskaźnik chlorkowo-bromkowy. Jego wartości w odniesieniu do przejawów wodnych złoża soli Wieliczka zostały przedstawione przez Winid & Witzczak (2004) i wskazują na wtórne (spowodowane rozpuszczaniem halitu) zasolenie tych wód.

Przy badaniu genezy zarówno wód zwykłych, jak i zmineralizowanych najczęściej wykorzystywany jest wskaźnik sodowo-chlorkowy  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$ . Wody infiltracyjne dopływające

do złoża łągują jego rozpuszczalne składniki, przede wszystkim halit. Dlatego też podstawowymi składnikami chemicznymi wód rejonów złóż soli są jony  $Na^+$  i  $Cl^-$ . W wypadku wód, których mineralizacja związana jest z łągowaniem złóż soli kamiennej, wartość wskaźnika powinna wynosić około 1, ponieważ takie proporcje między jonami występują w kryształach soli kamiennej (Johnson 1981, Vengosh & Rosenthal 1994, Tobała 1999), lub wynosi powyżej 1 (Macioszczyk 1987, Pazdro & Kozerski 1990).

Wskaźnik  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$  jest także wykorzystywany przy opisywaniu procesów wymiany jonowej. Podczas procesu wymiany jonowej wzrasta w wodzie zawartość jonów  $Ca^{2+}$  kosztem  $Na^+$  lub odwrotnie, w zależności od kierunku procesu. Kierunek procesu wymiany jonowej zależy od stężenia roztworu przy mieszaniu (wypieraniu wód). Woda o wysokiej zawartości  $Na^+$  wpływająca do strefy skał o mniejszym zasoleniu zawierających w kompleksie sorpcyjnym wapń  $Ca(X)$  będzie wymieniać  $Na^+ \rightarrow Ca(X)$ . W wyniku tego powstaje woda typu chlorkowo-wapniowego (wg klasyfikacji Sulina). Przykładem może być proces dopływu wód morskich do słodkich wód rejonu wybrzeża. Do wód typu  $HCO_3-Ca$  dopływa woda morska (typ  $Cl-Na$ ). Sód jest adsorbowany w miejsce wapnia, który przechodząc do roztworu, zmienia typ wody na  $Cl-Ca$  (Appelo & Postma 2005). Wartości wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$  dla tej wody będą wynosiły  $<1$ . Natomiast jeżeli woda o niskiej mineralizacji i niskiej zawartości  $Na^+$  wpływa do strefy będącej w równowadze z wodą o wyższym zasoleniu, powstaje woda o wartości wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-} >1$  i typie  $HCO_3-Na$ . W procesie

wypierania wód słodkich przez wody zasolone wartości wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$  będą małe, natomiast przy wypieraniu wód słonych przez wody zwykłe wartości tego wskaźnika będą rosły (Witzczak & Pietras 1978, Appelo & Postma 2005).

Uwzględniając wartości wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$  w ocenie stopnia zaawansowania procesu wymiany jonowej, można powiedzieć, że w grupie wód o wartościach  $\frac{rNa^+}{rCl^-} > 1.0$  zachodzi proces wymiany jonowej  $Ca^{2+}$  z roztworu na  $Na^+(X)$  z kompleksu sorpcyjnego. Proces ten i wartości wskaźnika są charakterystyczne dla strefy aktywnej wymiany wód. Natomiast wartości wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-} <1$  mogą świadczyć o wymianie  $Na^+$  z roztworu na  $Ca^{2+}(X)$

z kompleksu sorpcyjnego. Proces ten ma miejsce na przykład podczas przeobrażenia wód w zamkniętych, głębokich strukturach geologicznych. W wodach związanych ze złożami ropy i gazu wartość wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$  wynosi  $<0.85$ . Im niższa wartość wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$ , tym wyższy przyjmuje się stopień metamorfozy wód (bardziej zaawansowany proces wymiany jonowej między wodą a skałą).

Wartości wskaźnika  $\frac{rCa^{2+}}{rSO_4^{2-}}$  około 1 mogą świadczyć o pochodzeniu tych jonów z rozpuszczania minerałów siarczanowych gipsu lub anhydrytu (Vengosh & Rosenthal 1994).

### WSKAŹNIK SODOWO-CHLORKOWY

W wyciekach Kopalni Soli Wieliczka wartości wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$  osiągały wartości od 0.39 (Wilson 13p – wyciek w szybie Wilson na pomoście 13) do 1.68 (WI-37) (Fig. 4).

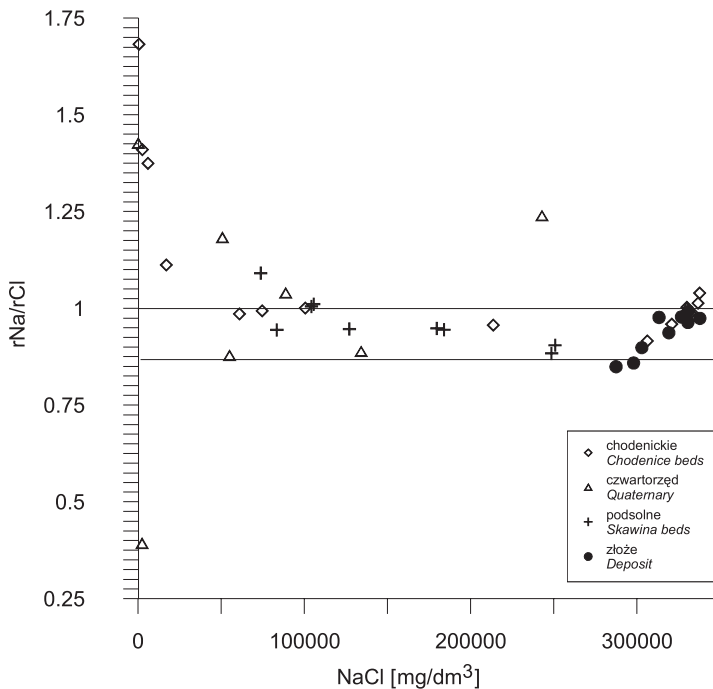


Fig. 4. Zależność wartości wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$  od zasolenia w wyciekach w Wieliczce

Fig. 4.  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$  ratio vs. salinity of mine waters in Wieliczka



Należy zaznaczyć, że rozkład wartości wskaźnika ma charakter bimodalny, co widać na wykresie probabilistycznym (Fig. 5). Widoczne są dwie grupy wód o  $\frac{rNa^+}{rCl^-} < 1$  i  $\frac{rNa^+}{rCl^-} > 1$ .

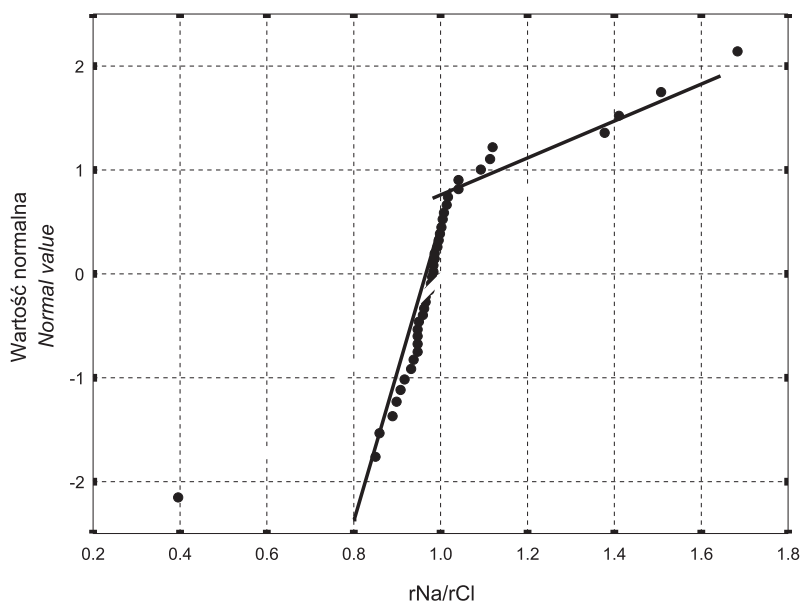


Fig. 5. Wykres probabilistyczny wartości wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$

Fig. 5. Normal probability plot of  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$  ratio

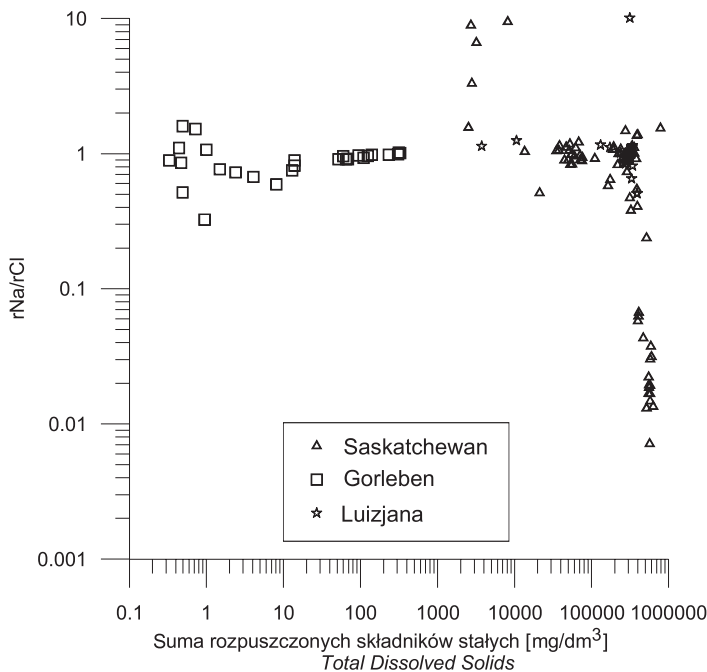
Na figurze 4 przedstawiono zależność wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$  od zasolenia i podział wycieków na grupy zgodnie z wartościami wskaźnika charakterystycznymi dla różnych typów wód (Pazdro & Kozerski 1990). Są to grupy o wartościach wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-} < 0.87$ , przedział wartości (0.87–1.0) i grupa o wartościach wskaźnika  $> 1.0$ . W każdej grupie wyznaczonej nap odstawie zależności wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$  znalazły się wycieki o zawartości NaCl przekraczającej  $300 \text{ g/dm}^3$ , ale wycieki o najniższej mineralizacji miały najczęściej wartości wskaźnika  $> 1$ . W dopływach z warstw chodenickich i z warstw skawińskich wartości wskaźnika należały do przedziału od 0.92 do 1.68, czyli  $> 0.87$ . Dopływy wód krążących po złożu charakteryzowały się wartościami 0.85 do 0.99, czyli  $< 1$ . Najszerszym przedziałem wartości (0.39–1.51) charakteryzowały się dopływy z czwartorzędu, chociaż dominują wśród nich wartości  $> 1$ . Wartości wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-} > 1$  charakteryzują dopływy z czwartorzędu i z warstw

chodenickich zasilane wodami wieku holocenijskiego (Zuber & Duliński 2004). Większe wartości charakteryzują wycieki zlokalizowane na wyższych poziomach. Wyjątek stanowi wyciek w szybie Wilson o najmniejszej wartości wskaźnika. Generalizując można stwierdzić, że wartość wskaźnika może być przesłanką stopnia kontaktu wody ze złożem. Im mniejsza droga migracji w rejonie złoża, tym wartość wskaźnika większa. Na skutek ługowania złoża wartość  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$  wskaźnika maleje. Można to wykorzystać przy ocenie sytuacji

hydrogeologicznej złoża pod warunkiem zachowania ostrożności przy formułowaniu wniosków. Wysoki stopień zagrożenia wodnego związany jest też z wyciekami zlokalizowanymi na niższych poziomach, charakteryzującymi się wartościami wskaźnika ok. 1.

Wartości wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$  dla innych przykładowych złóż soli przedstawiono na figurze 6 (z uwagi na duży zakres wartości zastosowano skalę logarytmiczną).

Szeroki zakres wartości wynika z faktu złożoności procesów decydujących o chemizmie tych wód.



**Fig. 6.** Wartości wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$  w złóżach soli: Saskatchewan (Wittrup & Kyser 1990), Gorleben (Kloppman *et al.* 2001), Luizjana (Kumar 1983)

**Fig. 6.**  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$  ratio value of salt deposit mine waters: Saskatchewan (Wittrup & Kyser 1990), Gorleben (Kloppman *et al.* 2001), Louisiana (Kumar 1983)

## DIAGRAM „DEFICYT Na – NADMIAR Ca”

Procesy takie, jak wymiana jonowa, ewaporacja, rozpuszczanie bądź wytrącanie halitu, siarczanów i węglanów wapnia, a także proces dolomityzacji i dedolomityzacji, wpływają na zmiany zawartości jonów Na i Ca, które można przedstawić na diagramie „deficyt Na – nadmiar Ca”. Wskaźniki takie, jak  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$  czy  $\frac{rCa^{2+}}{rSO_4^{2-}}$ , ujmują te zjawiska mniej kompleksowo. Określenie „deficyt Na – nadmiar Ca” odnosi się do ubytku Na i nadmiaru Ca w stosunku do zawartości tych składników w wodzie morskiej. Podstawą skonstruowania tego diagramu (Davisson & Criss 1996) było porównanie zawartości jonów  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  i  $Cl^-$  w wodach różnych basenów sedymentacyjnych z całego świata z zawartością tych jonów w wodzie morskiej.

Porównanie zostało przeprowadzone według następujących równań:

$$Ca_{\text{excess}} = [Ca_{\text{meas}} - (Ca/Cl)_{\text{sw}}Cl_{\text{meas}}] \cdot 2/40.08 \quad (1)$$

$$Na_{\text{deficit}} = [(Na/Cl)_{\text{sw}}Cl_{\text{meas}} - Na_{\text{meas}}] \cdot 1/22.99 \quad (2)$$

gdzie:

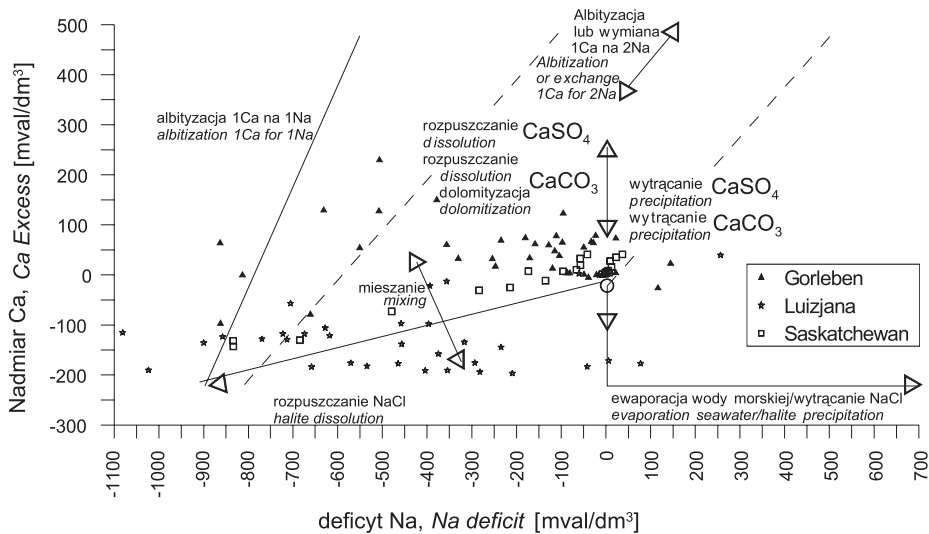
- $Ca_{\text{excess}}$  – nadmiar Ca (w stosunku do proporcji w wodzie morskiej) [mval/dm<sup>3</sup>],
- $Na_{\text{deficit}}$  – deficyt Na (w stosunku do proporcji w wodzie morskiej) [mval/dm<sup>3</sup>],
- $Ca_{\text{meas}}$  – oznaczona zawartość jonów  $Ca^{2+}$  w badanym roztworze (solance) [mg/dm<sup>3</sup>],
- $Na_{\text{meas}}$  – oznaczona zawartość jonów  $Na^+$  w badanym roztworze (solance) [mg/dm<sup>3</sup>],
- $Cl_{\text{meas}}$  – oznaczona zawartość jonów  $Cl^-$  w badanym roztworze (solance) [mg/dm<sup>3</sup>],
- $(Ca/Cl)_{\text{sw}}$  – wagowy stosunek zawartości jonów  $Ca^{2+}$  do  $Cl^-$  dla wody morskiej = 0.0212,
- $(Na/Cl)_{\text{sw}}$  – wagowy stosunek zawartości jonów  $Na^+$  do  $Cl^-$  dla wody morskiej = 0.556.

Matematyczna zależność między parametrami ponad 800 próbek wód o koncentracji  $Cl^-$  od 1 do 300 g/dm<sup>3</sup> opisana jest równaniem

$$Ca_{\text{excess}} = 0.967(Na_{\text{deficit}}) + 140.3 \text{ mval/dm}^3.$$

Krzywa regresji jest prostą o współczynniku kierunkowym bliskim jedności oraz wysokim współczynniku korelacji  $R = 0.981$  i jest określana w literaturze (Davisson & Criss 1996) jako linia wód solankowych występujących w basenach hydrogeologicznych świata (BFL – *Basinal Fluid Line*). Badając zależności między parametrami w solankach wielu basenów sedymentacyjnych (Ameryki Północnej i Europy), o różnym zasoleniu, otrzymano różne krzywe regresji, przeważnie o wysokim współczynniku korelacji.

Diagram „deficyt Na – nadmiar Ca” jest graficznym przedstawieniem procesów decydujących o zmianie zawartości Na i Ca, takich jak: wymiana jonowa, rozpuszczanie halitu, ewaporacja wód sedymentacyjnych (Fig. 7).



**Fig. 7.** Diagram „deficyt Na – nadmiar Ca” (wg Davisson & Criss 1996) dla przejawów wodnych złóż Saskatchewan (wg Wittrup & Kyser 1990), Luizjana (wg Kumar 1983) i Gorleben (wg Kloppman *et al.* 2001)

**Fig. 7.** “Deficit Na – excess Ca” plot for mine waters of some salt deposits: Saskatchewan (after Wittrup & Kyser 1990), Louisiana (after Kumar 1983) and Gorleben (after Kloppman *et al.* 2001)

Niektóre z procesów wpływają tylko na zmiany  $Ca_{\text{excess}}$ , nie zmieniając wartości  $Na_{\text{deficit}}$ , powodują zmiany wzdłuż osi pionowej:

- Rozpuszczanie halitu: zobrazowane rozmieszczeniem punktów wokół prostej w obszarze ujemnych wartości układu współrzędnych o kierunku nachylenia 1:4 (0.25). Nasylenie halitem odpowiada wartościom  $Ca_{\text{excess}}$  około  $-200 \text{ mval/dm}^3$  i  $Na_{\text{deficit}}$  około  $900 \text{ mval/dm}^3$ .
- Ewaporacja wody morskiej: początkowo pionowe obniżenie, a następnie poziomy wzrost (wzdłuż osi  $Na_{\text{deficit}}$ ).
- Albityzacja plagioklazów: w zależności od związanego z tym procesem rodzaju reakcji, w której następuje zastąpienie Na:Ca w proporcji 1:1 (Merino 1975, Boles 1982) lub 2:1 (Land & Miliken 1981).
- Wymiana jonowa:  $2Na^+(\text{roztwór}) + Ca(X) \leftrightarrow Ca^{2+}(\text{roztwór}) + 2Na(X)$ , punkty będą układały się wzdłuż prostej o współczynniku kierunkowym 1.

Reakcje związane tylko z Ca, powodujące zmiany wzdłuż prostej pionowej, to:

- rozpuszczanie lub wytrącanie  $CaCO_3$ ,
- rozpuszczanie lub wytrącanie  $CaSO_4$  lub  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,
- proces dolomityzacji i dedolomityzacji.

Mieszanie wód opisane jest zmianami wzdłuż linii prostych między dwoma dowolnymi końcowymi składnikami (Davisson & Criss 1996).

W odniesieniu do badanych wód, przy konstruowaniu diagramu, procesem decydującym o rozmieszczeniu punktów była wymiana jonowa oraz albityzacja plagioklazów.

Tłumaczono to typowymi przekształceniami związanymi z tymi reakcjami oraz dużym udziałem skaleni w budowie skorupy ziemskiej (Davisson & Criss 1996).

Rozmieszczenie punktów odpowiadających przejawom wodnym wybranych złóż solnych (Fig. 7) jest ilustracją złożonych procesów kształtujących chemizm tych wód. Istotną rolę odgrywa wśród nich proces rozpuszczania halitu (punkty odpowiadające złożom Luizjana, Gorleben), ale także najprawdopodobniej wymiana jonowa (złoże Saskatchewan) oraz reakcje związane z wytrącaniem i rozpuszczaniem  $\text{CaSO}_4$  oraz  $\text{CaCO}_3$ . Procesy te mogą wskazywać zarówno na infiltracyjne, jak i nieinfiltracyjne pochodzenie wód tych złóż.

Porównując zawartości jonów  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Cl}^-$  w badanych wyciekach KS Wieliczka ze stężeniami tych składników w wodzie morskiej za pomocą wzorów (1) i (2) i przedstawiając obliczone wielkości na wykresie:  $\text{Ca}_{\text{excess}} = f(\text{Na}_{\text{deficit}})$  (Fig. 8), otrzymano obraz punktów o rozmieszczeniu odpowiadającym w przybliżeniu prostej o współczynniku kierunkowym 0.25 wskazującej na procesy rozpuszczania  $\text{NaCl}$  (Dingman & Angino 1969, Davisson & Criss 1996).

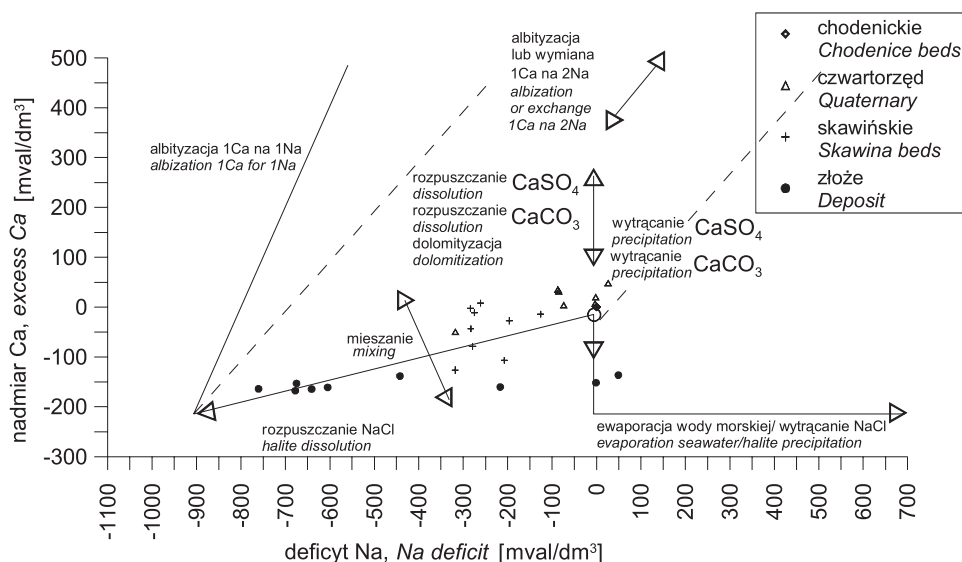


Fig. 8. Diagram „deficyt Na – nadmiar Ca” (wg Davisson & Criss 1996) dla wycieków Wieliczki

Fig. 8. “Deficit Na – excess Ca” plot (after Davisson & Criss 1996) for Wieliczka mine waters

Rozmieszczenie punktów odpowiadających wyciekom KS Wieliczka wzdłuż prostej o współczynniku kierunkowym ok. 0.25 i w obszarze ujemnych wielkości osi  $x$  i  $y$  potwierdza mineralizację wód wywołaną procesem rozpuszczania halitu (Davisson & Criss 1996) i wskazuje na brak zachodzenia procesów wymiany jonowej bądź niewielki ich udział w kształtowaniu chemizmu stężonych solanek. Odchylenie punktów od głównej prostej może być efektem rozpuszczania lub wytrącania  $\text{CaSO}_4$ . Wskazuje na to budowa geologiczna otuliny złoża oraz wyniki modelowania hydrogeochemicznego. Określony z wykorzystaniem programów PHREQPITZ (Plummer *et al.* 1988) i PHREEQE (Pakhurst 1995)

stan równowagi woda – skała, wskazujący na poziom bliski nasycenia anhydrytem, świadczy o znaczącym udziale procesu rozpuszczania  $\text{CaSO}_4$  w zawartości Ca. Rozpuszczanie  $\text{CaSO}_4$  powinno wpłynąć na proporcje między tymi jonami, czyli wskaźnik  $\frac{r\text{Ca}^{2+}}{r\text{SO}_4^{2-}}$ . W wodach lęgających  $\text{CaSO}_4$  wartość tego wskaźnika powinna wynosić ok. 1.

Wartości wskaźnika dla wycieków Wieliczki wynoszą najczęściej poniżej 1 (Fig. 9) co może wskazywać, że proces rozpuszczania  $\text{CaSO}_4$  tylko częściowo decyduje o zwiększonej zawartości Ca. Prawdopodobnie na tę zawartość wpływają oba procesy: wymiana jonowa i rozpuszczanie  $\text{CaSO}_4$ .

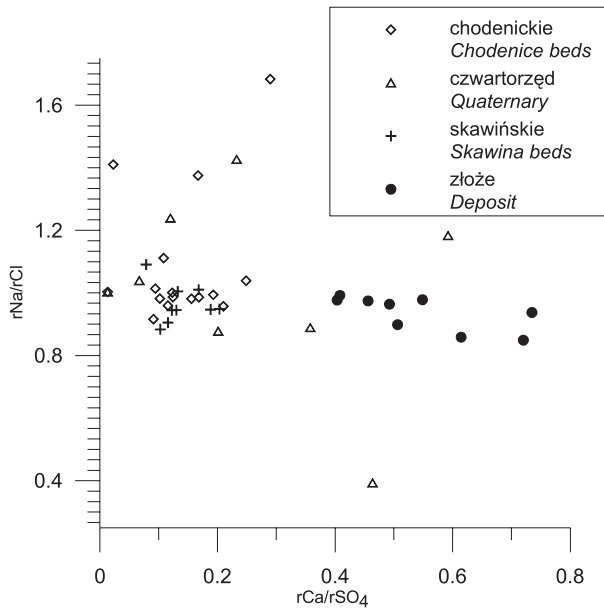


Fig. 9. Wartości wskaźników  $\frac{r\text{Ca}^{2+}}{r\text{SO}_4^{2-}}$  i  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$  w wyciekach w Wieliczce

Fig. 9.  $\frac{r\text{Ca}^{2+}}{r\text{SO}_4^{2-}}$  and  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$  values for Wieliczka mine waters

## PROCESY KSZTAŁTUJĄCE CHEMIZM WYCIEKÓW OCENIONE NA PODSTAWIE ZAWARTOŚCI JONÓW Na, Ca, Cl

Procesy kształtujące chemizm solanek Kopalni Soli Wieliczka mogą być opisane za pomocą związków między Na, Ca i Cl. Analizowane zależności między jonami przedstawiane zarówno na diagramie, jak i w formie wskaźników hydrogeochemicznych wskazują na mineralizację wody wywołaną rozpuszczaniem minerałów ewaporatowych. Dopływająca do złoża soli woda słabo zmineralizowana na skutek rozpuszczania halitu zmienia skład jonowy,

stając się solanką o przewodze jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ . Na drodze przepływu przez strefę siarczanową i czapę gipsowo-iłową rozpuszcza  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . W strefie tej występują minerały ilaste, zatem mogą zachodzić tam również procesy wymiany jonowej Na na Ca. Jeżeli wymiana jonowa dotyczy wody o dalekiej od stanu nasycenia zawartości NaCl, to na skutek zmian proporcji między składnikami może nastąpić zmiana typu wody. Zjawisko to ma charakter lokalny i nie wpływa w zasadniczy sposób na chemizm wody ani na dalsze rozpuszczanie minerałów złoża.

Największy wpływ na chemizm wód ma proces rozpuszczania ewaporatów, który zachodzi w całym złożu. Obecne w złożu minerały siarczanowe (gipsy i anhydryty), rozpuszczane przez krążące tam wody, mogą w pewien sposób także wpływać na proporcje między poszczególnymi jonami, niemniej jednak wskaźniki hydrochemiczne wskazują, że ługowanie halitu jest głównym czynnikiem kształtującym chemizm wycieków. Wymiana jonowa ma znaczenia lokalne i przez to odgrywa mniejszą rolę. Podstawowym typem wód są wody dwujonowe Cl-Na, a odbiegające swym składem wody wielojonowe są dopływami zewnętrznymi rejestrowanymi na wyższych poziomach kopalni. Wartości wskaźnika  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$  oscylują wokół 1. Wysokie i najniższe (Wilson 13p) wartości są notowane wśród wód pochodzących z czwartorzędowego piętra wodonośnego dopływających z nadkładu złoża, a najwyższe – wśród zasilanych czwartorzędową infiltracją dopływów z warstw chodenickich, rejestrowanych na wyższych poziomach kopalni (WI-37). Wartości  $>1$  są wynikiem dopływu ze strefy aktywnej wymiany wód. Wartości z przedziału 0.8–1 są wywołane rozpuszczaniem  $\text{CaSO}_4$ , a także w pewnym stopniu procesem wymiany jonowej, która następuje na skutek kontaktu wody z minerałami ilastymi obecnymi w otulinie złoża.

Wartości wskaźnika  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$  można wykorzystać przy badaniu zagrożenia wodnego jako dodatkową wskazówkę świadczącą o stopniu kontaktu wody ze złożem. Wielkości  $>1$  charakteryzują wody ze strefy aktywnej wymiany, których zdolności ługowania złoża są większe niż stężonych solanek, co może stanowić zagrożenie dla kopalni.

## PODSUMOWANIE

Procesy kształtujące chemizm przejawów wodnych złóż soli mogą być przedstawione za pomocą diagramu „deficyt Na – nadmiar Ca”, dzięki czemu może być on wykorzystany w ocenie sytuacji hydrogeologicznej złoża.

Diagram „deficyt Na – nadmiar Ca” w przypadku rejestrowanych przejawów wodnych Kopalni Soli Wieliczka wskazuje na rozpuszczanie halitu jako główny proces decydujący o składzie chemicznym wód.

Proporcje między omawianymi wskaźnikami świadczące o ługowaniu złoża solnego wskazują na infiltracyjny charakter przejawów wodnych złoża Wieliczka.

W złożu Kopalni Soli Wieliczka nie stwierdzono roztworów macierzystych o mineralizacji przekraczającej rozpuszczalność halitu ( $>350 \text{ g/dm}^3$ ) i o bardzo niskich wartościach

wskaźnika  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$ . Potwierdza to infiltracyjny charakter wód występujących w złożu.

*Praca wykonana w ramach badań statutowych nr 11.11.190.01.*

*Autorzy dziękują zespołowi Działu Geologicznego KS Wieliczka: K. Brudnikowi, J. Steckiej i J. Przybyło, za pomoc udzieloną w trakcie badań.*

## LITERATURA

- Appelo C.A.J. & Postma D., 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A.A. Balkema Publishers, 1–649.
- Boles J.R., 1982. Active albitization of plagioclase, Gulf Coast Tertiary. *American Journal of Science*, 282, 165–180.
- Chi.G. & Savard M.M., 1997. Source of basinal and Mississippi Valley-type mineralizing brines: mixing of evaporated seawater and halite-dissolution brine. *Chemical Geology*, 143, 121–125.
- Davisson M.L. & Criss R.E., 1996. Na-Ca-Cl relation in basinal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 15, 2743–2752.
- Dingman R.J. & Angino E.E., 1969. Chemical composition of selected Kansas brines as aid to interpreting change in water chemistry with depth. *Chemical Geology*, 4, 325–339.
- Garlicki A. & Wilk Z., 1993. Geologiczne i hydrogeologiczne tło awarii wodnej na poziomie IV Kopalni Soli Wieliczka. *Przegląd Geologiczny*, 41, 3, 183–192.
- Johnson K.S., 1981. Dissolution of Salt on the East Flank of the Permian Basin in the Southwestern USA. *Journal of Hydrology*, 54, 75–93.
- Kleczkowski A.S., 1979. *Hydrogeologia ziem wokół Polski*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1–183.
- Kloppmann W., Negrel Ph., Casanova J., Klinge H., Schelkes K. & Guerrot C., 2001. Halite dissolution derived brines in the vicinity of Permian salt dome (N German Basin). Evidence from boron, strontium, oxygen, and hydrogen isotopes. *Geochimica et Cosmochimica*, 65, 22, 4087–4101.
- Kumar M.B., 1983. Character of meteoric leaks in the salt mines of south Louisiana, USA. *Journal of Hydrology*, 66, 351–368.
- Land L.S. & Milliken K.L., 1981. Feldspar diagenesis in the Frio Formation, Brazoria County, Texas Gulf Coast. *Geology*, 9, 314–318.
- Macioszczyk A., 1987. *Hydrogeochemia*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1–475.
- Merino E., 1975. Diagenesis in Tertiary sandstones from Kettleman North Dome, California. I Diagenetic Mineralogy. *Journal of Sedimentary Petrology*, 45, 320–336.
- Parkhurst D.L., 1995. *User's guide to PHREEQC – a computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations*. US Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 95–4227.
- Plummer L.N., Parkhurst D.L., Fleming G.W. & Dunkle S., 1988. *A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines*. US Geological Survey, Water-Resources Investigations report 88–153.



- Pazdro Z. & Kozerski B., 1990. *Hydrogeologia ogólna*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1–623.
- Toboła T., 1999. *Petrograficzna i geochemiczna charakterystyka soli mioceńskich w Polsce*. Wydział GGiOŚ AGH, Kraków (praca doktorska).
- Vengosh A. & Rosenthal E., 1994. Saline groundwater in Israel: its bearing on the water crisis in the country. *Journal of Hydrology*, 156, 389–430.
- White D.E., Hem J.D. & Warning G.A., 1963. 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,
- Winid B., 2003. *Wycieki solanek związane ze złożami soli kamiennej i znaczenie analizy ich parametrów w obserwacji warunków hydrogeologicznych na przykładzie Kopalni Soli Wieliczka*. Wydział WNiG AGH, Kraków (praca doktorska).
- Winid B. & Witzczak S., 2004. Bromide concentration in mine waters from the Wieliczka Salt Mine as an indication of their origins and migrations of flow paths in the salt deposit. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 74, 277–283.
- Witzczak S. & Pietras J.S., 1978. Prognozowanie ruchu zanieczyszczeń w zmiennym polu hydrodynamicznym na przykładzie dużego zbiornika odpadów poflotacyjnych. XXXVIII Sesja Naukowa, *Zeszyty Naukowe AGH*, AGH, Kraków, 221–237.
- Wittrup M.B. & Kyser T.K., 1990. The petrogenesis of brines in Devonian potash deposits of western Canada. *Chemical Geology*, 82, 103–128.
- Zuber A., Grabczak J. & Kolonko M., 1979, Environmental and Artificial Tracers for Investigating Leakages into Salt Mines. *Isotope Hydrology*, 1978, I, 45–65.
- Zuber A. & Duliński M., 2004. *Badania izotopowe wód kopalnianych Wieliczki wykonane w latach 1973–2004: rezultaty i ich interpretacja* (praca niepublikowana).

## Summary

Water occurred in the salt deposit can be associated with sedimentation processes (primary brine) or with infiltration water leaking to the deposit from surrounding salt rocks (secondary brine). In the Wieliczka Salt Mine, the presence of water endangers parts of the mine or even the whole deposit, due to the high solubility of salt-minerals. Processes which affect the chemical composition of water (mostly brine) of the Salt Mine Wieliczka can be described by the relationships between the main ions.

Infiltration waters leaking into the deposit are dissolving its soluble components, primarily halite (NaCl).  $\text{Na}^+$  and  $\text{Cl}^-$  are the main chemical components of water connected with the salt deposit. Na, Cl and Ca contents of mine waters in Wieliczka were compared with others salt mine waters (Figs 1–6, Tab. 1). For water mineralized by the dissolution of salt, the ratio  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  is close to 1 because such proportions between ions appear in crystals of the rock-salt (Johnson 1981, Vengosh & Rosenthal 1994, Toboła 1999) or their ratio is  $>1$  (Macioszczyk 1987, Pazdro & Kozerski 1990). The ratio is also used as an indicator of the ion exchange processes. When the value is  $>1$  calcium is taken up by an exchanger and

sodium is released. This process takes place in fresh waters' recharge area. However, a ratio value lower than 1 indicates an exchange of  $\text{Na}^+$  from the solution to  $\text{Ca}_2(\text{X})^+$  from the sorptive complex, which occurs in closed, deep geologic structures. The lower value ratio is the more advanced of the metamorphosis of water. Values of the ratios in examined water of Wieliczka leaks oscillate around 1 (Figs 4, 5) High and low values of ratio are noted among water influxes from the overlying Holocene and Pliocene series. The highest values are among leaks from Chodenice beds, which are discharged infiltration, registered on higher levels of the mine.

The content of Na and Ca can reflect the following processes: ion exchange, evaporation, dissolution and precipitation of the halite,  $\text{CaSO}_4$  and carbonates, and also dolomitization and dedolomitization. Hence these processes can be represented by the diagram "deficit Na – excess Na" (Davisson & Criss 1996) (Figs 7, 8). The construction of this diagram is based on Na, Ca and Cl concentrations in numerous basinal fluids around the world. The transformation entails a simple milliequivalent comparison between the excess Ca and the Na deficit relative to seawater reference ratios.

The points on the diagram that correspond to the Wieliczka Salt Mine leaks form a trend with a slope of 0.25 that extends from the origin (sea water) into the negative quadrant of the excess deficit plot (Fig. 8). This trend indicates halite dissolution. The ratio of  $\text{Ca}/\text{SO}_4$  as an indicator of  $\text{CaSO}_4$  dissolution was also presented (Fig. 9). Relations between discussed contests point to secondary origin (infiltration) water reported in the Wieliczka Salt Mine.