

BOGUMIŁA WINID\*, ALEKSANDRA LEWKIEWICZ-MAŁYSA\*

## Mineralne wody lecznicze Iwonicza Zdroju w świetle badań wskaźników hydrochemicznych

### Słowa kluczowe

Iwonicz Zdrój, wody mineralne, wody chlorkowe, wskaźniki hydrochemiczne, chemizm wód

### Streszczenie

Wody mineralne Iwonicza Zdroju związane są z II i III poziomem piaskowców ciężkowickich jednostki śląskiej. Są to wody kwasowęglowe typu Cl-HCO<sub>3</sub>-Na i typu HCO<sub>3</sub>-Cl-Na, zawierające między innymi takie składniki swoiste, jak jodki i bromki. W artykule przedstawiono wskaźniki hydrochemiczne wykorzystywane przy charakterystyce wód zasolonych i analizowano ich wartości w porównaniu do wody morskiej i wód zamkniętych struktur geologicznych. Wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego Cl/Br < 300 i wskaźnika siarczanowości

$\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-} < 1$  świadczą o współwystępowaniu wód mineralnych Iwonicza ze złożami bituminów. Natomiast

inne wskaźniki oparte na zawartości jonów: Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> i HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> świadczą o zasilaniu ujęć z aktywnej strefy wymiany wody. Na podstawie porównania wartości stosunków jonowych w wodach ośmiu ujęć stwierdzono, że wraz z mineralizacją rośnie wartość wskaźnika

$\frac{rNa^+}{rK^+}$ , maleje natomiast wartość wskaźnika  $\frac{rCa^{2+}}{rMg^{2+}}$ .

Zmiany chemizmu obserwowane na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat dotyczą przede wszystkim zawartości jonów chlorkowych. Wysładanie się wód dotyczy szczególnie wód o niższej mineralizacji. Korzystny z punktu widzenia balneologicznego wzrost zawartości CO<sub>2</sub> może być przyczyną zmiany wartości pH.

---

\* Dr inż., Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków.

Recenzował prof. dr hab. inż. Ludwik Zawisza

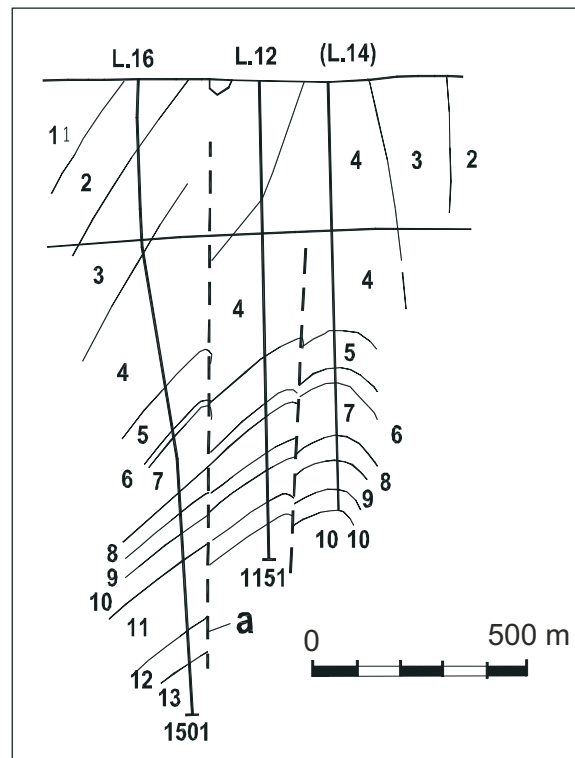
## Wprowadzenie

Wody mineralne stanowiące podstawę założenia i rozwoju uzdrowiska Iwonicz Zdrój są jednymi z najdawniej poznanych wód leczniczych w Polsce. Wyczerpywanie się złóż obecnej na tym obszarze ropy naftowej umożliwiała pobór tych wód także za pomocą zrekonstruowanych odwiertów ponaftowych, czego przykładem jest eksploatacja wód ze złoża „Lubatówka”. Skład chemiczny wód pozwala ocenić ich obecny stan jakości, a powtarzalność analiz umożliwia obserwację zmienności w czasie. Wzajemne proporcje między jonami są wynikiem procesów kształtujących chemizm wód i reakcji zachodzących na drodze przepływu. Wskaźniki hydrochemiczne wód mineralnych eksploatowanych ujęć umożliwiają porównanie ich do wody morskiej, a także innych wód chlorkowych. Pozwala to pośrednio ocenić procesy, którym ulegają badane wody.

### 1. Geologiczno-hydrogeologiczna charakterystyka obszaru badań

Obszar występowania omawianych wód mineralnych znajduje się na terenie Beskidu Środkowego. Geologicznie jest to rejon antykliny Iwonicza Zdroju, która stanowi jedną z ważniejszych struktur tzw. synklinorium karpackiego, znajdującego się w obrębie jednostki śląskiej (jednej z płaszczowin Karpat Zewnętrznych). Morfologicznie jest to pasmo górskie o przebiegu WNW-ESE, długości około 40 km i szerokości około 5 km, ciągnące się od Nowego Żmigrodu przez Lubatówkę, Iwonicz Zdrój, Rymanów Zdrój, Rudawkę Rymańską do Baligrodu. Antyklina iwoniczka budują twory fliszowe paleogenu i kredy górnej (rys. 1). Twory kredy górnej udokumentowane w rejonie badanego obszaru to warstwy istebniańskie, zbudowane z piaskowców gruboławicowych, drobno- i różnoziarnistych, często przekładanych łupkami. Kompleks ten w okolicach Iwonicza Zdroju osiąga miąższość około 300 m (Wdowiarz i in. 1991). Piaskowce istebniańskie przechodzą w sposób ciągły w serię łupkową (łupki istebniańskie górne) wieku paleoceńskiego. Wyższa część paleocenu i niższa eocenu są reprezentowane przez naprzemianległe poziomy łupków pstrych i piaskowców ciężkowickich. Występują one w różnej ilości i miąższości w poszczególnych fałdach synklinorium, niekiedy z zanikiem serii piaskowcowej. W rejonie Iwonicza Zdroju wydzielono 4 poziomy piaskowców i 4 poziomy łupków (rys. 1). Miąższość III poziomu piaskowca ciężkowickiego (paleocen) waha się od 35 do 65 m, natomiast II poziomu piaskowca ciężkowickiego (eocen) od 60 do 110 m. Odsłonięcia I i II poziomu piaskowca ciężkowickiego występują pomiędzy Iwoniczem a Rymanowem (Wdowiarz i in. 1991). Ponad piaskowcami ciężkowickimi i łupkami pstrymi zalegają warstwy hieroglifowe i łupki globigerynowe. Twory oligocenu to warstwy menilitowe (łupki ciemne bitumiczne z rogowcami w spągu), warstwy przejściowe (łupki szare, margliste z wkładkami piaskowców drobnoziarnistych, szarych) i warstwy krośnieńskie tworzące kompleks piaskowcowo-łupkowy, stanowiące rozległe odsłonięcia. Antyklina jest pocięta uskokiemi poprzecznymi, które dzielą ją na osobne bloki poprzesuwane względem siebie w płaszczyźnie pionowej i uskokiemi podłużnymi.

Flisz piaskowcowo-łupkowy zalicza się do utworów słaboprzepuszczalnych. Właściwości gromadzenia i przewodzenia wody zależą od udziału piaskowców. Słodkie wody podziemne związane są z przypowierzchniową strefą fliszu, zwietrzałą i spękaną, składającą się z odmiennych litologicznie skał różnego wieku (Chowaniec 1991). Charakteryzuje się ona brakiem ciągłości i zmiennością hydrologiczną. Średnie współczynniki filtracji dla utworów fliszowych wynoszą  $n \cdot 10^{-5}$ — $n \cdot 10^{-6}$  m/s (Poprawa 1970; Chowaniec 1991). Wody podziemne są zasilane przez bezpośrednią infiltrację opadów atmosferycznych.



Rys. 1. Profil Lubatówki. Fałd Iwonicza Zdroju–Rudawki Rymanowskiej (wg Wdowiarz i in. 1991)  
 oligocen: 1 — warstwy krośnieńskie, 2 — łupki menilitowe z rogowcami i facja cergowska;  
 eocen: 3 — piaskowce globigerynowe, 4 — warstwy hieroglifowe, 5, 7 — piaskowce ciężkowickie poziom I i II, 6, 8 — łupki pstre poziom II i III;  
 paleocen: 9, 11 — piaskowce ciężkowickie poziom III i IV, 10 — łupki pstre IV poziomu, 12 — łupki istebniańskie górne;  
 kreda — paleocen: 13 — warstwy istebniańskie górne, a — dyslokacje, L.12 — otwór Lubatówka 12

Fig. 1. Profile of Lubatówka. Anticline Iwonicz Zdrój–Rudawka Rymanowska (after Wdowiarz et al. 1991)  
 Oligocene: 1 — Krosno Beds, 2 — Menilite Shales with cherts and Cergowa facies;  
 Eocene: 3 — piaskowce globigerynowe, 4 — Hieroglyphic Beds, 5, 7 — Ciężkowice sandstones horizon I i II, 6, 8 — Variegated Shales level II i III;  
 Paleocene: 9, 11 — Ciężkowice sandstones level III i IV, 10 — Variegated Shales level IV, 12 — Upper Istebna Shales;  
 kreda — Paleocene: 13 Upper Istebna Beds, a — dislocation, L.12 — borehole Lubatówka 12

Obszar występowania wód mineralnych Iwonicza Zdroju został określony jako rejon DIIa–iwonicki (Paczyński, Płochniewski 1996). Współwystępowanie wód zwykłych i mineralnych związane jest ze strefami dyslokacyjnymi i wychodniami warstw fliszowych o większym współczynniku filtracji. Największe porowatości stwierdzono w piaskowcach ciężkowickich (od 7,8 do ponad 18%), co przekłada się na zasoby wód leczniczych, których zasadnicze znaczenie mają ujęcia wód występujących w II i III piaskowcu ciężkowickim.

## 2. Charakterystyka ujęć wód leczniczych Iwonicza

Pierwsze wzmianki o źródłach solanek iwoniczkich pochodzą z XVI wieku. Podstawą założenia i rozwoju uzdrowiska Iwonice były naturalne wypływy wód z II piaskowca ciężkowickiego, źródła „Karola”, „Amelii” i „Józefa”. W latach sześćdziesiątych XX wieku

TABELA 1

Charakterystyka eksploatowanych ujęć wód mineralnych Iwonicza Zdroju

TABLE 1

The characteristics of mineral water intakes in Iwonice Zdrój

Nazwa Głębok. [m]	Poziom	Typ wody	Miner* [mg/dm <sup>3</sup> ]	CO <sub>2</sub> * [mg/dm <sup>3</sup> ]	Przeznaczenie
Iza 19 120	II p. ciężk.	0,07% HCO <sub>3</sub> -Na-Ca, HBO <sub>2</sub>	691,2	40	kuracja pitna
Iwonice II 394.8	II i III p. ciężk.	0,56% Cl-HCO <sub>3</sub> -Na, Br, J, HBO <sub>2</sub> kwasowęglowa	5566	600	kuracja pitna
Karol 2 39.1	II p. ciężk.	0,15% HCO <sub>3</sub> -Cl-Na, J, HBO <sub>2</sub>	1 482,4	80	kuracja pitna
Elin 7 230	II p. ciężk.	0,61% Cl-HCO <sub>3</sub> -Na, Br, J, HBO <sub>2</sub> kwasowęglowa	6 059	670	kap. mineralne, inhalacje, kuracja pitna
Zofia 6 333	II p. ciężk.	1,2% Cl-HCO <sub>3</sub> -Na, Br, J, HBO <sub>2</sub> kwasowęglowa	11 957	848	kap. mineralne, kuracja pitna
Klimkówka 27 481.6	III p. ciężk.	1,28% HCO <sub>3</sub> -Cl-Na, Br, J, HBO <sub>2</sub> kwasowęglowa	12 796	850	kuracja pitna
Lubatówka 14 820	II p. ciężk.	1,88% Cl-HCO <sub>3</sub> -Na, F, Br, J, HBO <sub>2</sub> , termalna	18 838	195	produkcja soli jodobromowej
Lubatówka 12 960	II i III p. ciężk.	1,95 Cl-HCO <sub>3</sub> -Na, Br, J, HBO <sub>2</sub> , termalna	19 471	200	produkcja soli jodobromowej

\* Według Lewkiewicz-Małysa, Roszczyńska 2004.

uległy demineralizacji, a następnie zanikły, przypuszczalnie na skutek eksploatacji wód odwiertami (Uliasz, Mackoś 2004). Spośród 14 ujęć, którymi dysponuje Uzdrowski Zakład Górniczy w Iwoniczu Zdroju jedynie Iwonicz II, Lubatówka 16 i Karol 2 zostały odwiercone specjalnie w poszukiwaniu wód leczniczych. Pozostałe to rekonstrukcje otworów ponaftowych. Zmienność horyzontów wodonośnych nie znajdująca prostego odzwierciedlenia w głębokości jest wynikiem skomplikowanej (płaszczwinowej) budowy geologicznej, zaawansowanej tektoniki i dotyczy także innych rejonów Karpat. Skrócona aktualna charakterystyka wód mineralnych Iwonicza Zdroju została przedstawiona w tabeli 1.

Analizując dane przedstawione w tabeli 1 można stwierdzić, że wody lecznicze Iwonicza Zdroju charakteryzują się różną mineralizacją od średniozmineralizowanych do prawie 20 g/dm<sup>3</sup>. Na podstawie skróconego zapisu chemizmu badanych wód można wyróżnić dwa typy hydrogeochemiczne: wody chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowe eksploatowane w większości rozpatrywanych ujęć oraz wody wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowe eksploatowane odwiertami Karol 2 i Klimkówka 27. Zawierają one składniki swoiste, takie jak bromki, jodki i kwas metaborowy, a także CO<sub>2</sub>, którego zawartość wynosi od 40 do ponad 800 mg/dm<sup>3</sup>.

W artykule omówiono skład chemiczny wód z 8 ujęć: Iza 19, Iwonicz II, Karol 2, Elin 7, Zofia 6, Klimkówka 27, Lubatówka 12, Lubatówka 14. Przeanalizowano wskaźniki hydrochemiczne, a także zmienność chemizmu w czasie. Zmienność chemizmu była analizowana od roku 1988 dla wód z sześciu ujęć, natomiast w przypadku Karola 2 od roku 1995, a Iwonicza II od roku 1990.

### **3. Charakterystyka wód mineralnych na podstawie wartości 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. Wykorzystanie wskaźników hydrochemicznych miało kiedyś podstawowe znaczenie przy określaniu genezy wód. Rozpowszechnienie stosowania badań zawartości izotopów stałych i radioaktywnych, które pozwalają ocenić wiek wód z jednej strony zmniejszyło nieco ich rolę jako jedyne źródła informacji, z drugiej jednak 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, 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.

Wagowe proporcje między jonami dla wód mineralnych Iwonicza Zdroju, takie jak  $\frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Na}^+}$ ,  $\frac{\text{Mg}^{2+}}{\text{Ca}^{2+}}$ ,  $\frac{\text{K}^+}{\text{Na}^+}$ ,  $\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Cl}^-}$ ,  $\frac{\text{SO}_4^{2-}}{\text{Cl}^-}$ ,  $\frac{\text{F}^-}{\text{Cl}^-}$ , porównano ze wskaźnikami obliczonymi dla innych wód gruntowych i podziemnych. Wartości te są podobne do spotykanych w wodach związanych z piaskowcami i łupkami różnych formacji geologicznych świata, a także odpowiadają zakresom wartości charakterystycznych dla wód złóż bituminów i wód mineralnych o składzie podobnym do wód złożowych (White i in. 1963).

W tabeli 2 zestawiono wartości omawianych równoważnikowych proporcji między jonami i wagowego stosunku chlorków do bromków, natomiast wartość wybranych wskaźników hydrochemicznych w zależności od mineralizacji została przedstawiona na rysunku 2.

Proporcje między poszczególnymi jonami zostały wykorzystane do klasyfikacji wód przez Sulina. Klasyfikacja ta ma cechy klasyfikacji genetycznej i wykorzystywana jest przede wszystkim przy badaniu wód zasolonych. Według podziału Sulina wszystkie wody reprezentują typ wodorowęglanowo-sodowy, ponieważ charakteryzują się wartościami wskaźników  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-} > 1$  i  $\frac{r(\text{Na}^+ - \text{Cl}^-)}{r\text{SO}_4^{2-}} > 1$ . Typ ten charakteryzuje wody słone wypierane przez wody słodkie.

Wskaźnikiem wykorzystywanym przy określaniu genezy wód jest wskaźnik wagowy  $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$ . Podczas odparowania wody morskiej brom z uwagi na wysoką rozpuszczalność nie tworzy własnych minerałów. W trakcie ewaporacji wody morskiej do momentu jej nasycenia względem NaCl zawartość bromu wzrasta. Średnia wartość wskaźnika  $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$  dla wody morskiej wynosi 290. W sedymentacyjnych wodach macierzystych dla wytrącania się halitu wartość wskaźnika  $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$  wynosi 304. Dla zwykłych wód podziemnych w warunkach polskich jest zwykle znacznie powyżej tej wielkości. Omawiany wskaźnik w wodach pochodzenia infiltracyjnego mineralizujących się na skutek rozpuszczania soli kamiennej osiąga wartości 500—3000 (Vengosh, Rosenthal 1994). Solanki o wartości wskaźnika  $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$  do 400 określa się jako pierwotne, od 400 do 1000 jako wody mieszane, natomiast powyżej 1000 jako wody o wtórnym zasoleniu (Matray, Fontes 1990). Obniżenie wartości wskaźnika wód złożowych w stosunku do wody morskiej świadczy, że wody były poddane odparowaniu kompaktacji i pozyskiwały brom z diagenety sedymentacyjnych osadów organicznych (Edmunds 1996). Wartości wskaźnika  $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$  kwalifikują wody mineralne Iwonicza jako solanki pierwotne, a tylko wodę z ujęcia Iza 19 jako infiltracyjną solankę wtórną (nie stwierdzono tam obecności bromków).

TABELA 2

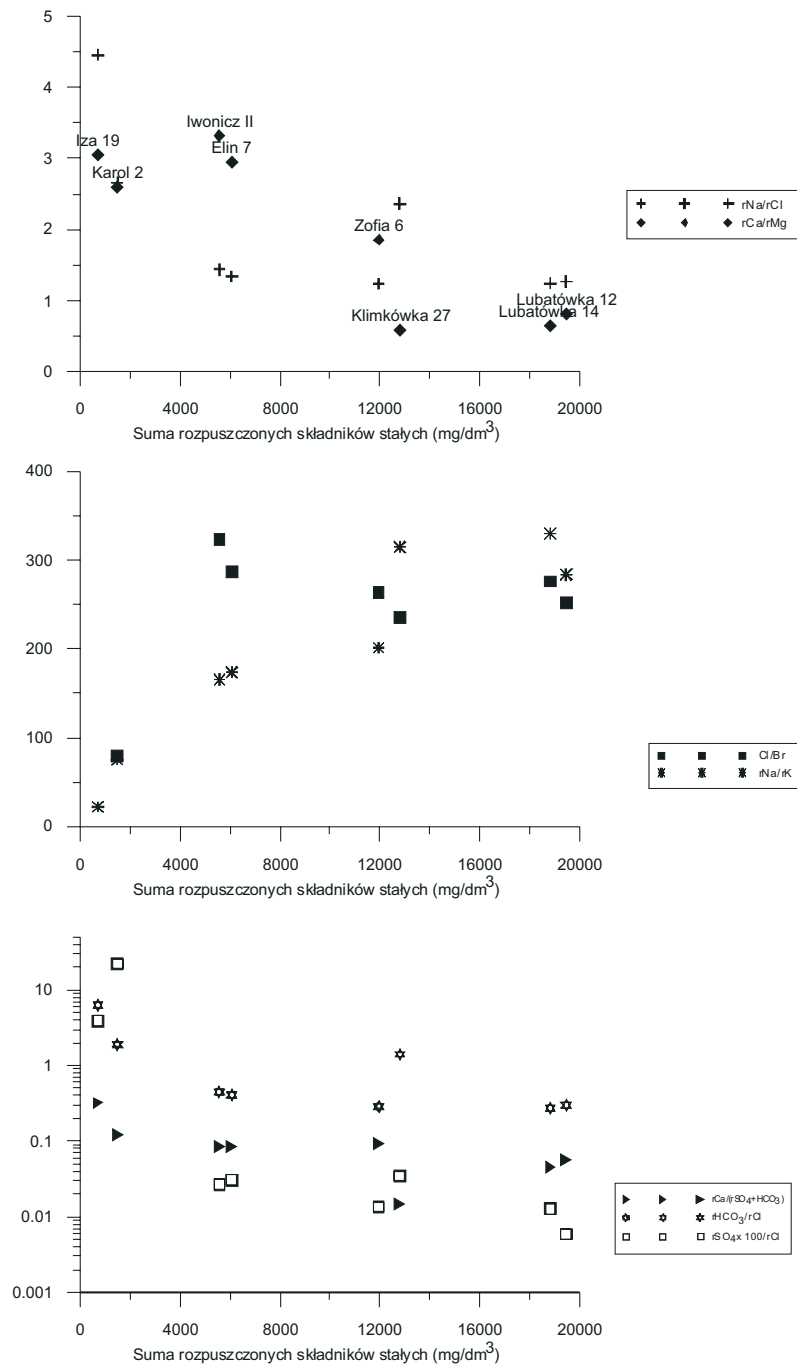
Wartości wskaźników hydrochemicznych dla wód z ujęć Iwonicza Zdroju

TABLE 2

Hydrochemical indicators values in Iwonicz mineral waters

Wskaźnik	w. m.*	Iza 19	Karol 2	Iwonicz II	Elin 7	Zofia 6	Klimk. 27	Lubat. 14	Lubat. 12
$\frac{rNa^+}{rCl^-}$	0,86	4,46	2,65	1,44	1,34	1,23	2,36	1,24	1,27
$\frac{r(Na^+ - Cl^-)}{rSO_4^{2-}}$	-1,38	89,11	7,45	1651,13	1121,72	1740,88	3935,74	1883,67	4525,74
$\frac{Cl^-}{Br^-}$	290,88		79,72	322,89	286,52	263,47	235,51	275,9	251,54
$\frac{rHCO_3^-}{rCl^-}$	0,007	6,24	1,9	0,45	0,41	0,29	1,4	0,27	0,3
$r \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{Cl^-}$	0,12	-3,66	-1,69	-0,44	-0,35	-0,24	-1,37	-0,24	-0,27
$r \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{SO_4^{2-} + HCO_3^- + NO_3^-}$	1,12	-0,58	-0,79	-1	-0,86	-0,83	-0,98	-0,9	-0,91
$r \frac{Ca^{2+}}{SO_4^{2-} + HCO_3^-}$	0,34	0,32	0,12	0,08	0,08	0,09	0,01	0,05	0,06
$\frac{rCa^{2+}}{rMg^{2+}}$	0,19	3,05	2,59	3,32	2,95	1,86	0,58	0,64	0,8
$\frac{rNa^+}{rK^+}$	45,85	22,06	75,14	165,28	173,58	201,38	314,48	329,92	283,88
$\frac{rNa^+ + rK^+}{rCl^-}$	0,88	4,66	2,65	1,45	1,34	1,23	2,36	1,24	1,26
$\frac{rK^+}{rCl^-}$	0,018	0,202	0,035	0,009	0,008	0,006	0,008	0,004	0,004
$\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$	10,34	3,88	22,18	0,03	0,03	0,01	0,03	0,01	0,01

w.m\* — woda morska (wg Fontes, Matray 1993).



Rys. 2. Wartości wskaźników hydrochemicznych dla wód mineralnych Iwonicza Zdroju w zależności od mineralizacji

Fig. 2. Hydrochemical indicators values versus mineralization in Iwonicz waters



Niektóre wskaźniki chemiczne 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.

W strefach związanych z naturalnym obiegiem wody nośnikiem jonów są węglany, których koncentracja wzrasta podczas drogi przepływu wraz z procesem rozpuszczania  $\text{CaCO}_3$ . Zawartość  $\text{HCO}_3^-$  wzrasta do momentu nasycenia  $\text{CaCO}_3$ , ale jednocześnie wzrasta także zawartość  $\text{Cl}^-$ . W pewnym momencie drogi przepływu koncentracja chlorków będzie dalej rosła przy stałej wartości  $\text{HCO}_3^-$ . Dlatego wskaźnik ten może być miernikiem długości drogi przepływu od strefy zasilania.

Wartości wskaźnika  $\frac{r\text{HCO}_3^-}{r\text{Cl}^-}$  dla wód z ujęć Iza 19, Lubatówka 12, Klimkówka 27 wynoszą powyżej 1, co jest charakterystyczne dla wód strefy aktywnego zasilania (Rosenthal 1988). Wody pozostałych ujęć mają wartości poniżej 1, ale nie ma takich, których wartości wynosiłyby poniżej 0,2 (wartości charakterystycznych dla wód słonych i solanek). Wartość wskaźnika powyżej 6 może być wynikiem obecności  $\text{CO}_2$  na przykład wulkanicznego pochodzenia (White 1957). Dla badanych wód taką wartość ma tylko woda z ujęcia Iza 19, która posiada najmniejszą spośród omawianych wód zawartość dwutlenku węgla. W przypadku wód mineralnych Iwonicza o wartości tego wskaźnika decyduje typ wody. Wartości poniżej 1 mają wody chlorkowo-wodorowęglanowe, a powyżej 1 wodorowęglanowo-chlorkowe i w obu grupach wartość tego wskaźnika nie wykazuje zależności z zawartością  $\text{CO}_2$ .

O dopływie ze strefy aktywnej wymiany wody świadczy też wartość wskaźnika  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$ .

Wskaźnik ten może być miernikiem procesu wymiany jonowej. W grupie o wartościach powyżej 1,0 zachodzi proces wymiany jonowej  $\text{Ca}^{2+}$  na  $\text{Na}^+$ . Proces ten i wartości wskaźnika są charakterystyczne dla strefy aktywnej wymiany wód. Natomiast wartości wskaźnika  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-} < 1$  mogą świadczyć o wymianie  $\text{Na}^+$  na  $\text{Ca}^{2+}$ . Proces ten ma miejsce na przykład podczas przeobrażenia wód w zamkniętych, głębokich strukturach geologicznych.

W wodach związanych ze złożami ropy i gazu wartość wskaźnika  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$  wynosi  $< 0,85$ .

Do oceny zastępowania w wodzie jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  jonami  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  wykorzystywany jest wskaźnik wymiany zasad  $r \frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{Cl}^-}$  i wskaźnik  $r \frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^-}$  (Macioszczyk 1987; Collins 1975). Zakładając, że w początkowym stadium procesu przeobrażeń powinno być w wodzie tyle samo moliwoli  $\text{Cl}^-$  i  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ , na skutek procesów wymiany zmniejszy się ilość  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$  i wskaźniki osiągną wartości dodatnie, ponieważ  $\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+) > 0$ . Nie dotyczy to początkowego stadium przeobrażeń dla wód sedymentacyjnych, dlatego woda morska ma wartości dodatnie wskaźników wymiany zasad mimo braku wymiany jonowej (tab. 2). Malejące następnie wartości wskaźników wymiany zasad

mogą świadczyć o wymianie w kierunku przeciwnym — zastępowaniu jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  jonami alkalicznymi. Dla badanych wód mineralnych Iwonicza wskaźniki wymiany zasad osiągają wartości ujemne, co świadczy o braku zjawiska wymiany jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  jonami  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , czyli potwierdza dopływ ze stref nieizolowanych struktur wodonośnych.

Wskaźnikiem, który jest także wykorzystywany przy badaniu procesów zachodzących w basenach sedymentacyjnych i głębokich strukturach geologicznych jest wskaźnik

$r \frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-}$ . Podczas reakcji dolomityzacji, która polega na zastępowaniu wapnia w kalcycie przez magnez, wzrasta zawartość  $\text{Ca}^{2+}$  w płynie rezydualnym i w rezultacie wartość tego wskaźnika wzrasta do powyżej 1. Wartości wskaźnika  $r \frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-}$  dla

wszystkich badanych wód wynoszą poniżej 1, co jest charakterystyczne dla wód zwykłego cyklu hydrogeologicznego. Wartości najbliższe wodzie morskiej (0,34) ma woda z ujęcia Iza 19 (0,32), która z kolei — biorąc pod uwagę mineralizację i stężenie jonów chlorkowych — nie może być z nią porównywana.

Innym wskaźnikiem, którego wartość zmienia się w wyniku procesów dolomityzacji jest wskaźnik  $\frac{r\text{Ca}^{2+}}{r\text{Mg}^{2+}}$ . Zakres wartości tego wskaźnika dla wód może wynosić od wartości

0,1 do 10 (Folk, Land 1975). Wartości wskaźnika  $\frac{r\text{Ca}^{2+}}{r\text{Mg}^{2+}}$  dla wód ujęć Klimkówka 27,

Lubatówka 12 i Lubatówka 14 wynoszą poniżej 1. Wartości takie są charakterystyczne dla wód poddanych procesowi mieszania się z wodą morską lub dla solanek wzbogaconych w magnez np. na skutek przepływu przez wzbogacone w magnez skały krzemionkowe lub bazalty (Rosenthal 1988). Wartość wskaźnika dla ujęcia Zofia 6 wynosi powyżej 1,8, co jest charakterystyczne dla warstw kredowych lub węglanowych. Natomiast wartości wskaźnika dla wód z ujęć Iza 19, Iwonicz II, Karol 2, Elin 7 osiągają wartości powyżej 2, co jest charakterystyczne dla solanek wapniowych, ale może też być wynikiem rozpuszczania  $\text{CaCO}_3$  lub  $\text{CaSO}_4$ . Wody o większym zasoleniu charakteryzują się mniejszą wartością tego składnika (rys. 2). Według Rosenthala (1988) wody o wartościach wskaźnika  $\frac{r\text{Ca}^{2+}}{r\text{Mg}^{2+}} < 1$

i  $r \frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-} < 1$  zostały określone jako te, o których wiadomo na pewno, że nie są

solankami wapniowymi, ani nie są związane ze skałami wulkanicznymi. Są to wody z ujęć Lubatówka 12, Lubatówka 14 i Klimkówka 27.

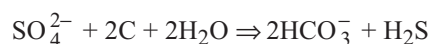
Według tego samego autora wskaźnik  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{K}^+}$  w strefach naturalnego zasilania osiąga wartości 15—25, w wodach o utrudnionym dopływie wód infiltracyjnych osiąga wartości 50—70, a wartości powyżej 70 mają wody w skałach wulkanicznych. Dla badanych wód

może to wskazywać na strefę naturalnego zasilania dla wody z ujęcia Iza 19, a utrudnionego zasilania wody z ujęcia Karol 2. Pozostałe wody mają wartości powyżej 100. Należy zaznaczyć, że w badanych wodach wartość tego wskaźnika rośnie wraz z mineralizacją (rys. 2).

Wartości wskaźnika  $\frac{rNa^+ + rK^+}{rCl^-}$  dla wszystkich wód wynoszą powyżej 0,2, co może świadczyć, że są to wody płytkiej cyrkulacji (Wittrup, Kyser 1990).

Wskaźnik  $\frac{rK^+}{rCl^-}$  osiąga dla wody morskiej wartość 0,018. Woda morska odparowana do stanu wytrącania halitu posiada wyższe wartości tego wskaźnika, natomiast taka, która jest odparowana i poddana procesowi diagenety niższe. Wartości tego wskaźnika dla ujęć Lubatówka 12, Zofia 6, Klimkówka 27, Elin 7, Iwonicz II są niższe niż dla wody morskiej (0,004— —0,008), a dla ujęcia Karol 2 (0,035) i Iza 19 (0,2) wyższe.

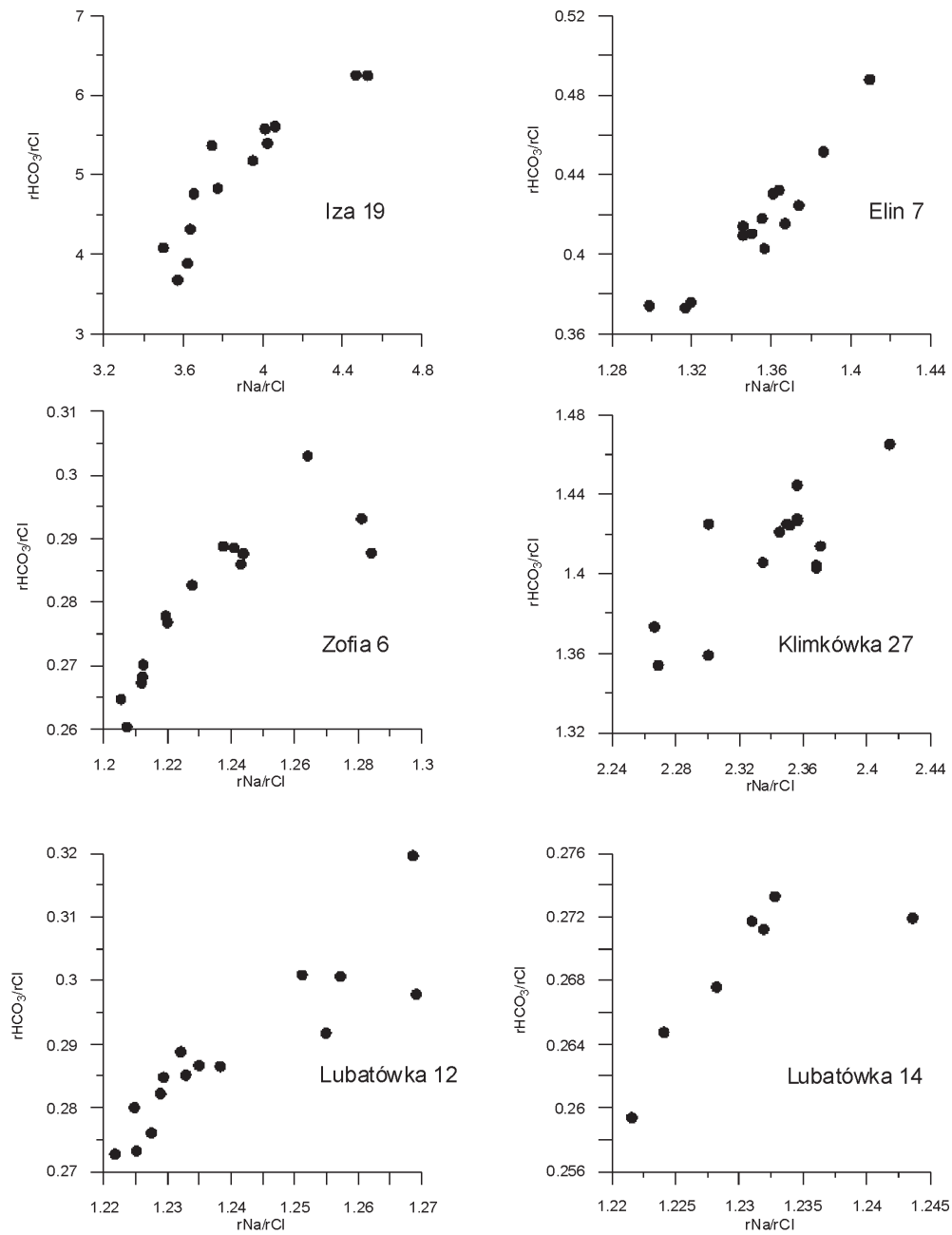
Przykładem procesów zachodzących podczas diagenety może być redukcja siarczanów. Redukcja siarczanów w warunkach anaerobowych przebiega zgodnie z reakcją:



Powstawanie  $HCO_3^-$  powoduje wytrącanie  $CaCO_3$  i eliminację części jonów węglanowych. Może to w rezultacie doprowadzić do spadku  $\frac{rCa^{2+}}{rMg^{2+}}$  poniżej wartości charakterystycznej dla wody morskiej (0,2) i wywołać proces dolomityzacji. W warunkach utleniających siarkowodor lub siarczki mogą ponownie utleniać się do siarki lub siarczków.

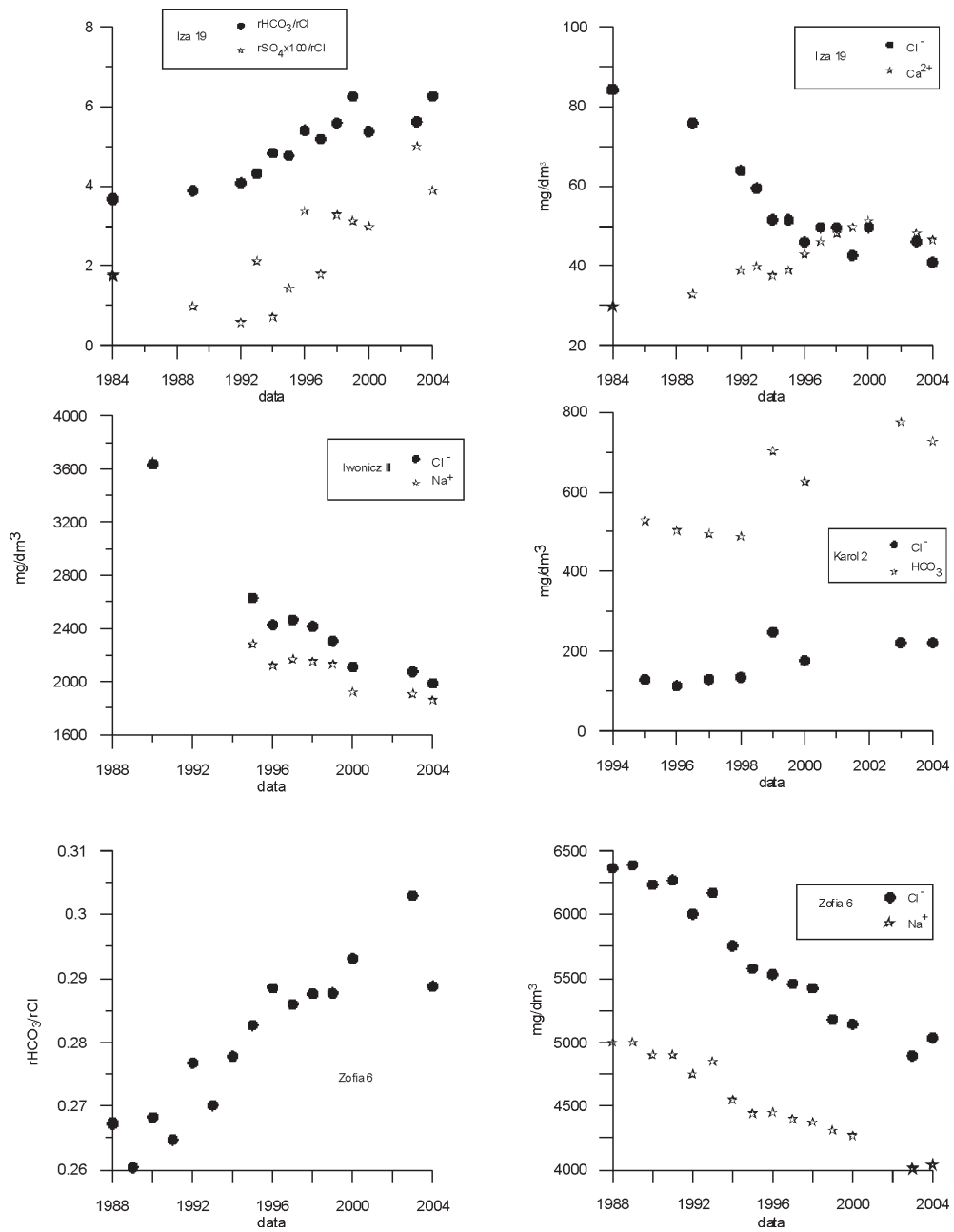
Wskaźnik  $\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$ , jako parametr oceny warunków utleniająco-redukcyjnych może być również miernikiem stopnia przeobrażenia wód. Izolowane wody podziemne, przeważnie głębokie, mają wartości omawianego wskaźnika  $<1$ . Dla wody morskiej wskaźnik wynosi 10,3, a wartości z przedziału 10—500 są charakterystyczne dla płytkich wód podziemnych ze strefy aktywnej wymiany z wodami infiltracyjnymi (Pazdro, Kozerski 1990). Wartości wskaźnika siarczanowości  $\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$  dla wszystkich wód oprócz Iza 19 (3,9) i Karol 2 (22,2) wynoszą poniżej 1, co świadczy o środowisku silnie redukcyjnym charakterystycznym dla obszarów występowania bituminów.

O procesach zachodzących w obszarze zasilania można też wnioskować na podstawie zmiany zawartości poszczególnych jonów i wskaźników hydrochemicznych. Wahań składu chemicznego wód Iwonicza Zdroju są obserwowane niezależnie od głębokości horyzontów wodonośnych (Porowski 2001). W artykule wzięto pod uwagę badania chemizmu przeprowadzone w okresie ostatnich kilkunastu lat. Zbiór badawczy wynosił kilkanaście pomiarów, zależności czasowe były analizowane statystycznie i weryfikowane

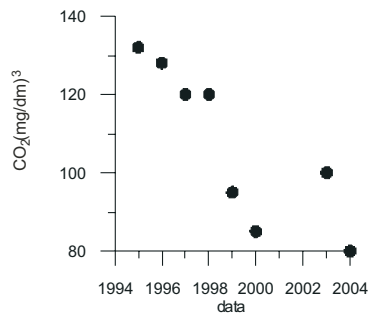


Rys. 3. Zależności między wskaźnikami  $\frac{r\text{HCO}_3^-}{r\text{Cl}^-}$  i  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$  dla wód mineralnych Iwonicza Zdroju

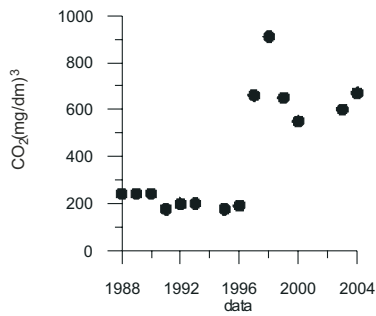
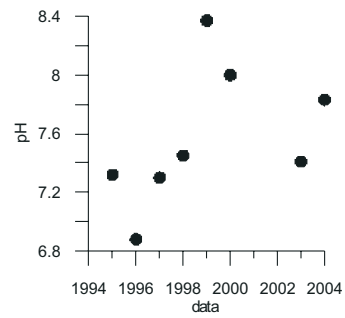
Fig. 3.  $\frac{r\text{HCO}_3^-}{r\text{Cl}^-}$  ratio values versus  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$  ratio values in Iwonicz mineral waters



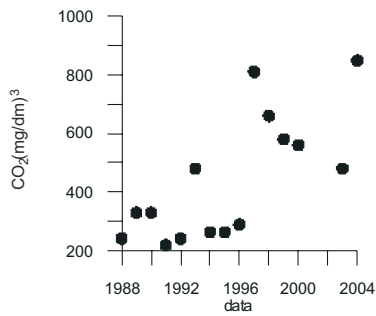
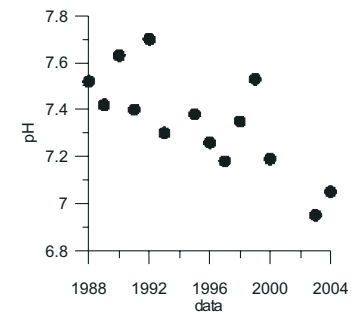
Rys. 4. Zmiany chemizmu dla wód mineralnych Iwonicza Zdroju  
 Fig. 4. Changes in chemical composition in Iwonicz mineral waters



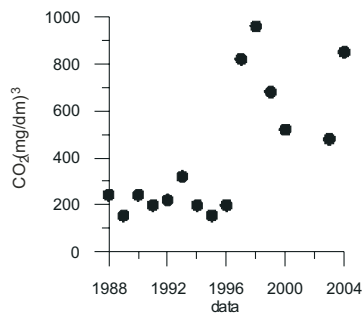
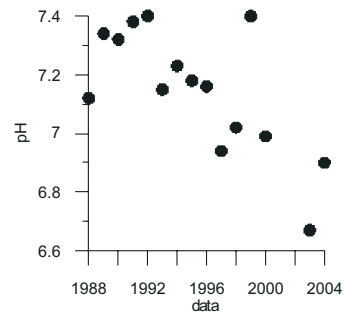
Karol 2



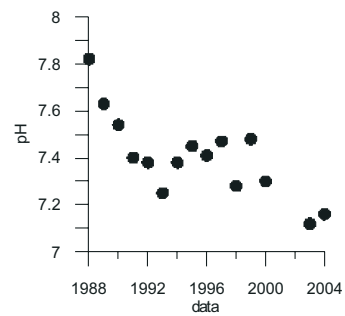
Elin 7



Zofia 6



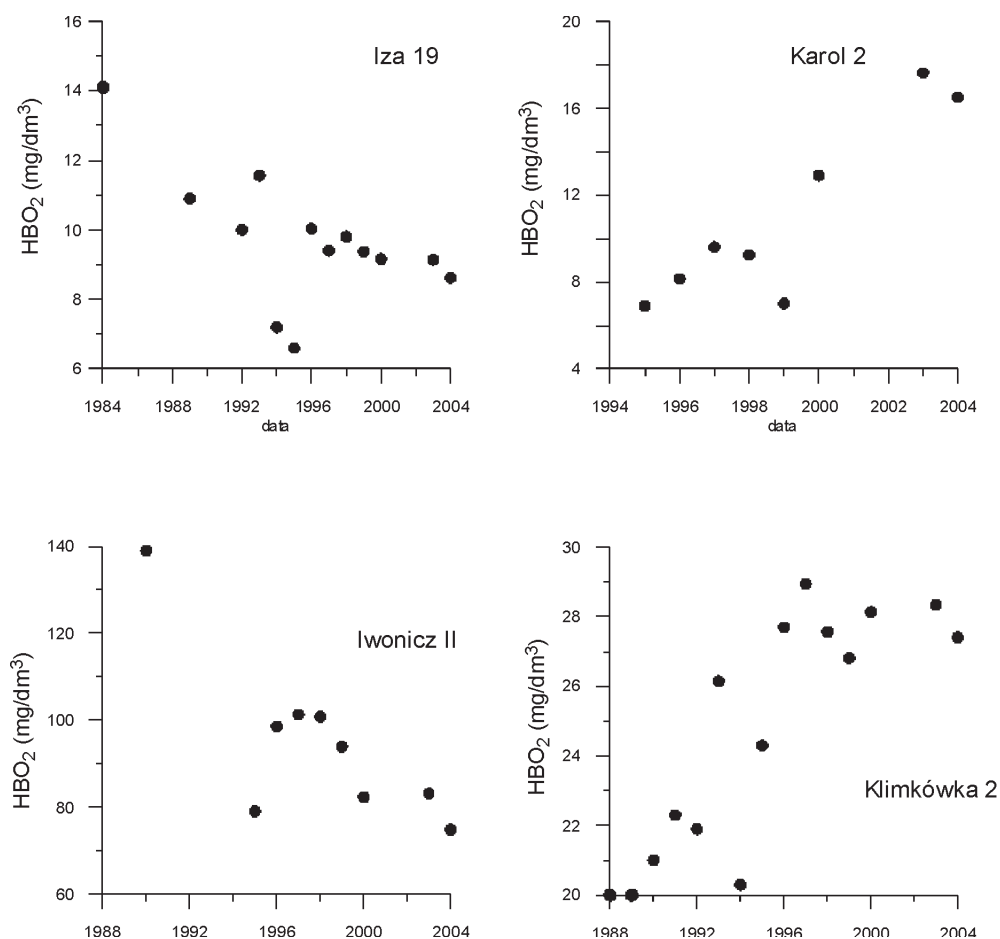
Klimkówka 27



Rys. 5. Zmiany pH i CO<sub>2</sub> dla wód mineralnych Iwonicza Zdroju

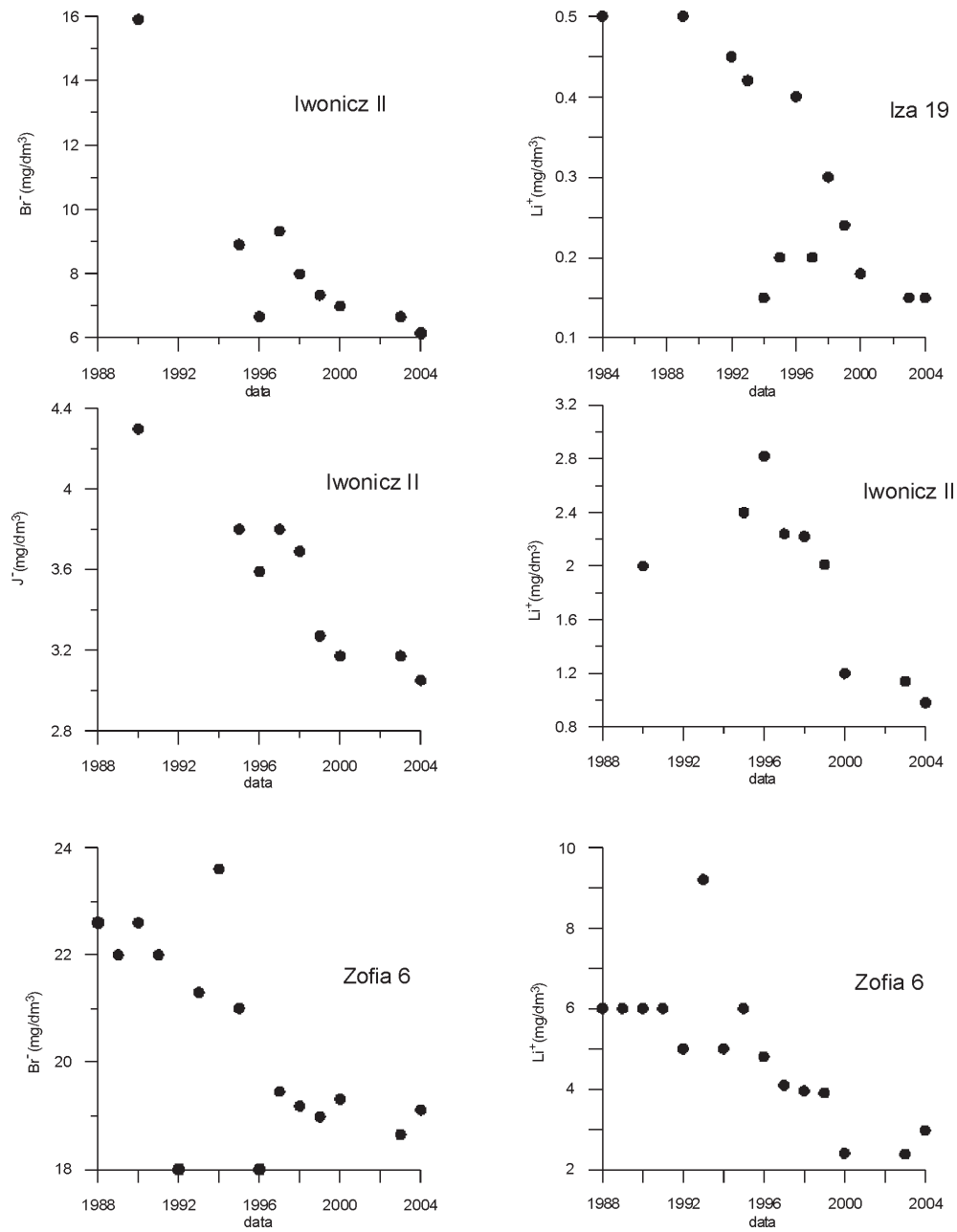
Fig. 5. Changes in pH and CO<sub>2</sub> content in Iwonicz mineral waters

graficznie. Wśród zmian chemizmu i wskaźników hydrochemicznych można zauważyć określone tendencję lub nieregularne wahania. Zmiany wartości wskaźnika  $\frac{r\text{HCO}_3^-}{r\text{Cl}^-}$  są wprost proporcjonalne do zmian wartości wskaźnika  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$ , co zostało stwierdzone dla wód z 6 ujęć (rys. 3). Wartości wskaźnika  $\frac{r\text{HCO}_3^-}{r\text{Cl}^-}$  dla wód z ujęć Iza 19 i Zofia 6 rosną (rys. 4). Dla wody z ujęcia Iza 19 ponadto wzrasta wartość wskaźnika  $\frac{r\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{r\text{Cl}^-}$ . Wprost proporcjonalna zależność między tymi wskaźnikami jest dowodem dopływu z aktywnej strefy



Rys. 6. Zmiany zawartości HBO<sub>2</sub> dla wód mineralnych Iwonicza Zdroju

Fig. 6. Changes in HBO<sub>2</sub> content in Iwonicz mineral waters



Rys. 7. Zmiany zawartości Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup> i Li<sup>+</sup> dla wód mineralnych Iwonicza Zdroju

Fig. 7. Changes in Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup> i Li<sup>+</sup> content in Iwonicz mineral waters



wymiany wody (Sziszkina 1972), czemu towarzyszy spadek mineralizacji — najwyraźniej widoczny w obniżaniu zawartości jonów chlorkowych (rys. 4). Dla ujęcia Iza 19 obserwuje się wzrost zawartości  $\text{Ca}^{2+}$ , co może świadczyć, że pierwiastek ten pochodzi z innego źródła niż pozostałe elementy mineralizacji. Obniżenie mineralizacji, uwidaczniające się najwyraźniej w obniżeniu zawartości jonów chlorkowych, widoczne jest też w wodach ujęć Iwonicz II i Zofia 6 (rys.4). Dla wód ujęcia Karol 2 można dopatrzeć się pewnych tendencji rosnących w zawartości jonów chlorkowych, wodorowęglanowych (rys. 4), a także sodowych ale należy zaznaczyć, że zbiór obserwacji w przypadku tego ujęcia był mniej liczny. Dla trzech ujęć obserwuje się korzystne z punktu widzenia balneologicznego zmiany zawartości  $\text{CO}_2$  (rys. 5), dla wody z ujęcia Karol 2 zawartość  $\text{CO}_2$  spada. Zmiany zawartości  $\text{CO}_2$  mogą być przyczyną obniżenia wartości pH (rys. 5). Dla wód z ujęć Iza 19 i Iwonicz II obserwuje się spadek zawartości  $\text{HBO}_2$ , natomiast w przypadku Karola 2 i Klimkówki 27 wzrost (rys. 6). Na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat obniża się zawartość składników swoistych w wodach z ujęć Iwonicz II i Zofia 6. W wodach tych, a także w wodzie z ujęcia Iza 19, zmniejsza się zawartość litu (rys. 7).

### Podsumowanie

Wody mineralne Iwonicza Zdroju można podzielić na dwa typy: chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowy i wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowy. Mineralizacja tych wód waha się od około 700 do 19 500  $\text{mg}/\text{dm}^3$ . Wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego i wskaźnika siarczanowości tych wód świadczą o współwystępowaniu ich ze złożami bituminów. Woda z ujęcia Iza 19 z uwagi na wartości wyżej wymienionych wskaźników jest pozbawiona związku z pierwotnymi solankami złożowymi, natomiast woda z ujęcia Karol 2 ma cechy solanki pierwotnej (najniższa spośród badanych wartość wskaźnika chlorkowo-bromkowego), ale takiej, która znalazła się w środowisku silnie utleniającym. Wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego dla pozostałych wód są bliskie wartościom wody morskiej. Zawartość  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  oraz proporcje między tymi składnikami a zawartością chlorków wskazują na wody zwykłego obiegu hydrologicznego. Wody te poza zjawiskiem redukcji siarczanów nie wykazują wpływu innych procesów zachodzących w izolowanych basenach sedymentacyjnych, takich jak zjawisko zastępowania jonów alkalicznych jonami ziem alkalicznych czy procesu dolomityzacji. Jest to potwierdzeniem zasilania ujęć wodami infiltracyjnymi, co niestety powoduje też obniżenie mineralizacji. Zmiany chemizmu wód obserwowane są zarówno dla składników głównych (przede wszystkim chlorków), jak i swoistych. Obniżenie mineralizacji dotyczy wód z ujęć Iza 19, Iwonicz II, Zofia 6. W mineralnych wodach wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowych (Karol 2 i Klimkówka 27) obserwuje się wzrost zawartości  $\text{HBO}_2$ . Korzystnym zjawiskiem z punktu widzenia wykorzystania wód do kuracji pitnej jest wzrost zawartości dwutlenku węgla dla ujęć Elin 7, Zofia 6 i Klimkówka 27. Najbardziej narażone na zmiany swoich parametrów balneologicznych są ujęcia chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowe o niższej mineralizacji (do

12 000 mg/dm<sup>3</sup>). Brak zależności w zmianach CO<sub>2</sub> i zawartości głównych składników wskazuje na odmienne niż mineralizacja pochodzenie dwutlenku węgla.

Praca została wykonana w ramach badań statutowych 11.11.190.01

#### LITERATURA

- Chowaniec J., 1991 — Budowa geologiczna Polski T. VII, Hydrogeologia. Warszawa, Wyd. Geol.
- Collins A.G., 1975 — Geochemistry of oil-field waters. Devel. in Petroleum Sc No 1, Elsevier Sc.Publ.Comp.
- Edmunds W.M., 1996 — Bromine geochemistry of British groundwaters. Mineralogical Magazine v. 60, s. 275—284.
- Folk R.L., Land L.S., 1975 — Mg/Ca ratio and salinity: Two controls over crystallization of dolomite. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin v. 59, no 1, s. 60—68.
- Fontes J.Ch., Matray J.M., 1993 — Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France 1. Brines associates with Triassic salts. Chemical Geology 109, s. 149—175.
- Lewkiewicz-Małysa A., Roszczyńska K., 2004 — Badania chemizmu wód mineralnych z obszaru należącego do uzdrowiska Iwonicz (niepublik.).
- Macioszczyk A., 1987 — Hydrogeochemia. Warszawa, Wyd. Geol.
- Matray J.M., Fontes J.C., 1990 — Origin of the oil-field brines in the Paris basin. Geology v. 18, s. 501—504.
- Paczyński B., Płochniński Z., 1996 — Wody mineralne i lecznicze Polski. Warszawa, Państwowy Instytut Geologiczny.
- Pazdro Z., Kozerski J., 1990 — Hydrogeologia ogólna. Warszawa, Wyd. Geol.
- Poprawa D., 1970 — Hydrogeologia przedpola fałdów dukielskich między Osławą a Wetliną (ze szczególnym uwzględnieniem wód zmineralizowanych). Arch. OK. Państ. Inst. Geol., Kraków.
- Porowski A., 2001 — Charakterystyka czasoprzestrzennej zmienności chemizmu wód zmineralizowanych antykliny iwoniczkiej. Przegląd Geologiczny 49, s. 317—325.
- Rosenthal E., 1988 — Hydrochemistry of groundwater at unique outlets of the Bet Shean-Harod Multiple-Aquifer System, Israel. Journal of Hydrology 97, s. 75—87.
- Sziszkin O.W., 1972 — Geochimija morskich i okeanicznych ilowych wod. Moskwa, Izd. Nauka.
- Ułasz A., Mackoś W., 2003 — Ujęcia wód leczniczych w aspekcie budowy geologicznej antykliny Iwonicza Zdroju-Rymanowa Zdroju. Rocznik Rymanowa Zdroju t. VIII, s. 40—43.
- Vengosh A., Rosenthal E., 1994 — Saline groundwater in Israel: its bearing on the water crisis in the country. Journal of Hydrology 156, s. 389—430.
- Wdowiarz S., Zubrzycki A., Frysztak-Wołoska A., 1991 — Objasnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski w skali 1:50 000, ark. Rymanów. Warszawa, Państwowy Instytut Geologiczny.
- Wittrup M.B., Kyser T.K., 1990 — The petrogenesis of brines in devonian potash deposits of Western Canada. Chemical Geology v. 82, s. 103-128.
- White D.E., 1957 — Magmatic, connate and metamorphic waters. Geol. Soc. Am. Bull 68, s. 1659—1665.
- 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.

**MEDICAL — MINERAL WATERS OF IWONICZ ZDRÓJ IN FOCUS OF THE HYDROCHEMICAL INDICATORS RESEARCH****Key words**

Iwonicz Zdrój, mineral waters, chloride waters, hydrochemical indicators, chemical composition

**Abstract**

Mineral waters of Iwonicz Zdrój are connected with the second and the third level of Ciężkowice sandstones of Śląsk unit. These are Cl-HCO<sub>3</sub>-Na and HCO<sub>3</sub>-Cl-Na type acid carbon waters containing such specific components like iodide and bromide. In the paper hydrochemical indicators used for saline waters characterization have been presented and their value has been analysed in comparison to sea water and to waters of closed geological formation. The value of indicators chloro-bromide Cl/Br < 300 and sulfatation indicator  $\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-} < 1$  prove the co-existence of mineral waters of Iwonicz and bitumin deposits. While the other indicators based on the ion content: Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> speak about supplying water intakes from active zone of water exchange. On the basis of the comparison of ion ratio value in eight water intakes it has been stated that along with mineralization growth there is an increase in the  $\frac{rNa^+}{rK^+}$  value indicator, and a decrease in the  $\frac{rCa^{2+}}{rMg^{2+}}$  value indicator. The changes in chemism that have been observed during the last few years concern mainly the content of chloride ions. Water freshening refers particularly to waters of lower mineralization. And the increase of CO<sub>2</sub> content, beneficial from the balneological point of view, may be the cause of change in the pH value.