

WYSTĘPOWANIE, CHEMIZM ORAZ GENEZA SZCZAW I WÓD KWASOWĘGLOWYCH KARPAT POLSKICH

OCCURRENCES, CHEMISTRY AND ORIGIN OF CARBONATED WATERS AND WATERS CONTAINING CARBON DIOXIDE OF THE POLISH CARPATHIANS

LUCYNA RAJCHEL¹

Abstrakt. Na obszarze Karpat polskich udokumentowano występowanie szczaw i wód kwasowęglowych w 226 punktach, które udostępniają 73 źródła i 153 odwierty na terenie 25 miejscowości. W Karpatach wydzielono 6 rejonów występowania szczaw i wód kwasowęglowych, są to rejon: Szczawy, Krościenka–Szczawnicy, doliny Popradu, Wysowej, Iwonicza–Rymanowa i Rabego. Szczawy zwykle to wody płytkiego krążenia o niskiej mineralizacji. Stały dopływ subdukcyjnego CO₂ oraz wód pochodzenia meteorycznego może sugerować odnawialność ich zasobów pod warunkiem niezaburzenia ani dróg krążenia wód, ani migracji CO₂. Szczawy chlorkowe, głębszych systemów wodonośnych, o wyższej mineralizacji, są to wody infiltracyjne zmieszane z wodami diagenetycznymi. Przewaga wód głębszych o utrudnionym krążeniu powoduje, że ich zasoby są niewielkie i trudno odnawialne. Powstanie karpackich szczaw jest związane z genezą ich głównego składnika, którym jest CO₂, genezą wód oraz procesami kształtującymi ich skład chemiczny.

Słowa kluczowe: szczawy, wody kwasowęglowe, chemizm wód, geneza wód, Karpaty polskie.

Abstract. In 25 localities of the Polish Carpathians the author recorded 226 occurrences of carbonated waters and waters containing carbon dioxide that are rendered accessible in 73 springs and 153 wells. These occurrences can be divided into six regions: Szczawa, Krościenko–Szczawnica, the Poprad River valley, Wysowa, Iwonicz–Rymanów and Rabe. The ordinary common waters containing carbon dioxide are characterized by shallow circulation and low TDS values. Their reserves can be renewed by a constant inflow of subduction-originated CO₂ and meteoric waters, of course on condition that the migration pathways of both CO₂ and meteoric waters remain uninterrupted. The chloride carbonated waters of deeper-seated aquifers have higher TDS values and represent mixed infiltration and diagenetic waters with a significant prevalence of deep groundwaters with impeded circulation. Therefore, their reserves are usually low and hardly renewable. The origin of the Carpathian carbonated waters and waters containing carbon dioxide is controlled by three factors: the genesis of CO₂ that is their major component, the genesis of water as such and the processes that are responsible for the chemical composition of water.

Key words: carbonated waters, waters containing carbon dioxide, water chemistry, water genesis, Polish Carpathians.

WSTĘP

Wody mineralne typu szczawy i wody kwasowęglowe powstają w skomplikowanych warunkach gazowo-wodnych, kiedy do strumienia wód podziemnych migrujących w ośrodku skalnym dopływa subdukcyjny dwutlenek węgla. Pochodzi on z głębokiego podłoża Tatr, a drogami jego migracji są

liczne strefy nieciągłości tektonicznych (rozłamy, uskoki). Wody nasycone CO₂ stają się agresywne w stosunku do skał budujących warstwę wodonośną, a w wyniku ich intensywnego rozpuszczania zwiększają swoją mineralizację.

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Geologii Złożowej i Górniczej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: rajchel@geolog.geol.agh.edu.pl

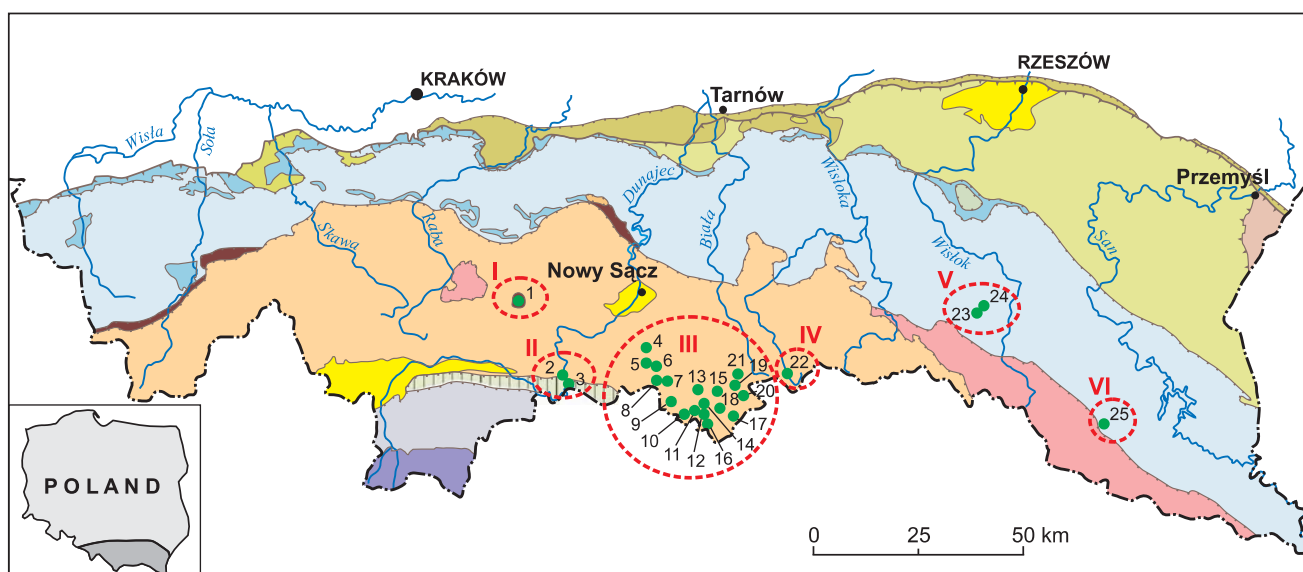
WYSTĘPOWANIE SZCZAW I WÓD KWASOWĘGLOWYCH W KARPATACH POLSKICH

W Karpatach polskich wydzielono sześć rejonów występowania szczaw i wód kwasowęglowych (Rajchel, 2012). Wyróżniono rejon (fig. 1, tab. 1): Szczawy, Krościenka–Szczawnicy, doliny Popradu, Wysowej, Iwonicza–Rymanowa i Rabego.

Rejon Szczawy. W tym rejonie występują szczawy i wody kwasowęglowe, które są udostępniane przez 4 źródła i 5 odwiertów o głębokości od 8,2 do 100,0 m. Wody o mineralizacji od 1,2 do 22,3 g/dm³ głównie typu HCO₃-Cl-Na+CO₂+(I)+(H₂S).

Rejon Krościenka–Szczawnicy. Wody tego rejonu wyprowadza 8 źródeł oraz udostępnia 6 odwiertów o głębokości 7,00–32,78 m. Mineralizacja wód waha się od 1,2 do 21,9 g/dm³, a ich typ hydrochemiczny to HCO₃-Cl-Na+CO₂+(I).

Rejon doliny Popradu to największe Zagłębie balneologiczne w Polsce. Udokumentowano tu szczawy i wody kwasowęglowe w 18 miejscowościach (fig. 1). Szczawy i wody kwasowęglowe są udostępniane przez 54 źródła i 116 odwiertów o głębokości od 8 do 948 m. Udokumen-



miocen transgresywny <i>transgressive Miocene</i>	płaszczowina podśląska <i>Sub-Silesian Nappe</i>	pieniński pas skałkowy <i>Pieniny Klippen Belt</i>
płaszczowina zglobicka <i>Zglobice Nappe</i>	płaszczowina śląska <i>Silesian Nappe</i>	flisz podhalański <i>Podhale flysch</i>
płaszczowina stebnicka <i>Stebnik Nappe</i>	płaszczowina dukielska <i>Dukla Nappe</i>	Tatry <i>Tatra Mts.</i>
płaszczowina skolska <i>Skole Nappe</i>	płaszczowina magurska <i>Magura Nappe</i>	nasunięcie karpackie <i>overthrust Carpathians</i>
łuski przedmagurskie <i>Fore-Magura Nappe</i>		nasunięcia <i>overthrusts</i>

● Miejsowości, w których występują szczawy i wody kwasowęglowe:
Cities where carbonated waters and waters containing carbon dioxide occur:

1 – Szczawa	6 – Łomnica	11 – Milik	16 – Leluchów	21 – Mochnaczka
2 – Krościenko	7 – Wierchomla	12 – Muszyna	17 – Wojkowa	22 – Wysowa
3 – Szczawnica	8 – Zubrzyk	13 – Szczawnik	18 – Powroźnik	23 – Iwonicz
4 – Głębokie	9 – Żegiestów	14 – Złockie	19 – Krynica	24 – Rymanów
5 – Piwniczna	10 – Andrzejówka	15 – Jastrzębik	20 – Tylicz	25 – Rabe

○ Rejon występowania szczaw i wód kwasowęglowych:
Region of occurrence of carbonated waters and waters containing carbon dioxide:

I – Szczawy	III – Doliny Popradu	V – Iwonicza–Rymanowa
II – Krościenka–Szczawnicy	IV – Wysowej	VI – Rabego

Geologia wg Oszczytko i in. (2008, zmieniona)

Fig. 1. Rejony występowania szczaw i wód kwasowęglowych na tle budowy geologicznej Karpat polskich (Rajchel, 2012)

Region occurrences of the carbonated waters and waters containing carbon dioxide against the background of Polish Carpathians geology (Rajchel, 2012)

Tabela 1

Zakres zawartości (min.-maks.) wybranych danych w poszczególnych rejonach występowania szczaw i wód kwasowęglowych w Karpatach polskich

The range of values (min.-max.) of selected data in the distinguished regions of occurrence of carbonated waters and waters containing carbon dioxide of the Polish Carpathians

Dane	Rejon					
	Szczawy	Krościenka-Szczawnicy	Doliny Popradu	Wysowej	Iwonicza-Rymanowa	Rabego
Min. [g/dm ³] TDS [g/dm ³]	1,2–22,3	1,2–21,9	0,3–29,0	2,1–24,7	3–17,6	0,6–4,8
pH	6,0–7,1	6,0–6,7	5,4–7,6	5,6–6,9	6,3–7,5	6,3–7,3
T [°C]	7,0–16,4	8,6–15,5	5,8–12	7,9–11,8	8,5–23	8,5–13,7
	[mg/dm ³]					
CO ₂	450–3551	550–2259	250–3592	1850–3166	250–1176	290–1425
HCO ₃ ⁻	749–9796	717–9157	357–19037	1288–12850	402–3831	402–2532
Cl ⁻	111–5005	145–2606	2–968	141–3829	849–3545	14–744
SO ₄ ²⁻	5,6–41,6	2,0–132	0,2–116	0,85–29	0,1–40,3	2,5–28
Ca ²⁺	93–175	54–355	54–1082	78–325	9,9–163	36–60
Mg ²⁺	24,5–215	23–223	9–1658	21063	5,8–70	5–13
Na ⁺	140–6331	248–6152	9,4–6270	331–6834	872–6244	100–1323

towano tu wody o mineralizacji 0,3 do 29,0 g/dm³ typu HCO₃-(Ca)-(Mg)-(Na)+CO₂+(I)+(Fe)+(H₂SiO₃).

Rejon Wysowej. W tym rejonie szczawy są udostępnione przez 14 odwiertów o głębokości od 14,5 do 100,0 m. Są to wody o mineralizacji od 2,1 do 24,7 g/dm³ typu Cl-HCO₃-Na+CO₂, HCO₃-Na-Ca+CO₂+Fe i HCO₃-Cl-Na+CO₂+I+Fe.

Rejon Iwonicza-Rymanowa. Wody tego rejonu są wprowadzane przez 5 źródeł i 10 odwiertów o głębokości od 250

do 1255 m. Szczawy i wody kwasowęglowe o mineralizacji od 3,0 do 17,6 g/dm³ są typu Cl-HCO₃-Na+CO₂+(I)+(Fe) i HCO₃-Cl-Na+CO₂+I.

Rejon Rabego. Szczawy i wody kwasowęglowe tego rejonu są udostępnione przez 2 źródła i 2 odwierty o głębokości od 70 do 77 m. Wody o mineralizacji od 0,6 do 4,8 g/dm³ są typu HCO₃-Cl-Na+CO₂+(H₂S).

CHEMIZM SZCZAW I WÓD KWASOWĘGLOWYCH KARPAT POLSKICH

Szczawy Karpat polskich pod względem genetycznym dzielą się na dwie grupy – szczawy zwykłe (proste) płytkiego krążenia, charakteryzujące się niską mineralizacją, głównie typu HCO₃-(Ca)-(Mg), i szczawy chlorkowe głębszych systemów wodonośnych o wyższej mineralizacji, typu HCO₃-(Cl)-Na-(Mg)-(Ca) (Świdziński, 1972). Na podstawie genezy składu chemicznego szczaw i wód kwasowęglowych wszystkie szczawy karpackie podzielono na cztery główne grupy (Rajchel, 2012).

Grupa I obejmuje wody o mineralizacji 10–20 g/dm³ i typie hydrochemicznym Cl-HCO₃-Na. Wody te są związane z głębszymi partiami zawodnionego górotworu, gdzie czas kontaktu woda-skała ulega wydłużeniu, a w przestrzeni porowej skał fliszowych mogą występować reliktove wody synsedymantacyjne. Grupę tę reprezentują szczawy rejonu Iwonicza-Rymanowa.

Grupa II reprezentuje wody o mineralizacji 20–30 g/dm³, a ich typ hydrochemiczny to HCO₃-Na lub HCO₃-Cl-Na.

Wody te są związane z głębszymi partiami zawodnionego górotworu i powstają w etapie elizyjnym. Strefa wypierania przez wody infiltracyjne pierwotnej wody morskiej charakteryzuje się nasileniem procesów wymiany jonowej Ca²⁺-Na⁺. Grupę tę reprezentują niektóre wody rejonów: doliny Popradu, Szczawy, Krościenka-Szczawnicy i Wysowej.

Grupę III tworzą wody o najniższej mineralizacji 1–6 g/dm³ i typie HCO₃-Ca lub HCO₃-(Ca)-(Mg). Wody tej grupy są związane z najpłycej leżącymi utworami fliszowymi, przez które wody przemieszczają się relatywnie szybko, więc kontakt woda-skała jest skrócony. Tę grupę reprezentują wody ze źródeł i płytkich ujęć z rejonu doliny Popradu.

Grupa IV obejmuje wody związane ze strefą mieszania wód grupy I i II z wodami grupy III. Są to wody występujące w bezpośrednim sąsiedztwie wód silnie zmineralizowanych, na mniejszych głębokościach. Reprezentowane są przez wody z rejonu doliny Popradu.

GENEZA KARPACKICH SZCZAW I WÓD KWASOWĘGLOWYCH

Powstanie karpackich szczaw jest związane z genezą ich głównego składnika, którym jest CO₂, któremu poświęcono wiele prac naukowych. Uważano, że jest on pochodzenia wulkanicznego (Świdziński, 1972). Dzięki wprowadzeniu badań izotopowych przyjęto pogląd związany z metamorfizmem lub diagenetą skał węglanowych, nie wykluczając jednak jego magmowego pochodzenia. Przyjęto, że szczawy i wody kwasowęglowe to wody dehydratacyjne, metamorficzne lub diagenetyczne (Dowgiałło, 1978; Leśniak, 1998; Ciężkowski, 2002; Oszczytko, Zuber, 2002; Zuber 2007). Według autorki genezę karpackich szczaw i wód kwasowęglowych należy rozpatrywać w aspekcie genezy CO₂, genezy wód oraz procesów kształtujących ich skład chemiczny (Rajchel, 2012). Pierwotne źródło CO₂ jest związane ze strefą subdukcji, gdzie następuje likwidacja skorupy oceanicznej basenu pienińskiego pod grzbietem Andrusowa, oraz z subdukcją krawędzi platformy północnoeuropejskiej pod orogen Karpat (Birkenmajer, 1986; Golonka i in., 2006).

Subdukcyjny CO₂ przemieszcza się pionowo (ze strefy subdukcji z głębokiego podłoża Tatr słowackich) ku powierzchni, a następnie jest rozprowadzany poziomo siecią

tektoniki nieciągłej w kierunku pienińskiego pasa skałkowego. Wyłącznie dzięki uskokom, które przecinają pieniński pas skałkowy, CO₂ przemieszcza się ze Słowacji na obszar Polski, gdzie jest rozprowadzany w rejon doliny Popradu. Z powodu wygaszania głębokich nieciągłości, wygaszeniu ulegają również wystąpienia szczaw w granicach Polski. W otulinie rejonu doliny Popradu znajduje się rejon Krościenka–Szczawnicy na zachodzie i rejon Wysowej na wschodzie, dla których geneza CO₂ wydaje się taka sama. Genezę szczaw i wód kwasowęglowych z rejonu Szczawy, Iwonicza–Rymanowa oraz Rabego należy wiązać z procesami metanogenezy, bakteriynego rozkładu substancji organicznej, którego produktami są metan i CO₂, który w środowisku wodnym formuje jon HCO₃⁻. Szczawy to wody głównie infiltracyjne nasycone CO₂ – są to szczawy zwykłe. Niekiedy wody infiltracyjne mieszają się z ascendującymi wodami diagenetycznymi (czyli wodami synsedymenacyjnymi i dehydratacyjnymi). W ten sposób powstają szczawy chlorkowe. Decydująca o powstaniu szczaw jest niewątpliwie tektonika, ponieważ strefy nieciągłości są drogami krążenia zarówno CO₂, jak i wód.

PODSUMOWANIE

Na obszarze Karpat polskich udokumentowano występowanie szczaw i wód kwasowęglowych w 226 punktach (73 źródła i 153 odwierty), grupujących się w sześciu rejonach: Szczawy, Krościenka–Szczawnicy, doliny Popradu, Wysowej, Iwonicza–Rymanowa i Rabego. Są to wody powstające w skomplikowanych warunkach gazowo-wodnych, kiedy to do strumienia wód podziemnych migrujących w ośrodku skalnym dopływa subdukcyjny CO₂. Powstaje on w wyniku przetopienia lub wysokotemperaturowego przeobrażenia skał różnego typu zarówno osadowych, jak i krystalicznych. Pochodzi on z głębokiego podłoża w rejonie Tatr, przemieszcza się pionowo ku powierzchni rozłamem podtatzańskim, a następnie jest rozprowadzany poziomo siecią tektoniki nieciągłej w kierunku pienińskiego pasa skałkowego.

Dzięki uskokom, które przecinają pieniński pas skałkowy, CO₂ migruje w rejon doliny Popradu.

Szczawy karpackie genetycznie dzielą się na dwie grupy, szczawy zwykłe, płytkiego krążenia o niskiej mineralizacji, oraz szczawy chlorkowe, głębszych systemów wodonośnych, o wyżej mineralizacji. Typ hydrochemiczny wód płytkich to głównie HCO₃-(Ca)-(Mg), zaś w przypadku wód głębokiego krążenia HCO₃-(Cl)-Na-(Mg)-(Ca).

Praca została zrealizowana w ramach badań statutowych w AGH na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska w Katedrze Geologii Złożowej i Górniczej nr 11.11.140.021

LITERATURA

- BIRKENMAJER K. (red.), 1986 — Przewodnik LVII Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego w Pieninach, Kraków: 1–181.
- CIEŻKOWSKI W. (red.), 2002 — Występowanie, dokumentowanie i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce. Poradnik metodyczny: 1–221. Wroc. Tow. Nauk., Wrocław.
- DOWGIAŁŁO J., 1978 — Pochodzenie dwutlenku węgla w szczawach Karpat i Sudetów na obszarze Polski. *Biul. Inst. Geol.*, **312**: 191–214.
- GOLONKA J., KROBICKI M., OSZCZYPKO N., ŚLĄCZKA A., 2006 — Modelowanie palinspastyczne i mapy paleogeograficzne Karpat w fanerozoiku. *W: Rozwój paleotektoniczny basenów Karpat zewnętrznych i pienińskiego pasa skałkowego* (red. N. Oszczytko, A. Uchman, E. Malata): 19–43. Inst. Nauk Geol. UJ, Kraków.
- LEŚNIAK P.M., 1998 — Origin of carbon dioxide and evolution of CO₂-rich waters in the West Carpathians. *Acta Geol. Pol.*, **48**: 342–366.
- OSZCZYPKO N., ZUBER A., 2002 — Geological and isotopic evidence of diagenetic waters in the Polish Flysch Carpathians. *Geol. Carpath.*, **53**, 4: 257–268.

RAJCHEL L., 2012 — Szczawy i wody kwasowęglowe Karpat polskich: 194. Wyd. AGH, Kraków.
ŚWIDZIŃSKI H., 1972 — Geologia i wody mineralne Krynicy. *Pr. Geol. PAN*, **70**: 1–105.

ZUBER A. (red), 2007 — Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych. Poradnik metodyczny: 402. Ofic. Wyd. Politech. Wroc.

SUMMARY

Within the Polish Carpathians the author recorded 226 occurrences of carbonated waters and waters containing carbon dioxide that are rendered accessible in 73 springs and 153 wells in 25 localities. These occurrences have been divided into six regions: Szczawa, Krościenko–Szczawnica, the Poprad River valley, Wysowa, Iwonicz–Rymanów and Rabe. They all form under complex water-gaseous conditions in the places where the flow of groundwaters migrating within a rock medium meets an ascending stream of carbon dioxide. This gas originates from melting or other high-temperature alterations of rocks, both of the sedimentary and the crystalline nature. In the Carpathians, it comes from the deep basement beneath the Tatra Mts, migrates upwards along the Sub-Tatra fracture, and then moves horizontally through a network of tectonic discontinuities towards the Pieniny Klippen Belt. It is only due to the faults which intersect the Pieniny Klippen Belt that the CO₂ migrates further towards the external (flysch) Carpathians, where it is distributed within the Poprad river valley. As the deep fractures

becomes less pronounced in the direction indicated, also the occurrences of the waters with dissolved CO₂ gradually disappear in the Polish Carpathians (Fig. 1). In the immediate surroundings of the Poprad River valley two regions have been distinguished, of Krościenko–Szczawnica in the west and of Wysowa in the east, whose waters seem to have the genesis of their CO₂ as the one described above. The origin of the waters with CO₂ in Szczawa, Iwonicz–Rymanów and Rabe is probably the result of methane formation processes.

The Carpathian carbonated waters and waters containing carbon dioxide can be divided into two genetic groups, i.e., those of the ordinary type, present in zones of shallow water circulation and revealing low TDS values, and those of the chloride type, present in deeper aquifers and revealing high TDS values. The ordinary, shallow-seated waters belong mainly to the HCO₃-(Ca)-(Mg) hydrochemical type, while the deep-seated waters to the HCO₃-(Cl)-Na-(Mg)-(Ca) hydrochemical type.

