

ZMIANY CHEMIZMU I GENEZA WÓD LECZNICZYCH KAMIENIA POMORSKIEGO W ŚWIETLE WIELOLETNIEJ EKSPLOATACJI

CHANGES OF CHEMICAL COMPOSITION AND GENESIS OF THE HEALING WATERS OF KAMIEŃ POMORSKI IN THE PERSPECTIVE OF MULTI-YEAR EXPLOITATION

MAREK RASAŁA¹, ARKADIUSZ KRAWIEC²

Abstrakt. W uzdrowisku Kamień Pomorski występują wody lecznicze typu Cl–Na, I eksploatowane obecnie nowo wykonanym odwiertem Edward III. Nieczynne są ujęcia Józef w Dziwnówku i Kamień Pomorski IG 1 w Międzywodziu, w których stwierdzono podobny typ chemiczny wód. Dwa pierwsze otwory ujmują wodę z warstw jury dolnej, a IG 1 z utworów triasu. W artykule przeanalizowano zmiany składu chemicznego i izotopowego wód leczniczych eksploatowanych w Kamieniu Pomorskim.

W pracy wykazano, że w trakcie eksploatacji otworów Edward I i Edward II skład chemiczny wody ulegał zmianom. W przypadku pierwszego otworu odnotowywano wzrost zawartości najważniejszych makroskładników, co można wiązać ze zwiększonym zasilaniem ascensyjnym w warunkach intensywnej eksploatacji. Pogarszający się stan techniczny otworu spowodował spadek mineralizacji wód oraz zawartości sodu i chlorków. W trakcie eksploatacji otworu Edward II następowały wahania składu chemicznego, przy czym dla większości próbek nie uzyskiwano stężeń składników większych od stanu początkowego. Podobna tendencja nastąpiła w zmianach składów izotopowych w wodzie z tego otworu w kierunku niższych wartości $\delta^{18}\text{O}$ i δD względem starszych pomiarów. Wyniki badań izotopowych i gazów szlachetnych pozwalają przypuszczać, iż wody lecznicze z warstw jury dolnej należą do wód, które infiltrowały przed czwartorzędem. Dla nowo wykonanego otworu Edward III odnotowano wody o mineralizacji nieco wyższej niż dla otworu Edward II z końcowego okresu jego funkcjonowania. W trakcie dalszej eksploatacji nowego otworu można spodziewać się wzrostu mineralizacji solanki z uwagi na wzrastający udział zasilania ascensyjnego.

Słowa kluczowe: wody mineralne i lecznicze, analizy chemiczne, skład izotopowy.

Abstract. Therapeutic waters of the chemical type Cl–Na⁺, I⁻ are mined by newly made bore-hole Edward III in the Kamień Pomorski Spa. Other intakes of similar chemical water types as Józef in Dziwnówek and Kamień Pomorski IG 1 in Międzywodzie are not operated at present. The boreholes are screened in Lower Jurassic sandstones and only the Kamień Pomorski IG 1 borehole is screened in Triassic strata. This paper analyses changes in chemical and isotopic compositions of waters in Kamień Pomorski.

The study proves that during operation of boreholes for screening healing waters Edward I and Edward II the chemical composition was subject to change. For the first borehole, an increase of the most vital macro components content was noted, which might be associated with an increased ascending feeding under conditions of intensive operation. Degrading technical condition of the hole has resulted in decrease of water mineralization as well as content of sodium and chlorides. During operation of Edward II intake, the chemical composition was variable, while for the majority of samples, component concentrations did not exceed initial values. Similar trend pertained to the evolution of isotopic components in water at that bore hole towards lower values of $\delta^{18}\text{O}$ and δD compared to earlier measurements. The results of analyses of isotopic components and noble gases suggest that therapeutic waters from Lower Jurassic horizons are rated among waters that infiltrated before the Quaternary period. For newly borehole Edward III, waters of mineralization slightly exceeding that of Edward from its final operation period as registered. For the course of further operation of new borehole, an increase of brine mineralization should be expected in connection with increasing portion of ascending feeding.

Key words: mineral, therapeutic waters, hydrochemical analyses, isotopic composition.

¹ Uniwersytet A. Mickiewicza, Zakład Hydrogeologii i Ochrony Wód, ul Maków Polnych 16, 61-606 Poznań; e-mail: mrasala@amu.edu.pl

² Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Zakład Geologii i Hydrogeologii BiNoZ, ul. Gagarina 9, 87-100 Toruń; e-mail: arkadiusz.krawiec@umk.pl

WSTĘP

Kamień Pomorski położony jest w pasie nadmorskim, w północno-zachodniej części województwa zachodniopomorskiego, w makroregionie Pobrzeże Szczecińskie, na pograniczu mezoregionów Równina Gryficka i Wybrzeże Trzebiatowskie.

Najstarsze znane punkty występowania wód zmineralizowanych na terenie Polski północnej ściśle wiążą się z miejscami, gdzie istniały, bądź istnieją do dziś, ich naturalne wypływy na powierzchnię terenu (Kolago, 1964; Dowgiałło, 1965). Dziś, poza Kołobrzegiem, zanikły one niemal zupełnie. Oprócz naturalnych wypływów wód słonych, powszechne występowanie wód zasolonych stwierdzono w utworach mezozoiku m.in. w rejonie Kamienia Pomorskiego.

Początki lecznictwa uzdrowiskowego w Kamieniu Pomorskim datuje się na rok 1876, kiedy rozpoczęto eksploatację odwiertu Edward I. Od 1973 r. uzdrowisko zaopatrywane było w wodę leczniczą z odwiertu Edward II, który z przyczyn technicznych został zlikwidowany i zastąpiony w 2009 r. ujęciem Edward III. W gestii Uzdrowiska Kamień Pomorski Sp. z o.o. pozostaje także ujęcie Józef w Dziwnówku oraz otwór Kamień Pomorski IG 1 w Międzywodziu. W pracy przedstawiono wyniki analiz chemicznych i izotopowych wód z nowego ujęcia Edward III w Kamieniu Pomorskim. Porównano je do wcześniejszych wyników badań wód leczniczych zarówno z rejonu Kamienia, jak i z terenów sąsiednich.

BUDOWA GEOLOGICZNA

Analizowany obszar należy do antykliny Kamienia Pomorskiego, struktury geologicznej o przebiegu NW–SE, stanowiącej zachodnią odnogę antyklinorium pomorskiego (fig. 1). Na powierzchni podkenozoicznej widoczne są dwie główne antykliny: Kołobrzegu i Kamienia Pomorskiego roz-

dzielone synkliną Trzebiatowa, którą wypełniają osady kredy górnej.

Profil litostratygraficzny osadów przedczwartorzędowych w rejonie Kamienia Pomorskiego został rozpoznany (fig. 2) m.in. dzięki otworom ujmującym wody lecznicze w miejsco-

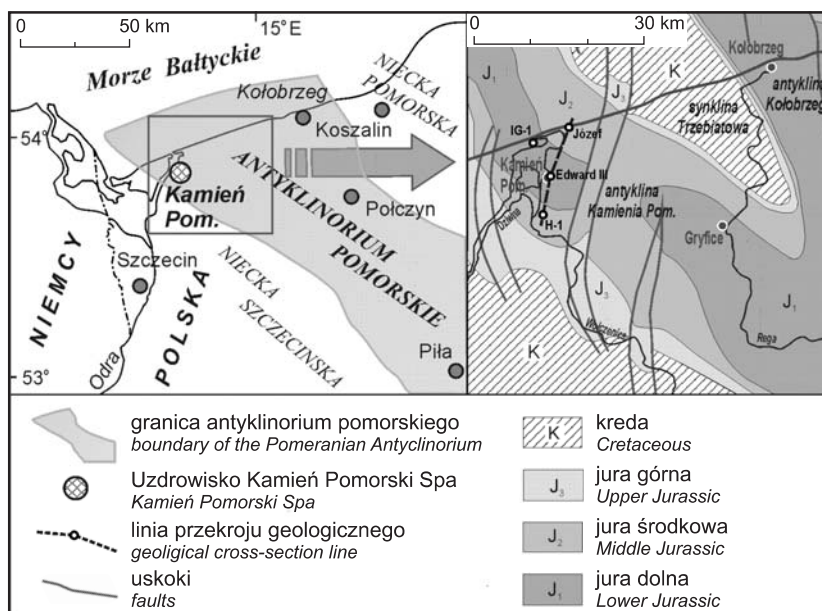


Fig. 1. Lokalizacja obszaru badań na tle jednostek geologicznych NW Polski oraz mapy geologicznej Polski bez utworów kenozoiku (wg Dadlez i in., 2000)

Location of the study area in the framework of structural units of NW Poland and the Geological Map of Poland without Cainozoic deposits (after Dadlez *et al.*, 2000)

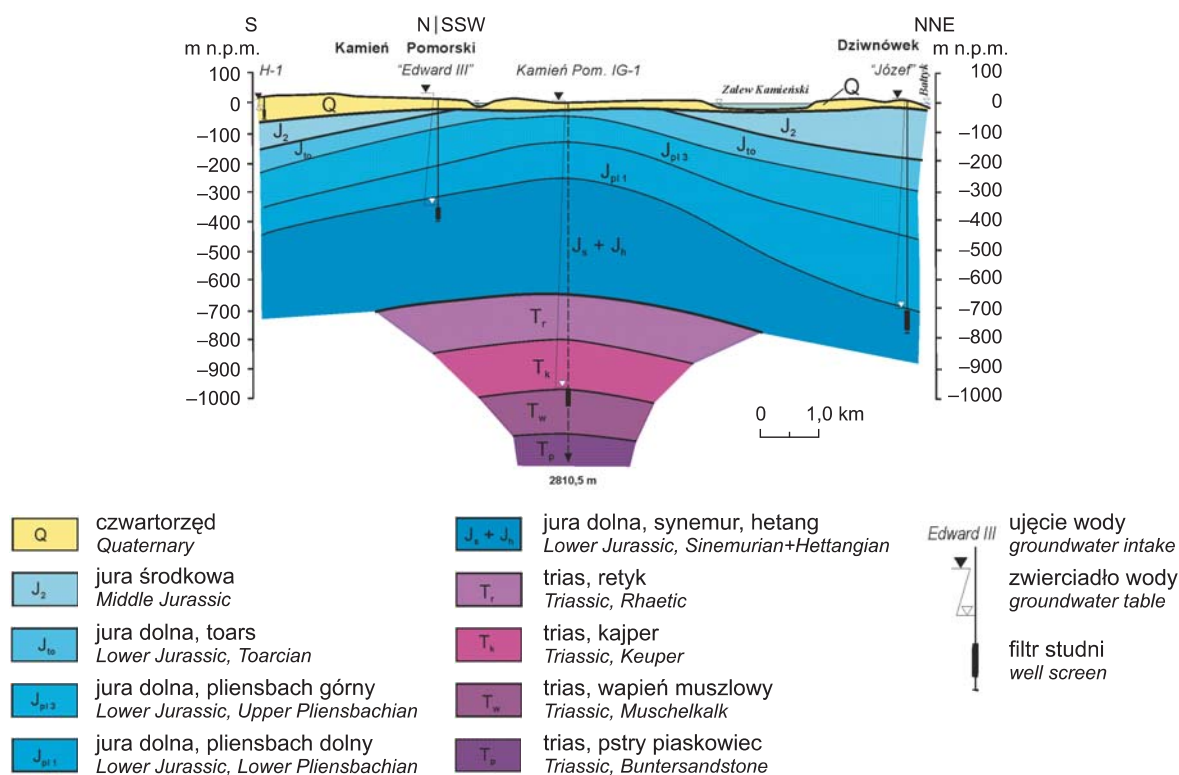


Fig. 2. Przekrój hydrogeologiczny rejonu Kamienia Pomorskiego (Krawiec, 2002, uzupełniony)

Hydrogeological cross-sections in the vicinity of Kamień Pomorski (Krawiec, 2002, modify)

wościach Kamień Pomorski, Dziwnówek oraz w Międzywodziu (otwór Kamień Pomorski IG 1). Ten ostatni zakończono w skałach czerwonego spągowca, wśród których stwierdzono skały magmowe – porfiryt albitowy. Nad nim zalegają osady cechsztynu (2057–2722 m) wykształcone jako anhydryty, sole kamienne, iłowce, dolomity i wapienie. Powyżej, do głębokości 678 m, występują utwory triasu wykształcone jako iłowce, mułowce z wkładkami anhydrytu, piaskowce, dolomity, wapienie i margle. Na tych osadach zalegają utwory jury dolnej.

Otworami ujmującymi wody lecznicze w Kamieniu Pomorskim (Edward II i Edward III o głębokości 400 m oraz Edward I o głębokości 580 m) rozpoznano profil utworów jury dolnej, który przedstawia się następująco (Dadlez, 1970):

- 28–83 m – szare ły z przewarstwieniami piasków i słabo zwięzłych piaskowców, zaliczonych do toarku;
- 83–169 m (pliensbach) – seria łów i mułowców z przewarstwieniami piasków z cienkimi wkładkami dolomitów, łów marglistych i węgla brunatnego;
- 169–331 m (pliensbach) – dominują piaski drobnoziarniste, pylaste i zailone, przechodzące w dolnej części profilu w mułowce i iłowce;
- 331–364 m (synemur) – w części stropowej występują szare ły, niżej mułowce piaszczyste z przewarstwieniami piasków;

- 364–413,5 m (synemur) – seria bardzo słabo zwięzłych pylastych piaskowców drobnoziarnistych;
- 413,5–580 m – kompleks serii piasków drobnoziarnistych o miąższości od 10 do 60 m, przewarstwionych łąkami szarymi.

Utwory jury dolnej w Kamieniu Pomorskim nie zostały przewiercone, bowiem ich spąg występuje na głębokości około 650–670 m. Strop tych utworów zalega na głębokości od 25–30 m w Międzywodziu i Kamieniu Pomorskim, do 190 m w Dziwnówku (fig. 2). W otworze Józef w Dziwnówku ponad osadami jury dolnej występują utwory jury środkowej, o miąższości 169 m (Szarszewska, 1988), wykształcone jako utwory piaszczyste, iłowce, mułowce oraz margle.

Osady czwartorzędu to zwykle dwa kompleksy glin lodowcowych o miąższości do 5–10 m każdy. Niekiedy starszy kompleks glin jest zredukowany i podścielony piaskami. Gliny zwałowe są rozdzielone kilkumetrową serią piasków ze żwirem. Na powierzchni terenu dominują gliny zlodowacenia Wisły i ich eluwia. W strefie nadbrzeżnej dominują piaski rzeczno-morskie oraz osady deluwialne i eoliczne. W obrębie pradoliny kołobrzesko-kamięńskiej występują holocenijskie utwory fluwialne i torfy o miąższości do kilku metrów, z których eksploatowane jest złożo torfu borowinowego Kamień Pomorski I.

STAN ROZPOZNANIA I ZASOBY WÓD LECZNICZYCH

W rejonie Kamienia Pomorskiego występowanie wód mineralnych, w tym leczniczych, rozpoznano w utworach jury, triasu i permu.

Wody podziemne w utworach triasu i permu rozpoznano odwiertem Kamień Pomorski IG 1 w Międzywodziu. Solanki w utworach permskich mają mineralizację około 185 g/dm^3 , która związana jest z ługowaniem soli cechsztyńskich (Książpolski, Szymańska, 1968). Z piaskowców drobnoziarnistych (977–1009 m), margli dolomitycznych (101–51020 m) i dolomitów marglistych (103–01035 m) kajpru oraz wapienia muszlowego ujęto leczniczą solankę Cl–Na, I o mineralizacji 96 g/dm^3 . Temperatura wody na wypływie w 1968 r. wynosiła 18°C , natomiast w roku 1997, po 5 dniach eksploatacji swobodnym wypływem, temperatura stabilizowała się na wartości 14°C (Krawiec, 1999). Zatwierdzone zasoby w kat. B dla otworu Kamień Pomorski IG 1 wynoszą $1,4 \text{ m}^3/\text{h}$. Obecnie otwór nie jest eksploatowany.

Wody z dolnojurajskich piaskowców drobnoziarnistych rozpoznane zostały otworem Józef w Dziwnówku. Z głębokości 718,5–790,0 m, przy samowypływie, uzyskano hipotermalną (21°C) leczniczą solankę Cl–Na, I, Fe o mineralizacji 66 g/dm^3 . Zatwierdzone zasoby w kat. B wynoszą $30 \text{ m}^3/\text{h}$, przy depresji $s = 2,9 \text{ m}$.

Na terenie Kamienia Pomorskiego wody mineralne i lecznicze z utworów jury dolnej stały się przedmiotem szczegółowych badań na etapie wykonywania otworu Edward II, który został odwiercony metodą udarową do głębokości 400 m (Szymańska, 1973). Najpłytszy poziom wodonośny występuje na głębokości 169–195 m i związany jest z kompleksem piasków drobnoziarnistych. Zwierciadło wody ustabilizowało się na głębokości 4 m, a zawartość chlorków w wodzie wynosiła $17,8 \text{ g/dm}^3$. Drugi poziom, w piaskach drobnoziarnistych na głębokości 235,0–269 m, charakteryzuje się ciśnieniem artezyjskim (wydajność samowypływu $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$), a zwierciadło wody stabilizuje się 1,8 m ponad powierzchnię terenu. W poziomie tym występuje 4,4% solanka Cl–Na, I, Fe o zawartości $26,2 \text{ g Cl/dm}^3$. Trzeci poziom wodonośny nawiercony został w piaskach drobnoziarnistych na głębokości 364 m i do spągu, tj. do 400 m, nie został przewiercony. Poprzez korelację ze zlikwidowanym odwiertem Edward I można się spodziewać, że spąg tej warstwy znajduje się na głębokości około 413 m. Zwierciadło wody w otworze Edward II w 1973 r. stabilizowało się 8 m n.p.t. Ujęto tu leczniczą wodę Cl–Na, I, Fe, o mineralizacji 35 g/dm^3 i temperaturze na wypływie 16°C (Szymańska, 1973). Otwór Edward II zafiltrowany był w interwale 373,1–393,9 m. Nowym otworem Edward III poziom wodonośny ujęto na głębokości 36–7388 m, a zwierciadło wody stabilizuje się w nim na 9,1 m n.p.t. (tj. na rzędnej 15,83 m n.p.m.), czyli o 0,65 m wyżej niż w otworze „Edward II”. Zredukowana względem gęstości cieczy wysokość hydrauliczna wód poziomu (gęstość wody – $1,022 \text{ g/cm}^3$) wynosi 24,1 m n.p.m. (Tadych i in., 2009).

Obok wód mineralnych, na terenie Kamienia Pomorskiego występują wody zwykłe w obrębie utworów czwartorzęd. Ujmowane są wody z osadów rzecznych i wodnolodowcowych z okresów interglacjalnych. Czynnikiem utrudniającym eksploatację poziomu jest lokalne zasolenie wód, którego przyczyną jest ascenzja wód zmineralizowanych z utworów jury, a lokalnie w strefie brzegowej może wiązać się z ingresją wód morskich.

Na etapie opracowywania dokumentacji zasobowej wód leczniczych z otworu Edward II (Szymańska, 1973) wykonano trójstopniowe pompowanie pomiarowe z wydajnością od 15 do $45 \text{ m}^3/\text{h}$. Z uwagi na piaszczenie otworu, przy maksymalnej wydajności, zasoby eksploatacyjne zostały zatwierdzone w kat. B w ilości $Q = 15 \text{ m}^3/\text{h}$ przy depresji $s = 2,5 \text{ m}$. Zawartość chlorków w wodzie wynosiła $21,2 \text{ g/dm}^3$, zaś sodu $12,5 \text{ mg/dm}^3$. Woda ponadto zawierała $1,48 \text{ mg I/dm}^3$. Skład chemiczny wody w trakcie pompowania nie ulegał zmianie. Uzyskano wodę o składzie porównywalnym z wodą z otworu „Edward I”.

W trakcie eksploatacji ujęcia Edward II obserwowano spadek wydajności (o 60%) i zwiększenie piaszczenia. Ponieważ próby udroźnienia otworu nie przyniosły pozytywnego efektu, władze uzdrowiska podjęły decyzję o likwidacji odwierca i wykonania otworu zastępczego Edward III, o porównywalnym sposobie ujęcia złoża wód leczniczych.

Dla otworu zastępczego Edward III przeprowadzono dwustopniowe pompowanie pomiarowe z wydajnością $Q_1 = 7 \text{ m}^3/\text{h}$ oraz $Q_2 = 15 \text{ m}^3/\text{h}$, po 96 godzin na każdym stopniu. Zwierciadło wody na obu stopniach osiągnęło stan ustalony w krótkim czasie, odpowiednio po 35 i 45 minutach, zaś depresja wyniosła 2,1 i 5 m. Maksymalny samowypływ przy aktualnym sposobie zagłowiczenia otworu wynosi $25 \text{ m}^3/\text{h}$. Testy te pozwoliły na utrzymanie wcześniej zatwierdzonych zasobów eksploatacyjnych dla ujęcia wód leczniczych w Kamieniu Pomorskim (Tadych i in., 2009).

Otwór Edward III dostarczył wodę (solankę) Cl–Na, I, która może być przydatna do stosowania w formie kąpieli oraz (po odpowiednim rozcieńczeniu) do inhalacji dróg oddechowych. Analizy fizyczno-chemiczne wód pobranych pod koniec poszczególnych stopni pompowania otworu Edward III (tab. 1) wskazują, że uzyskano wodę o mineralizacji ogólnej 34 g/dm^3 , w której spośród anionów dominują chlorki ($20,4 \text{ g/dm}^3$), a spośród kationów – sód ($12,1 \text{ g/dm}^3$). Skład chemiczny wody w zakresie zawartości makro- i mikroskładników nie różnicuje się istotnie w funkcji wydatku otworu, mimo zdecydowanie bardziej miększej strefy aktywnego dopływu wód do studni przy intensywniejszej eksploatacji. Podobnie stabilny skład chemiczny wody obserwowano w trakcie pompowania otworu Edward II (Szymańska, 1973). Wówczas przy rosnącej wydajności otworu od 15 do $45 \text{ m}^3/\text{h}$, zmniejszeniu uległa zawartość wodorowęglanów (o 15 mg/dm^3), przy wzroście stężenia siarczanów (o 28 mg/dm^3).

Tabela 1

**Parametry fizyczno-chemiczne badanych wód z otworu Edward III
(wg analizy laboratorium PZH w Poznaniu)**

Physical and chemical properties of water samples from Edward III borehole

Uwagi		Q = 7 m ³ /h, s = 2,1 m	Q = 15,0 m ³ /h, s = 4,98 m	
Data		2009-03-30	2009-04-01	
Parametr				
Ciężar właściwy	g/cm ³	1,022	1,022	
Barwa	mgPt/dm ³	9	5	
Odczyn – pH		7,89	7,95	
Kationy				
sodowy	mg/dm ³	12100	12100	
potasowy		52,14	51,24	
amonowy		6,25	6,95	
wapniowy		629,26	629,26	
magnezowy		313,53	313,53	
żelazowy		5,35	5,25	
manganawy		0,2	0,2	
Aniony				
fluorkowy	mg/dm ³	0,24	0,23	
chlorkowy		20400	20400	
bromkowy		31,5	32,5	
jodkowy		1,58	1,37	
siarczanowy		163,36	165,83	
wodorowęglanowy		317,1	323,2	
azotynowy		<0,005	<0,005	
azotanowy		<0,02	<0,02	
kwask metakrzemowy		14,85	16,33	
kwask metaborowy		23,28	26,33	
Suma składników stałych			34058,64	34072,4

ZMIANY SKŁADU CHEMICZNEGO WÓD LECZNICZYCH W KAMIENIU POMORSKIM W TRAKCIE EKSPLOATACJI

Uzdrowisko w Kamieniu Pomorskim funkcjonuje od 1876 r., kiedy rozpoczęto eksploatację odwiertu Edward I. Ponad 130-letnia eksploatacja wód z poziomu liasu pozwala na ocenę stabilności składu chemicznego wód. Do analizy wykorzystano archiwalne dane hydrochemiczne dla otworu Edward I oraz otworu Edward II. Na figurze 3 dane te zestawiono graficznie. Z uwagi na nieco inne interwały głębokościowe ujęcia poziomu wodonośnego otworami (Edward I – prawdopodobnie w interwale 335–380 m; Edward II – w interwale około 373–394 m), przeprowadzono osobną analizę dla obu otworów oraz analizę sumaryczną.

Poziom mineralizacji i stężenia większości podstawowych składników chemicznych wód z otworu Edward I, według pierwszej dostępnej analizy z 1881 r., w stosunku do wód z otworu Edward III, były niższe. W latach 1948–1968

nastąpił zdecydowany wzrost zawartości poszczególnych składników w próbkach wody z ujęcia Edward I. Mineralizacja ogólna wód maksymalnie dochodziła do 38 g/dm³ (1964 r.). Po tym okresie zawartość większości składników uległa obniżeniu, nawet do poziomu niższego niż w roku 1881 (chlorki, sól, wapń, magnez, siarczany). Mineralizacja ogólna wód obniżyła się poniżej 29 g/dm³. W latach 1948–1972 powyższe zmiany nie dotyczyły zawartości wodorowęglanów, która była niższa aniżeli w 1881 roku, lecz względnie stabilna (320–370 mg/dm³). Opisane zmiany składu chemicznego wód w okresie niemal 100 lat mogły wynikać z ustalania się równowagi hydrodynamiczno-geochemicznej w warunkach szczyptywania wód (Dowgiałło, 1971), jak również ze zmian wielkości eksploatacji.

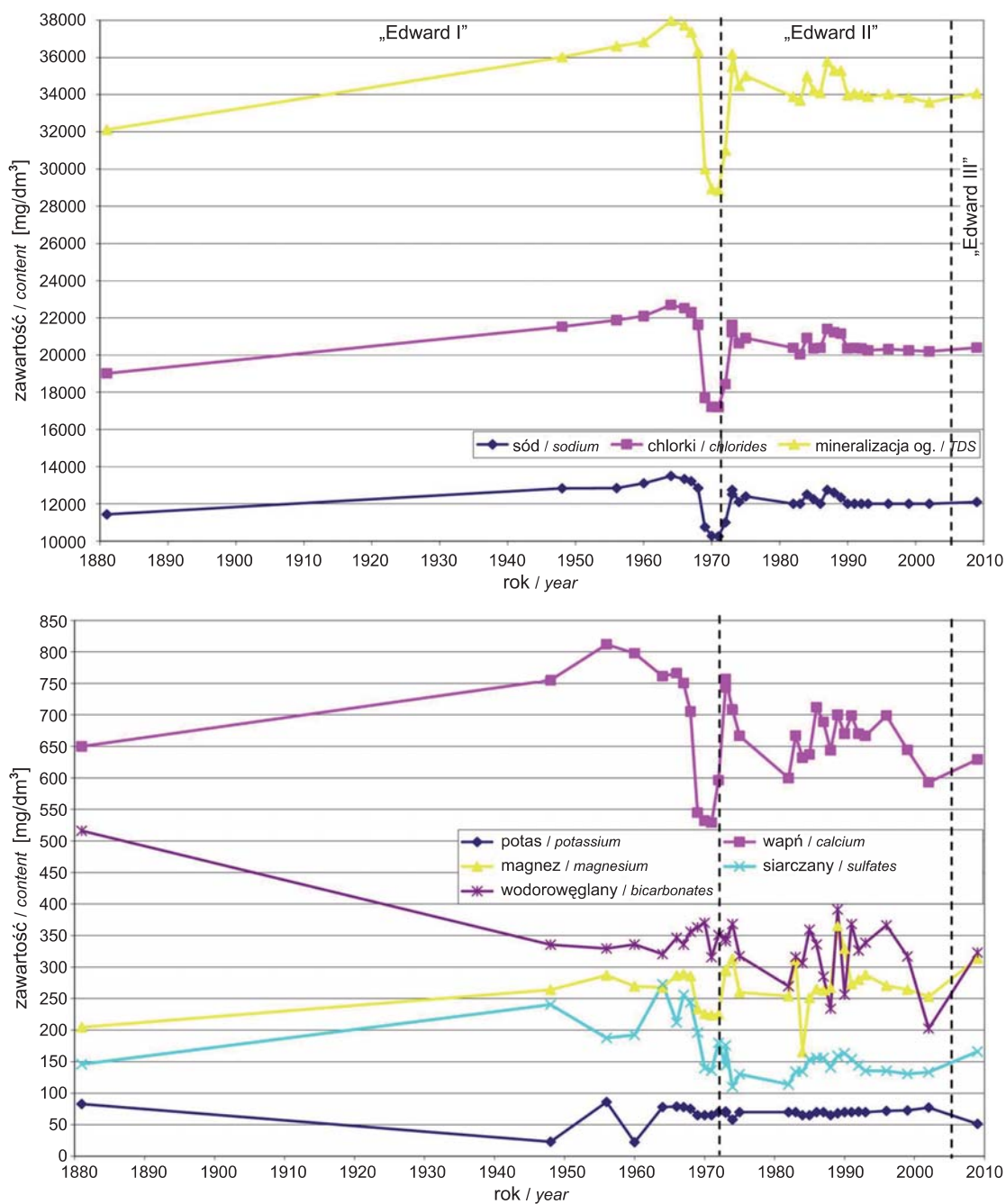


Fig. 3. Zmiany w czasie wybranych parametrów chemicznych wód z otworów ujmujących wody lecznicze w Kamieniu Pomorskim

Time changes of some chemical properties of therapeutical waters at Kamień Pomorski intakes

Porównując średni skład chemiczny wód z otworu Edward I oraz otworu Edward III (tab. 2), można zauważyć niższą zawartość większości jonów w wodach z nowego otworu, przy czym nieznaczne zmiany (<1%) dotyczą chlorków, sodu i mineralizacji, zaś największe (17,5–26,0%): potasu, bromków i siarczanów. W wodzie z otworu Edward III wyższa jest natomiast zawartość magnezu (o 22%) i jodków (o 5%).

Analizując skład chemiczny wód z otworu Edward II w trakcie eksploatacji można zauważyć, że:

- zawartości chlorków i sodu przez cały okres eksploatacji były wyższe od początkowego składu wód z 1881 r. z otworu Edward I,
- w trakcie eksploatacji wód następowały wahania składu chemicznego, przy czym dla większości próbek nie uzyskiwano stężeń składników większych od stanu

- początkowego (1973 r.); największe wahania zawartości chlorków, sodu, magnezu, wodorowęglanów, siarczanów i wapnia występowały w latach 1983–1992,
- zmiany zawartości sodu w poszczególnych latach nie przekraczały $0,5 \text{ g/dm}^3$, zaś chlorków 1 g/dm^3 . Zmiany te następowały do roku 1996, po czym skład chemiczny wód względnie się ustabilizował i postępowo wysładzanie się wód. Zjawisko to wyraziło się również spadkiem zawartości wodorowęglanów, wapnia, magnezu i siarczanów,
 - porównując wyniki badań z roku 1973 i 2002 – obniżyła się zawartość sodu (o $0,5 \text{ g/l}$), wapnia (o $0,15 \text{ g/dm}^3$), magnezu (o $0,043 \text{ g/dm}^3$), chlorków (o $1,045 \text{ g/dm}^3$) i wodorowęglanów (o $0,144 \text{ g/dm}^3$). Mineralizacja ogólna w tym okresie zmniejszyła się prawie o 2 g/dm^3 .

Powyższe zmiany tłumaczyć można warunkami zasilania eksploatowanego poziomu i poboru wód. W latach 1973–1996 otwór Edward II był intensywnie eksploatowany, lecz ze zmienną wydajnością. W tych warunkach poboru nie było możliwości ustalenia się pełnej równowagi hydrogeochemicznej wód dopływających do otworu (podobnie jak w przypadku otworu Edward I). Okresowe wzrosty zawartości siarczanów (poziomu mineralizacji, chlorków, etc.) mogą wynikać z uruchomienia/intensyfikacji, w warunkach trwałej eksploatacji, ascenzji wód z niższych poziomów wodonośnych. Potwierdzać to może także nieznaczny wzrost zawartości siarczanów, przy narastającej wydajności próbnego pompowania otworu Edward III. Dopływ ascensyjny mógł ograniczać dopływ od strony stref zasilania ujętego poziomu.

Późniejsza względna stabilizacja składu chemicznego wód, z trendem wysładzania, wynika prawdopodobnie ze stanu technicznego otworu i jego mniejszej wydajności, co mogło ograniczyć zasilanie ascensyjne. Podobne zjawisko można zaobserwować w otworze Edward I, po wykonaniu którego następował wzrost mineralizacji wód, a w końcowym okresie eksploatacji – zdecydowany spadek zasolenia. Uruchomienie otworu Edward III i zaobserwowany wzrost mineralizacji ogólnej i zawartości poszczególnych makroskładników w stosunku do wartości z 2002 r. wydaje się potwierdzać to zjawisko. Brak wprawdzie danych o ciśnieniach piezometrycznych w niższych partiach utworów jury dolnej w rejonie Kamienia Pomorskiego, lecz ujęty poziom izolowany jest w spągu przez mającą tylko 5 m miąższości warstwę ilów, a wykształcenie litologiczno-strukturalne tych osadów może być przestrzennie zmienne.

Porównując średni skład chemiczny wód z otworów Edward II oraz Edward III (tab. 2), można zauważyć niższą zawartość większości jonów w wodach z otworu Edward III, przy czym nieznaczne zmiany (< 2%) dotyczą chlorków, sodu i mineralizacji, zaś największe (12–37%) potasu i bromków. Wyższa jest natomiast zawartość magnezu i siarczanów (o 13–15%). Zmiany te są podobne do tych, które zaobserwowano w ujęciu Edward I. Różnicą jest jednak zawartość siarczanów, których w wodzie z otworu Edward III występuje 165 mg/dm^3 , Edward II – 146 mg/dm^3 , a w wodzie z otworu Edward I – 201 mg/dm^3 .

Poprawski i in. (1997), analizując zmiany składu chemicznego solanek w Kamieniu Pomorskim w latach 1982–

Tabela 2

Porównanie zawartości podstawowych składników wód z otworów Edward I i Edward II z wodami z otworu Edward III

Comparison of chemical properties of waters samples from Edward I, Edward II, Edward III boreholes

Otwór	Edward III	Edward I				Edward II				Edward I + Edward II	
		II stopień pompowania [mg/dm ³]	Min. stężenie [mg/dm ³]	Maks. stężenie [mg/dm ³]	Średnie stężenie [mg/dm ³]	% różnica między średnią a otw. Edward III	Min. stężenie [mg/dm ³]	Maks. stężenie [mg/dm ³]	Średnie stężenie [mg/dm ³]	% różnica między średnią a otw. Edward III	Średnie stężenie [mg/dm ³]
Na ⁺	12100	10250	13500	12184	-0,69	12000	12750	12247,6	-1,21	12310	-1,71
K ⁺	51,24	22	86	66,6	-23,06	58	77	69,19	-25,94	69,5	-26,27
Ca ²⁺	629,26	529,1	812	690	-8,80	593,2	756,7	680,08	-7,47	686,5	-8,34
Mg ²⁺	313,53	204,5	289	256,5	22,23	165	365	278,5	12,58	273,9	14,47
Cl ⁻	20400	17197	22692	20472	-0,35	20031	21618	20703,7	-1,47	20773	-1,80
Br ⁻	32,5	30,4	58	43,95	-26,05	42,6	66,6	51,74	-37,19	50,2	-35,26
I ⁻	1,37	0,5	1,79	1,3	5,38	1,06	1,7	1,39	-1,44	1,42	-3,52
SO ₄ ²⁻	165,83	136	272,8	201,15	-17,56	110	176	144,81	14,52	165,9	-0,04
HCO ₃ ⁻	323,2	315,7	516	354	-8,70	202,42	391,4	319,48	1,16	377,6	-14,41
Suma skład. stałych	34072,4	28850	37972	34341	-0,78	33587	36192	34609,9	-1,55	34760,4	-1,98

znak „-” oznacza mniejszą zawartość w wodzie z otworu Edward III w porównaniu do średniej zawartości parametru z pozostałych analizowanych otworów

1991, wskazali, że w tym okresie następowało obniżenie wartości pH oraz spadek zawartości jonów Cl^- , Na^+ , Sr^{2+} , I^- i F^- oraz HBO_2 przy wzroście zawartości jonów HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , Fe^{2+} , Br^- , a także H_2SiO_3 , przy stałej wartości mineralizacji ogólnej. Autorzy tłumaczą te zmiany uruchomieniem reakcji wymiany pomiędzy solanką a skałą w wyniku naruszenia równowagi hydrochemicznej w warunkach eksploatacji. Uzyskano jednak niskie wartości współczynników korelacji, co jednoznacznie nie potwierdza trwałości tych zmian, a wyniki hydrochemiczne z lat późniejszych i dane z ujęcia Edward III przeczą trwałości tych zmian.

Porównując skład wód z otworu Edward III ze średnim składem wód z dwóch starszych otworów jednocześnie, można stwierdzić, że dla najważniejszych składników chemicznych (decydujących o właściwościach leczniczych

wody) różnice te są nieznaczne (< 2%). Największe zmiany dotyczą bromków, potasu, magnezu i wodorowęglanów.

Analizowane trzy otwory nieco odmiennie ujmują poziom złożowy, w profilu którego nie występuje istotny gradient hydrogeochemiczny. Potwierdzają to wyniki analiz chemicznych wykonanych dla poszczególnych stopni próbnych pompowań (otwory Edward II i III). Nie wyklucza się jednak, że pionowy gradient hydrauliczny może uwidocznić się w warunkach trwałej eksploatacji poziomu złożowego, głównie w wyniku ascencji wód o wyższej mineralizacji z poziomu położonego niżej. Nie powinno występować przesączanie wód z poziomu nadległego, bowiem w warunkach eksploatacji z wydajnością $Q = 15 \text{ m}^3/\text{h}$, zwierciadło dynamiczne nie zejdzie poniżej linii ciśnień piezometrycznych wyższego poziomu (naturalna różnica w położeniu zwierciadeł wynosi 7,3 m, zaś depresja przy $Q = 15 \text{ m}^3/\text{h}$ wynosi 4,98 m).

GENEZA WÓD LECZNICZYCH

Dolnojurajski zbiornik wód podziemnych jest jednym z głównych kolektorów solanek i wód termalnych na Niżu Polskim. Płytkie występowanie i wypływy wód słonych na powierzchnię terenu spowodowały, że już w drugiej połowie XIX w. zaczęły być wykorzystywane do celów balneologicznych (Dowgiałło, 1965, 1971). Jednocześnie solanki stały się

przedmiotem zainteresowania badaczy. Jedną z głównych kwestii było określenie genezy wód, w tym jej mineralizacji. Początkowo zasolenie wód Pomorza wiązano z rozpuszczaniem soli cechsztyńskich (Kolago, 1964; Dowgiałło, 1965). W późniejszym okresie podkreślano znaczenie reliktowych wód morskich dla aktualnego składu chemicznego wód

Tabela 3

Skład izotopowy oraz wyniki oznaczeń gazów szlachetnych w wodach podziemnych z rejonu Kamienia Pomorskiego

Isotopic composition and noble gas data of water samples taken in the vicinity of Kamień Pomorski

Miejscowość i nr ujęcia	Głęb. [m]/stratygrafia	Data poboru próbki	Mineralizacja [g/dm ³]	Cl^- [g/dm ³]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	δD [‰]	$^4\text{He}_{\text{excess}} 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STPg}^{-1}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	NGT [°C]	Źródło danych
Kamień P. Edward I	400 / J ₁	1968	36,0	21,6	-7,4	-56,0				Dowgiałło (1971)
		1973	31,0	18,4	-7,0	-52,0				Arch.PAN
Kamień P. Edward II	400 / J ₁	1973	35,5	21,2	-6,6	-47,0				Arch.PAN
		1980	33,9	20,4	-8,2	-59,0				Zuber, Grabczak (1991)
		1985	34,2	20,4	-8,2	-58,0				Zuber, Grabczak (1991)
		1997	35,1	20,7	-8,1	-61,5	68,6	300	12,1	Krawiec (2002)
Kamień P. Edward III	400 / J ₁	2009	34,0	20,4	-8,1	-57,3				
Dziwnówek Józef	790 / J ₁	1997	66,6	39,6	-6,1	-50,0	43,9	307	29,2	Krawiec (2002)
		2000	66,0	39,5	-6,0	-45,5				Krawiec (2002)
Międzywodzie Kamień P. IG 1	1150 / T ₂₋₃	1968	93,5	54,7	-4,5	-33,0				Dowgiałło (1971)
		1997	93,6	54,6	-4,8	-36,0				Krawiec (2002)
		2000	94,0	55,0	-4,7	-31,3				Krawiec (2002)
Świętoustę S-1		2000	0,36	35,0	-9,6	-66,9	1,1	296	6,0	Krawiec i in. (2000)

Wyniki oznaczeń $^4\text{He}_{\text{excess}}$, $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ oraz NGT za Krawiec i in., 2000; dokładność metody: of $\delta^{18}\text{O} - \pm 0,1 \text{ ‰}$, $\delta\text{D} - \pm 1 \text{ ‰}$, NGT $- \pm 0,7 \text{ °C}$, $4\text{He}_{\text{excess}} - \pm 10\%$, and $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} - \pm 0,001$

(Dowgiało, 1971, 1988), wskazujące na obecność wód relikto-infiltracyjnych, z dominującym znaczeniem wód synsedymencyjnych lub morskich paleoinfiltracyjnych.

W latach 90. XX w. kolejne badania izotopów tlenu i wodoru stały się podstawą do renesansu hipotezy o powstawaniu solanek w wyniku rozpuszczania soli przez wody infiltracyjne w cieplejszych geologicznych okresach klimatycznych (np. Zuber i Grabczak, 1991; Krawiec, 1999; Krawiec i in., 2000). Zestawienie wyników badań izotopowych wód z rejonu Kamienia Pomorskiego przedstawia tabela 3.

Analizując figurę 4, należy zauważyć, iż w przypadku wyników otrzymanych dla próbek wody z ujęć „Edward” zaznacza się tendencja do zmian składów izotopowych w kierunku niższych wartości $\delta^{18}\text{O}$ i δD względem starszych pomiarów, sprzed 40 lat. Woda z otworu Kamień Pomorski IG I w Międzywodziu jest „najstarsza” z rozpatrywanych wód leczniczych, o czym świadczy jej skład izotopowy (tab. 3), i pozostaje w strefie stagnacji/utrudnionej wymiany.

Na diagramie $\text{Cl}^- - \delta^{18}\text{O}$ (fig. 5) zaznacza się tendencja do układania się wyników oznaczeń z ujęć Edward oraz Józef wzdłuż linii poziomej. Zasolenie pochodzi prawdopodobnie z ługowania cechsztyńskich struktur solonośnych. Możliwe jest także wzbogacenie, zwiększenie mineralizacji tych wód, w wyniku procesu ultrafiltracji.

Wyniki oznaczeń gazów szlachetnych z wód leczniczych z ujęć Edward II i Józef wykazują wysokie wartości: NGT, nadmiaru $^4\text{He}_{\text{exc}}$ oraz stosunku izotopów argonu $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ (tab. 3). Wartości te wskazują na przedczwartorzędowy wiek wód z warstw jury dolnej w rejonie Kamienia Pomorskiego.

W prezentowanych wynikach oznaczeń izotopów stabilnych zaznacza się wzrost udziału lżejszych izotopów tlenu i wodoru, co Krawiec (1999) wiąże z odmłodzeniem badanych solanek. Może być to także efekt pogorszenia się stanu technicznego otworu Edward II (nastąpił wówczas spadek mineralizacji wody), skutkujący zmniejszeniem się udziału ascensyjnego zasilania eksploatowanego poziomu. Szcze-

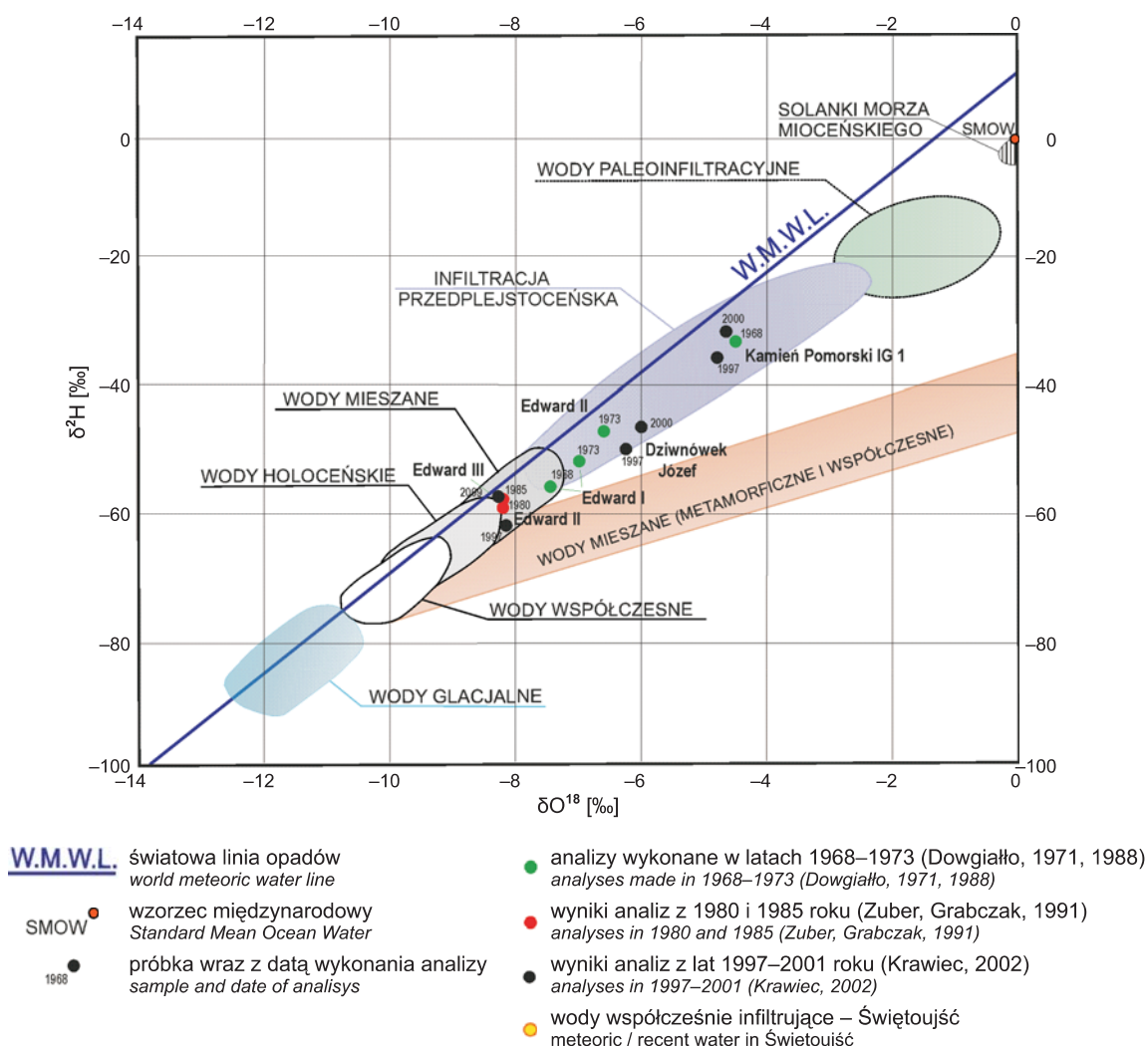


Fig. 4. Składy izotopowe tlenu i wodoru wód leczniczych z rejonu Kamienia Pomorskiego

Isotopic composition of oxygen and hydrogen delta of therapeutical waters in the vicinity of Kamień Pomorski

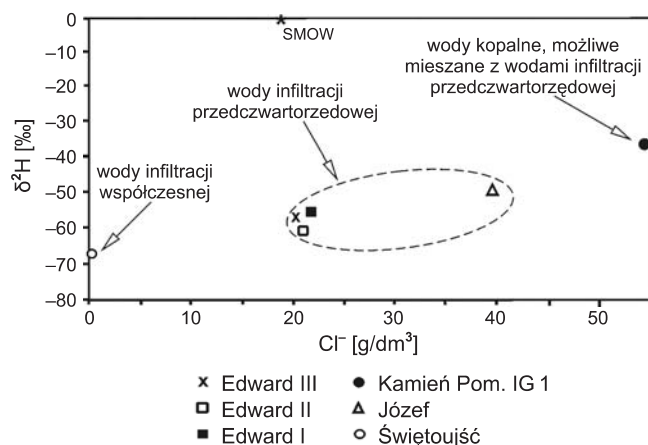


Fig. 5. Zależność $\delta^2\text{H}$ – Cl w wodach rejonu Kamienia Pomorskiego

$\delta^2\text{H}$ – Cl relationship in waters in the vicinity of Kamień Pomorski

gólnie widoczne to jest na przykładzie próbki wody z 1997 r. z otworu Edward II (fig. 4).

Kaczor (2004) dla wód z otworu Edward II oznaczyła skład izotopowy strontu ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,708867$), który wskazuje, że jest on zbliżony do współczesnych wód morskich i jednocześnie wyższy od wartości charakterystycznych dla skał jurajskich. Ponadto skład chemiczny wody może być modyfikowany procesami zachodzącymi między wodą morską a skałami zbiornikowymi. Autorka ta skłania się ku teorii o relikowym pochodzeniu solanek z osadów jury dolnej z niewielkim udziałem czynników paleoinfiltracyjnych. Należy jednak stwierdzić, iż uzyskane przez Kaczor (2004) wyniki nie wykluczają możliwości infiltracji wód w okresie klimatu ciepłego, np. w neogenie, paleogenie, czy też w kredzie, na co wskazują wyniki badań gazów szlachetnych (tab. 3). Krawiec i in. (2000) na podstawie przeprowadzonych analiz składu izotopowego wód i zmian jej składu chemicznego oraz oznaczeń gazów szlachetnych wskazuje, że ujęte wody są pochodzenia paleoinfiltracyjnego, które infiltrowały do poziomu przed czwartorzędem.

PODSUMOWANIE

Uzdrowisko w Kamieniu Pomorskim funkcjonuje od 1876 r. Ponad 130-letnia eksploatacja wód, otworami Edward I i Edward II, z poziomu jury dolnej pozwoliła na ocenę stabilności składu chemicznego wód. Obecnie uzdrowisko pobiera solankę Cl–Na, I o mineralizacji ogólnej 34 g/dm^3 z nowego ujęcia Edward III.

Analiza archiwalnych wyników oznaczeń chemicznych ze starszych otworów wykazała okresowe wzrosty zawartości siarczanów, chlorków czy mineralizacji. Zmiany te mogą być związane z uruchomieniem/intensyfikacją ascencji wód o wyższej mineralizacji z głębszych warstw wodonośnych, w warunkach trwałej eksploatacji. W końcowym okresie eksploatacji otworów Edward I i Edward II, zaznacza się trend do wysładzania wód, który wynika prawdopodobnie ze stanu technicznego otworu i jego mniejszej eksploatacji, co mogło ograniczyć zasilanie ascenzyjne. Opisane zmiany składu chemicznego wód mogą wynikać z ustalania się równowagi hydrodynamiczno-geochemicznej w warunkach szczytowego wyczerpywania wód (Dowgiało, 1971), jak również związane mogą być ze zmianą wielkości eksploatacji ujęć. Uruchomienie otworu Edward III i zaobserwowany wzrost mineralizacji ogólnej oraz zawartości poszczególnych makroskład-

ników w stosunku do danych z ujęcia Edward II z 2002 r. wydaje się potwierdzać to zjawisko.

Analizy zmian składu chemicznego wód w warunkach eksploatacji wskazuje, że w przypadku eksploatacji otworu Edward III (na obecnym etapie) skład wód jest względnie stały i podlega nieznacznym wahaniom wynikającym z warunków zasilania (w tym ascenzyjnego) eksploatowanego poziomu. Należy się spodziewać, iż w warunkach trwałej eksploatacji może nastąpić (w skali lat) nieznaczny wzrost mineralizacji wód (do poziomu około $35\text{--}36 \text{ g/dm}^3$) oraz mogą występować nieznaczne zmiany stężenia chlorków i sodu na poziomie do $\pm 5\%$ oraz jodków do $\pm 20\%$. Większe zmiany składu chemicznego mogą dotyczyć pozostałych makroskładników, które nie mają jednak istotnego znaczenia dla właściwości leczniczych ujętej wody.

Na podstawie analiz składu izotopowego wód oraz oznaczeń gazów szlachetnych można stwierdzić, iż rozpatrywane wody są pochodzenia paleoinfiltracyjnego, które infiltrowały przed czwartorzędem (Krawiec i in., 2000).

Praca częściowo finansowana ze środków na naukę w latach 2009–2010 – projekt badawczy nr N525 461336.

LITERATURA

DADLEZ R., 1970 — W sprawie budowy geologicznej okolic Zalewu Szczecińskiego. *Kwart. Geol.*, **14**, 2: 303–312.

DADLEZ R., MAREK S., POKORSKI J. (eds.), 2000 — Mapa geologiczna Polski bez utworów kenozoicznych. Państw. Inst. Geol. Warszawa. Wyd. Kart. PAE S.A.

- DOWGIAŁŁO J., 1965 — Solanki Pomorza Zachodniego. *Szczec. Tow. Nauk., Wydz. Nauk. Mat. Techn.*, 4, 2. Szczecin.
- DOWGIAŁŁO J., 1971 — Studium genezy wód zmineralizowanych w utworach mezozoicznych Polski północnej. *Biul. Geol. Wydz. Geol. UW*, 13: 133–224.
- DOWGIAŁŁO J., 1988 — Geneza wód chlorkowych Nizżu Polskiego. IV Ogólnopol. Symp. Aktualne problemy hydrogeologii, cz. 2: 1–10. Gdańsk.
- KACZOR D., 2004 — Zasolenie wód podziemnych w utworach mezozoiku i kenozoiku Polski północno-zachodniej – pochodzenie i rozwój (niepublikowane). Arch. ING PAN. Warszawa.
- KOLAGOC., 1964 — Wody mineralne województwa szczecińskiego i perspektywy ich wykorzystania. *Prz. Zach. Pom.*, 5: 65–85.
- KRAWIEC A., 1999 — Warunki hydrogeologiczne występowania wód leczniczych w rejonie Kamienia Pomorskiego. *Prz. Geol.*, 47, 5: 499–502.
- KRAWIEC A., 2002 — Studium hydrogeologiczne wód leczniczych antyklinorium kujawsko-pomorskiego (niepublikowane). Arch. UMK. Toruń.
- KRAWIEC A., RÜBEL A., SADURSKI A., WEISE S.M., ZUBER A., 2000 — Preliminary hydrochemical, isotope, and noble gas investigations on the origin of salinity in coastal aquifers of Western Pomerania, Poland. *W: Hydrogeology of the Coastal Aquifers* (red. A. Sadurski): 87–94. UMK Toruń.
- KSIĘŻPOLSKI W., SZYMAŃSKA D., 1968 — Dokumentacja hydrogeologiczna wód mineralnych w Międzywodziu. Biuro Projektów i Usług Technicznych Branży Uzdrowiskowej „BALNEOPROJEKT”, Warszawa.
- POPRAWSKI L., JASIAK T., WĄSIK M., 1997 — Zmiany eksploatacyjne składu chemicznego solanki w uzdrowisku Kamień Pomorski. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, 8: 381–385. Wyd. WIND, Wrocław.
- SZARSZEWSKA Z., 1988 — Ujęcie wody podziemnej dla celów leczniczych z utworów jury dolnej w Dziwnówku. Niepublikowane. Arch. PPU Kamień Pomorski.
- SZYMAŃSKA D., 1973 — Dokumentacja hydrogeologiczna ujęcia wody mineralnej z utworów jury dolnej w miejscowości Kamień Pomorski, Biuro Projektów i Usług Technicznych Branży Uzdrowiskowej „BALNEOPROJEKT”, Warszawa.
- TADYCH J., RASAŁA M., KRAWIEC A., 2009 — Dodatek nr 1 do dokumentacji hydrogeologicznej ustalającej zasoby eksploatacyjne ujęcia wód leczniczych z utworów dolnej jury w Kamieniu Pomorskim – wykonanie otworu zastępczego „Edward III” i likwidacja otworu „Edward II”. Arch. PPU Kamień Pomorski.
- ZUBER A., GRABCZAK J., 1991 — O pochodzeniu solanek mezozoiku Polski centralnej i północnej. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*. 5: 202–208. SGGW-AR. Warszawa.

SUMMARY

The Spa in Kamień Pomorski was founded in 1876. The extraction of waters from the Edward I and Edward II production wells, which are both screened in Lias sandstones, exceeds 130 years. This rendered it possible to assess the stability of the waters chemical composition. The spa currently extracts water from a new production well – Edward III. This water is a $\text{Cl}^- \text{Na}^+$, I type brine with a total dissolved solids (TDS) content of 34 g/dm^3 .

The analysis of archival data on the chemical composition of water from the decommissioned wells revealed a periodic rise in the total dissolved solids content and in the concentration of sulfates and chlorides. These changes may be caused by the activation or intensification of ascending feeding of waters with higher TDS levels from deeper aquifers due to the constant operation of wells. During the final operation period of the Edward I and Edward II wells, a decrease in the salinity of water has been noticed. This probably results from the poor technical condition of the wells and, therefore, lower water withdrawal. This might have limited the ascending feeding. The changes in the chemical composition of waters might result from establishing a hydrodynamic and geochemical equilibrium during the exploitation.

They can also result from changes in the intensiveness of the exploitation. The activation of the Edward III production well was followed by an increase in the values of total dissolved solids and the content of certain macrocomponents (compared to Edward II in 2002). This seems to confirm such a cause.

The analyses of the chemical composition changes during the exploitation of the Edward III well indicate that the chemical composition of waters is relatively constant and subject to insignificant fluctuations due to the recharge conditions of the aquifer (including ascending feeding). In the course of the next few years, a slight increase in the levels of total dissolved solids may occur (to the level of 35 or 36 g/dm^3). Furthermore, slight changes in the concentration of chlorides and sodium (up to $\pm 5\%$) and iodides (up to $\pm 20\%$) should be expected. Significant changes in the concentration of other macrocomponents may occur, however these components do not affect the therapeutic properties of the extracted waters. The results of the analyses of isotopic components and noble gasses suggest that the therapeutic waters infiltrated before the Quaternary period.

