

Charakterystyka czasoprzestrzennej zmienności chemizmu wód zmineralizowanych antykliny iwonickiej

Adam Porowski*

W obrębie antykliny iwonickiej wody zmineralizowane występują we wszystkich czterech poziomach piaskowca ciężkowickiego oraz w piaskowcu czarnorzeczkim. Wody te zasadniczo należą do dwóch typów hydrogeochemicznych: $Cl-HCO_3-Na$ oraz $HCO_3-Cl-Na$. Ze względu na współwystępowanie z ropą naftową są one wzbogacone w jod i brom oraz zubożone w siarczany. Na podstawie kilkudziesięcioletnich serii obserwacyjnych, dotyczących chemizmu tych wód w ujęciach (źródłach i odwiertach) eksploatowanych przez uzdrowiska w Rymanowie i Iwoniczu pokazano zmienność ich chemizmu w czasie i przestrzeni.

Tendencję spadkową w czasie wykazuje przede wszystkim mineralizacja ogólna. Wahania mineralizacji są bezpośrednim wynikiem zmian zawartości dominujących jonów jak: Cl , Na^+ , HCO_3^- . Największą stabilność w czasie wykazują jony HCO_3^- , co przy znacznych wahaniami zawartości jonów Cl prowadzi do krótkotrwałych zmian typu hydrogeochemicznego wody. Mineralizacja ogólna rozpatrywanych wód wykazuje tendencję wzrostową wraz z głębokością a zaburzenia tej tendencji najprawdopodobniej wskazują na dopływy wód atmosferycznych. W kierunku wschodnim wzrasta udział wód typu $HCO_3-Cl-Na$, zmniejsza się zawartość jonów Cl oraz spada wielkość mineralizacji. Skomplikowane warunki geologiczne i hydrogeologiczne zasadniczo wpływają na stabilność składu chemicznego w czasie i jego zróżnicowanie w przestrzeni.

Słowa kluczowe: wody podziemne, chemizm wód, mineralizacja ogólna, wahania chemizmu, typ hydrogeochemiczny, warunki hydrogeologiczne

Adam Porowski — **Temporal and spatial variability in chemical composition of mineralized waters from the Iwonicz anticline (SE Poland).** Prz. Geol., 49: 317–325.

Summary. In the Iwonicz anticline mineralized groundwaters occur in all four series of the Ciężkowice sandstone and the Czarnorzeki sandstone. They belong to two hydrogeochemical classes: $Cl-HCO_3-Na$ and $HCO_3-Cl-Na$. Both of them reveal enrichment in bromine and iodine, and depletion in sulfates, which is typical for oil-associated waters. Based on archival data derived from many-years' records of chemical composition of these waters, description of their mineralization and its temporal and spatial variability is presented. A decreased temporal trend is highlighted by TDS (total dissolved solids). Variations in TDS results from changes in the content of major ions, namely Cl , Na^+ , HCO_3^- . The highest temporal stability is determined by HCO_3^- ions, which sometimes leads to short-term changes in the hydrogeochemical type of water due to considerable fluctuations in the content of Cl ions. There is a general increase of TDS with depth; exceptions from this trend (noticeable in some wells) seem to evidence a meteoric water inflow. An increase in the contribution of $HCO_3-Cl-Na$ type of eastward, a decrease of Cl ion content, and a drop of TDS values can be observed. A complex geological and hydrogeological setting considerably affects both temporal chemical stability and spatial variability of the waters examined.

Key words: groundwaters, chemical composition, total dissolved solids (TDS), chemical variability, hydrogeochemical type, hydrogeological setting

Antyklina Iwonicza Zdroju, jedna ze struktur fałdowych centralnego synklinorium karpackiego południowo-wschodniej Polski, jest obszarem, który interesuje geologów od dawna, przede wszystkim ze względu na występujące tu złoża ropy naftowej oraz złoża wód zmineralizowanych (Dowgiało i in., 1969) wykorzystywanych w lecznictwie uzdrowiskowym.

Odkrycie złóż ropy naftowej i ich poszukiwania (duża liczba wierceń) przyczyniły się niewątpliwie do dobrego rozpoznania budowy geologicznej tego obszaru co zaowocowało wieloma szczegółowymi opracowaniami autorstwa między innymi: Książkiewicza (1958, 1972), Wdowiarza (1950, 1955, 1962, 1985), Wdowiarza i in. (1988, 1991), Ślączi (1971, 1977), Sokołowskiego (1963), Krzywiny i Sokołowskiego (1977).

Pierwsze wzmianki o źródłach solanek iwonickich pojawiły się już w XVI w. i wody te zalicza się do najdawniej poznanych i opisanych w Polsce. Jednakże, dopiero wiek XIX przyjmuje się za początek szybkiego rozwoju ich wykorzystania do celów spożywczych i balneologicznych. Rola tych wód wydaje się wzrastać również w ostatnich latach ze względu na spadek znaczenia przemysłu naftowe-

go (wyczerpywanie się niewielkich złóż ropy naftowej, przejmowanie otworów naftowych do celów hydrogeologicznych: eksploatacja wód, monitoring itp.).

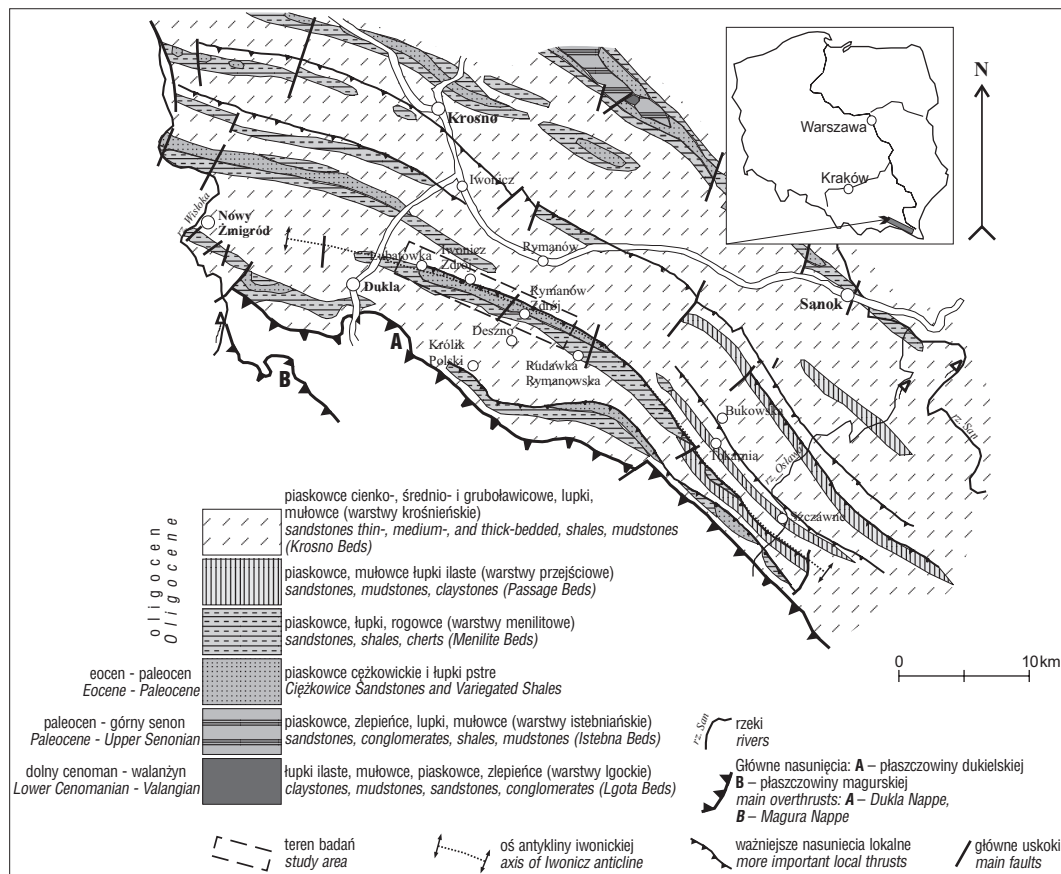
Istniejące opracowania dotyczące wód zmineralizowanych tego rejonu są raczej wrywkowe; opisują głównie chemizm tych wód oraz próbują wyjaśnić geologiczne i hydrogeologiczne warunki ich występowania. Dotychczas nie ma natomiast opracowań kompleksowych i problemowych. Nie wyjaśniono jednoznacznie genezy tych wód, nie przeprowadzono kompleksowej waloryzacji ich zasobów dyspozycyjnych, nie oszacowano wpływu antropopresji na zanieczyszczenie lub zmianę ich chemizmu (np. problem wysładzania).

Istnienie kilkudziesięcioletnich serii obserwacyjnych, dotyczących chemizmu wód zmineralizowanych w najważniejszych ujęciach (źródłach i odwiertach) eksploatowanych przez uzdrowiska w Rymanowie i Iwoniczu umożliwia podsumowanie tych obserwacji, ukazanie zmienności chemizmu eksploatowanych wód w czasie i przestrzeni. Praca niniejsza jest wstępem do analizy dalszych zagadnień związanych z szeroko pojętą genezą tych wód.

Lokalizacja terenu badań

Teren badań znajduje się w południowo-wschodniej części Polski, na obszarze antykliny Iwonicza Zdroju, która jest jedną z ważniejszych struktur tzw. centralnego syn-

*Instytut Nauk Geologicznych PAN, ul. Twarda 51/55, 00-818 Warszawa; adamp@twarda.pan.pl



Ryc. 1. Szkic strukturalno-geologiczny obszaru badań; uogólniony przez autora w stosunku do wersji źródłowej (wg Poprawa & Nemcoka, 1989)

Fig. 1. Structural-geological sketch map of the study area; generalized by the author in relation to source version (after Poprawa & Nemcok, 1989)

klinorium karpackiego. Synklinorium to, znajduje się w obrębie jednostki śląskiej — jednej z najważniejszych i najbardziej interesujących pod względem hydrogeologicznym płaszczowin Karpat zewnętrznych. W obrębie synklinorium występuje wiele struktur fałdowych, a wśród nich także antyklina Iwonicza Zdroju zwana również w literaturze fałdem Iwonicza Zdroju–Rudawki Rymanowskiej.

Położenie antykliny iwoniczkiej wraz z zaznaczonym obszarem badań przedstawia ryc. 1.

Antyklina Iwonicza Zdroju rozciąga się na przestrzeni kilkudziesięciu km — od Nowego Żmigrodu na NW przez Lubatówkę, Iwonicz Zdrój, Rymanów Zdrój po Rudawkę Rymanowską, Tokarnię i dalej na SE przekraczając nieznacznie rzekę Oslawę. Najważniejsze odwierty, ujmujące wody zmineralizowane, wzięte pod uwagę w niniejszym artykule są zlokalizowane w obszarach górniczych Iwonicza Zdroju i Rymanowa Zdroju, a więc są położone w środkowej części antykliny.

Budowa geologiczna i warunki hydrogeologiczne

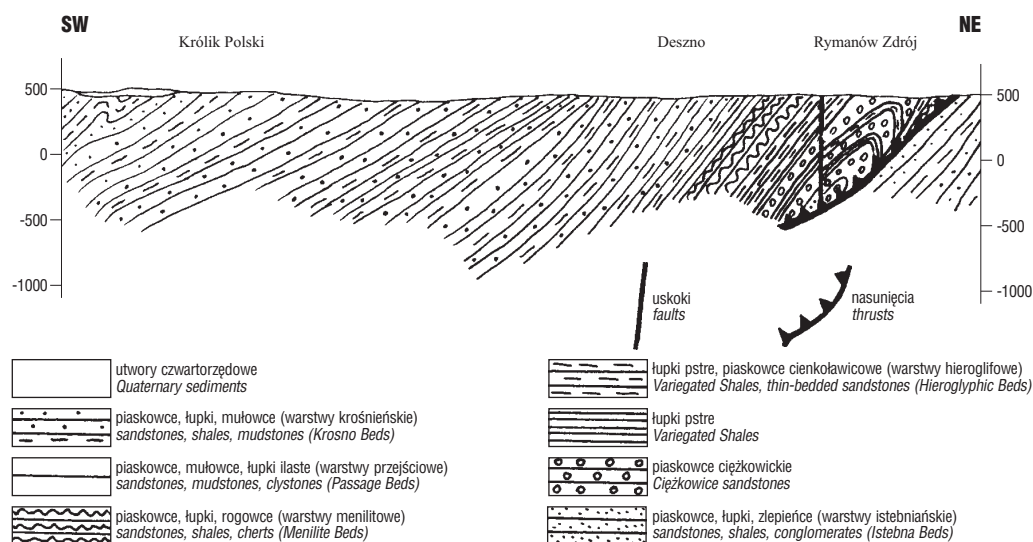
Struktura i budowa geologiczna antykliny iwoniczkiej, jak i całego obszaru centralnego synklinorium karpackiego, jest skomplikowana w wyniku dużego zaangażowania tektonicznego. W całym synklinorium wyróżnia się ok. 7–8 mniejszych lub większych struktur fałdowych, o szerokości zwykle kilku kilometrów i przebiegu w przybliżeniu WNW–ESE, które różnią się zarówno stylem

tektonicznym, jak i profilami litologiczno-stratygraficznymi (Ślącza, 1977; Wdowiarz, 1985; Wdowiarz i in., 1977, 1991).

W budowie geologicznej antykliny iwoniczkiej zasadniczy udział mają utwory fliszowe paleogenu i kredy górnej.

Kreda górna jest reprezentowana przez warstwy godulskie oraz piaskowce istebniańskie (czarnorzeckie). Warstwy godulskie są wykształcone w postaci zbitych, drobnoziarnistych piaskowców laminowanych ciemnozarymami bezwapienistymi łupkami. Warstw tych nie udokumentowano w bezpośrednim sąsiedztwie Iwonicza czy Rymanowa. Stwierdzono je wierceniami dopiero w strefie Rudawki Rymanowskiej: np. wiercenie Tarnawka 26 nawierca warstwy godulskie na głębokości 1691–2304 m (Wdowiarz i in., 1991). Wiek warstw godulskich oceniany jest na górny turon–dolny senon. Ponad warstwami godulskimi znajduje się dużej miąższości kompleks piaskowców istebniańskich (czarnorzeckich) zbudowany głównie z piaskowców gruboławicowych, drobno- i różnoziarnistych o różnej zwięzłości, często przekładanych łupkami. Na NW od Iwonicza Zdroju kompleks piaskowców i łupków istebniańskich (czarnorzeckich) osiąga miąższość ok. 500 m, która maleje w kierunku wschodnim i wynosi ok. 300 m w okolicy Iwonicza Zdroju i ok. 150 w okolicy Rudawki Rymanowskiej (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



Ryc. 2. Schematyczny przekrój geologiczny przez antyklinę iwoniczką; zmodyfikowany przez autora w stosunku do wersji źródłowej (wg Wdowiarza i in., 1988)

Fig. 2. Schematic geological cross-section through the Iwonicz anticline; modified by the author in relation to source version (after Wdowiarz et al., 1988)

piaskowców ciężkowickich. Paralelizacja poszczególnych poziomów piaskowcowych i łupkowych jest bardzo trudna ze względu na występowanie różnej ich ilości i miąższości w poszczególnych fałdach synklinorium, niekiedy z zupełnym zanikiem serii piaskowcowych. Na przykład w rejonie omawianej antykliny Iwonicza Zdroju (jedna ze stref bardzo dobrego wykształcenia tych serii) kompleks ten o łącznej miąższości ok. 500 m dzieli się na 4 pakiety piaskowców i 4 łupków (Wdowiarz, 1950; Ślęczka, 1977; Kulikowska & Pilich, 1978; Wdowiarz, 1985; Wdowiarz i in., 1991). Ponad piaskowcami ciężkowickimi i łupkami pstryimi znajdują się warstwy hieroglifykowe i łupki globigerynowe.

Utworki oligocenu są wykształcone w postaci łupków menilitowych i warstw krośnieńskich — piaskowcowo-łupkowych, najbardziej znanych i zajmujących największe przestrzenie na obszarze centralnego synklinorium i kończących tutaj sedymentację fliszu. Poglądowy przekrój geologiczny przez omawiany rejon prezentuje ryc. 2.

Z hydrogeologicznego punktu widzenia piaskowcowo-łupkowy flisz zalicza się do utworów słabo przepuszczalnych, o tym lepszych właściwościach gromadzenia i przewodzenia wody, im większy jest udział piaskowców. Liczne badania laboratoryjne utworów fliszowych wykazały, że porowatość intergranularna jest tu niewielka (przeważnie ilaste spoiwo piaskowców i zlepieńców) dochodząc do kilku, sporadycznie kilkunastu procent (Krzywina & Sokołowski, 1977; Chowaniec, 1991). Stopień ich zawodnienia jest więc uwarunkowany ilością i charakterem szczelin, często również wypełnionych pęczniącym materiałem ilastym (Krzywina & Sokołowski, 1977). Słodkie wody podziemne nie występują w typowych stratygraficznych poziomach wodonośnych ale związane są z przypowierzchniową strefą fliszu mocno zwietrzałą i spękaną, składającą się z odmiennych litologicznie skał różnego wieku (Chowaniec, 1991). Taka zawodniona strefa tworzy nieciągły i zmienny pod względem hydrogeologicznym swoisty poziom wodonośny. Stwierdzona doświadczalnie miąższość strefy zawodnienia w warstwach krośnieńskich centralnego synklinorium karpackiego wynosi ok. 40 m przy współczynniku filtracji

w przedziale głęb. 20–40 m, rzędu $2,4 \times 10^{-7}$ m/s. Średnie współczynniki filtracji dla utworów fliszowych zawierają się w granicach $n \times 10^{-5}$ – $n \times 10^{-6}$ m/s, osiągając niekiedy wartości $n \times 10^{-7}$ – $n \times 10^{-8}$ m/s, a rzadko $n \times 10^{-4}$ m/s (Poprawa, 1970; Chowaniec, 1991). Wody podziemne są zasilane głównie przez bezpośrednią infiltrację opadów atmosferycznych.

Współwystępowanie wód zwykłych i zmineralizowanych jest związane przede wszystkim z dużymi strefami dyslokacyjnymi, a także z wychodniami warstw fliszowych o większym współczynniku filtracji (większej porowatości) jak piaskowce czy zlepieńce. Dla występowania wód zmineralizowanych (a także i ropy naftowej) w utworach fliszowych duże znaczenie mają ich własności kolektorskie — czyli porowatość. Największe porowatości stwierdzono w piaskowcach ciężkowickich. Wynosiły one średnio od 7,8% do ponad 18,0% i zwiększały się od SE do NW. Przekłada się to na wydajność eksploatowanych solanek, które w okolicy Iwonicza dochodzą do kilkunastu m^3/h przy depresji nie przekraczającej z reguły 25 m. Dość dobre właściwości kolektorskie mają też piaskowce czarnorzeckie o średniej porowatości od 4,5% do 16,8% i współczynniku filtracji rzędu 10^{-3} – 10^{-5} m/s (Poprawa, 1970). Wiele otworów naftowych nawierca w tych piaskowcach dość znaczne ilości solanek. Słabe właściwości kolektorskie mają warstwy krośnieńskie o średniej porowatości 5–7% a tylko lokalnie dochodzącej nawet do 15% w okolicach Rymanowa.

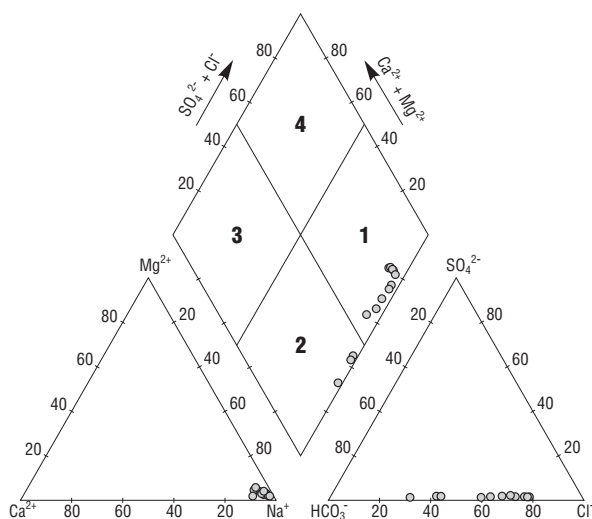
Występowanie i chemizm wód zmineralizowanych

Z przeanalizowanych przez autora materiałów publikowanych (Świdziński, 1954; Dowgiałło i in., 1974; Wdowiarz, 1974; Jarocka, 1975; Krzywina, Sokołowski, 1977; Pilich & Kulikowska, 1978; Wdowiarz i in., 1991; Paczyński & Płochniewski, 1996) i archiwalnych (Poprawa, 1970; Kulikowska & Pilich, 1978; archiwum „Balneoprojektu”; archiwum Krośnieńskiego Zakładu Górnictwa Naftowego i Gazownictwa; archiwum Państwowego Instytutu

Geologicznego), wynika, iż stosunkowo dobrze rozpoznane jest występowanie oraz skład chemiczny wód zmineralizowanych w najważniejszych (działających na potrzeby uzdrowisk) ujęciach antykliny iwonickiej. Bardzo mało uwagi poświęcano jednak aspektom związanym z czasoprzestrzenną zmiennością składu chemicznego co jest tematem niniejszego artykułu.

Obecnie uzdrowisko Iwonicz Zdrój dysponuje trzynastoma ujęciami (odwierty i źródła) wód zmineralizowanych, a uzdrowisko Rymanów Zdrój — pięcioma. Ujęcia te są zlokalizowane w obrębie obszarów górniczych ustanowionych prawnie dla każdego z uzdrowisk. Dane z ujęć co do których dysponowano długoletnimi obserwacjami chemizmu wód zostały zestawione w tabeli 1.

Wody zmineralizowane występują we wszystkich poziomach piaskowców ciężkowickich oraz w piaskowcu czarnorzeckim (nie wzięto pod uwagę odwiertu ujmującego wody z tego piaskowca z powodu braku długoletnich obserwacji chemizmu wód). Dla potrzeb uzdrowiskowych wody zmineralizowane najczęściej są eksploatowane z II piaskowca ciężkowickiego. W wielu miejscach antykliny iwonickiej w pierwszym piaskowcu ciężkowickim spotyka się wody słabo zmineralizowane, a nawet słodkie (Krzywina & Sokołowski, 1977). Na przykład w odwiercie Rymanów Zdrój 6 ujmującym wody z I i II piaskowca ciężkowickiego średnia ich mineralizacja wynosi tylko 3328 mg/dm³. Trzeci i czwarty poziom piaskowca ciężkowickiego oraz piaskowiec czarnorzecki są uważane za główny kolektor złóż ropy naftowej na tym obszarze. W miarę wyczerpywania się złóż ropy naftowej część odwiertów była przejmowana na potrzeby uzdrowisk co określa ich lokalizację w szczególnych warunkach geologicznych (właściwych dla odwiertów naftowych a niekoniernie hydrogeologicznych). Większość odwiertów



Ryc. 3. Diagram Pipera przedstawiający zbiorcze zestawienie uśrednionego wieloletniego składu chemicznego wód zmineralizowanych antykliny iwonickiej na tle różnych rodzajów wód (klasyfikacja za Hounslowem, 1995). 1 — wody słone, 2 — wody wodorowęglanowo-alkaliczne, 3 — wody o twardości przejściowej, 4 — wody o twardości trwałej; wartości poszczególnych jonów w % mval/dm³

Fig. 3. Piper diagram presenting compilation of many years' averaged chemical composition of the Iwonicz anticline mineralized groundwaters versus different water types (classification after Hounslow, 1995). 1 — saline waters, 2 — alkaline-carbonate waters, 3 — waters of temporary hardness, 4 — waters of permanent hardness; values of individual ions in % meq/dm³

znajdujących się obecnie w dyspozycji uzdrowisk są to odwierty ponafkowe. Nieliczne tylko jak: Rymanów Zdrój (5 odwiertów) czy Iwonicz Zdrój (2 odwierty) zostały wykonane wyłącznie w celu eksploatacji wód leczniczych.

Na podstawie skróconego zapisu chemizmu analizowanych wód (tab. 1) widać, że możemy wyróżnić dwa ich typy hydrogeochemiczne:

1) wody chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowe, bromkowe, jodkowe — eksploatowane w większości rozpatrywanych ujęć,

2) wody wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowe, bromkowe, jodkowe — eksploatowane z III i IV piaskowca ciężkowickiego w odwiertach Rymanów 2 i Rymanów 5 oraz z III piaskowca ciężkowickiego w odwiercie Klimkówka 27.

Mineralizacja tych wód waha się w szerokich granicach od ok. 3300 mg/dm³ do ok. 19 000 mg/dm³. Należą więc one do wód słabo-, średnio- i silnie zmineralizowanych.

Wody te charakteryzują się również zawartością gazowego CO₂, która jest zmienna i waha się średnio w granicach od 0,2 do 1,0 g/dm³. Największe ilości CO₂ zawierają wody źródeł rymanowskich (ok. 1 g/dm³) i tylko one mogą być zaliczane do szczaw; pozostałe to tzw. wody kwasowęglowe (Dowgiało, 1969).

Zbiorcze zestawienie uśrednionego składu chemicznego analizowanych wód zmineralizowanych na diagramie Pipera przedstawia ryc. 3. Wynika z niego, że skład chemiczny wód tylko z 3 ujęć: Rymanów 2 i 5 oraz Klimkówka 27, odbiega od składu typowego — chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowego — co widać wyraźnie na anionowej części diagramu Pipera i oczywiście na zbiorczym równoległoboku. Większość wód należy, według Hounslowa (1995), do wód słonych, a więc takich, w których składzie przeważa anion chlorkowy i kation sodowy (tutaj dominuje bezwzględnie wśród kationów). Wody eksploatowane z horyzontów III i IV piaskowca ciężkowickiego można zaliczyć do wód, o których właściwościach chemicznych decydują aniony słabych kwasów (tutaj HCO₃⁻) i kationy litowców (głównie Na⁺ + K⁺) oraz berylowców (Ca²⁺ + Mg²⁺).

W obu typach wód zwraca uwagę znikoma zawartość siarczanów co świadczy o redukcyjnym środowisku i jest typowe dla wód współwystępujących z ropą naftową.

Przestrzenna zmienność chemizmu wód zmineralizowanych antykliny iwonickiej w rozpatrywanych ujęciach zobrażona diagramami Stiffa jest przedstawiona na ryc. 4.

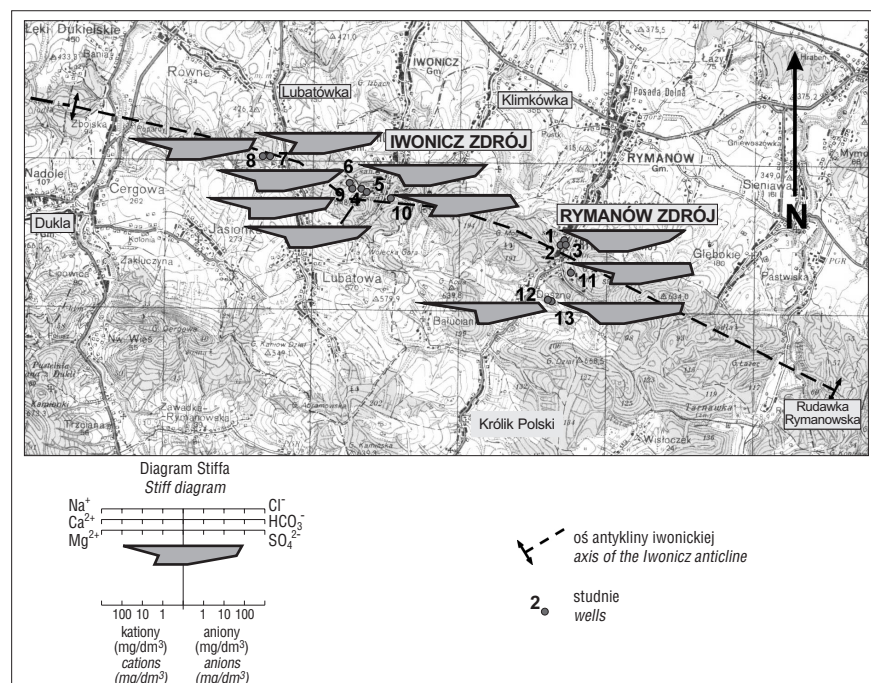
Zasadniczo więc w kierunku wschodnim wzrasta udział wód wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowych, zmniejsza się w nich zawartość jonów chlorkowych i maleje mineralizacja. Na ile takie obserwowane zmiany chemizmu rozpatrywanych wód są wynikiem ich naturalnego przestrzennego (poziomego) zróżnicowania nie jest do końca jasne. Jak można bowiem łatwo zauważyć rozpatrywane ujęcia w części wschodniej i w części zachodniej ujmują różne horyzonty wodonośne.

W celu określenia zmienności chemizmu eksploatowanych wód zmineralizowanych w czasie, sporządzono wykresy zmian mineralizacji, będącej pierwszym, najbardziej ogólnym wskaźnikiem wahań składu chemicznego (ryc. 5). Poszczególne wykresy pokazują zmiany mineralizacji wód ujmowanych z kolejnych serii piaskowców ciężkowickich. Jak można zauważyć, w wielu odwiertach poziomy wód zmineralizowanych nie zostały od siebie odizolowane i mamy do czynienia z eksploatacją połączo-

nych horyzontów wodonośnych. Tak jest w przypadku odwiertów Rymanów 2, 5 i 6, Lubatówka 12 i innych tu nie rozpatrywanych. Dla celów balneologicznych wydaje się to nie mieć większego znaczenia. Dla celów jednak hydrogeochemicznych jest to kolosalny problem, gdyż znacznie utrudnia badania nad takimi zagadnieniami jak: charakterystyka chemizmu wód zmineralizowanych poszczególnych serii piaskowcowych, geneza wód w obrębie całej antykliny iwonickiej, charakterystyka procesów fizyczno-chemicznych wpływających na ewolucję składu chemicznego w czasie itp. W rezultacie więc w wielu ujęciach takich wód mamy do czynienia już na samym początku z „wtórną” mieszaniną, a nie z roztworem pierwotnym charakterystycznym dla danej warstwy.

Analizując poszczególne wykresy na ryc. 5, można stwierdzić, że ogólna mineralizacja eksploatowanych na obszarze antykliny iwonickiej wód zmineralizowanych wykazuje dość znaczną zmienność w czasie. Suma rozpuszczonych składników stałych w większości ujęć wykazuje lekką tendencję spadkową. W celu stwierdzenia wyraźnego spadku mineralizacji ujmowanych wód w czasie, przedstawione tutaj kilkunasto- i kilkudziesięcioletnie serie obserwacyjne wydają się być w niektórych przypadkach zbyt krótkie. Wpływ na to ma ogólna budowa geologiczna tego obszaru i warunki hydrogeologiczne np.:

- głębokość występowania poziomów wód zmineralizowanych,
- głębokość strefy aktywnej wymiany wód słodkich,
- wielkość i czas infiltracji wód słodkich w głąb ziemi,
- rodzaj utworów powierzchniowych,
- obecność i przebieg stref dyslokacyjnych.



Ryc. 4. Przestrzenna zmienność chemizmu wód zmineralizowanych antykliny iwonickiej zobrazowana za pomocą diagramów Stiffa. 1, 2, 3 — źródła: Klaudia, Celestyna, Tytus; odwierty: 4 — Elin 7; 5 — Emma; 6 — Zofia 6; 7 — Lubatówka 14; 8 — Lubatówka 12; 9 — Iwonicz 2; 10 — Klimkówka 27; 11 — Rymanów 2; 12 — Rymanów 5; 13 — Rymanów 6

Fig. 4. Spatial changes in chemical composition for Iwonica anticline mineralized groundwaters depicted by Stiff diagrams. 1, 2, 3 — springs: Klaudia, Celestyna, Tytus; wells: 4 — Elin 7; 5 — Emma; 6 — Zofia 6; 7 — Lubatówka 14; 8 — Lubatówka 12; 9 — Iwonicz 2; 10 — Klimkówka 27; 11 — Rymanów 2; 12 — Rymanów 5; 13 — Rymanów 6

Eksploatowane horyzonty wód zmineralizowanych występują często na głębokościach od powyżej 100 do kilkuset metrów i są mniej lub bardziej izolowane od powierzchni. Wpływa to korzystnie na stabilność mineralizacji i składu chemicznego w czasie, co widać na przykładzie odwiertów ujmujących II piaskowiec ciężkowicki: Elin 7, Emma, Zofia 6, Lubatówka 14. W obszarach usytuowania tych odwiertów II piaskowiec ciężkowicki jest raczej dobrze izolowany od powierzchni. Mineralizacja wzrasta wraz z głębokością (najpłycej ujęty II piaskowiec ciężkowicki jest w odwiertach Emma i Elin 7, najgłębiej — w odwiercie Lubatówka 14) i wykazuje coraz mniejsze wahania. Natomiast ogólna tendencja spadku mineralizacji w czasie jest zachowana.

Zasada, polegająca na tym, że im głębiej znajduje się eksploatowany horyzont wodonośny tym wahania mineralizacji są mniejsze, a skład chemiczny jest bardziej stabilny nie znajduje potwierdzenia w niektórych odwiertach jak Lubatówka 12, czy Iwonicz 2. Odwierty te eksploatują wody zmineralizowane z głęb. rzędu 350–900 m, a mimo to wahania mineralizacji w czasie są duże (od ok. 8000 mg/l do 12600 mg/l w przypadku odw. Iwonicz 2; od ok. 18600 mg/l do 19900 mg/l w przypadku odw. Lubatówka 12).

Określenie czynników powodujących wahania mineralizacji na dużych głębokościach jest trudne i wymaga szczegółowej analizy ujmowanych poziomów wodonośnych. Zawsze jednak wpływ na taką sytuację ma zarówno budowa geologiczna, jak i całokształt warunków hydrogeologicznych. Odwiert Lubatówka 12 i Lubatówka 14 są zlokalizowane niedaleko siebie i budowa geologiczna jest tu niemal identyczna. Na podstawie badań geofizycznych i geologicznych stwierdzono jednak podłużną dyslokację między tymi odwiertami (Wdowiarz, 1974). Eksploatują one różne bloki tego samego fałdu, wody dopływają do odwiertów z innych obszarów, warunki hydrogeologiczne są więc różne — bardziej niestabilne w przypadku odwiertu Lubatówka 12 (ryc. 5C, D). Na większe wahania mineralizacji w tym odwiercie dodatkowo może wpływać eksploatacja połączonych horyzontów wodonośnych (II i III piaskowca ciężkowickiego), i związane z nią wahania udziału wód z poszczególnych horyzontów w ogólnej eksploatowanej objętości.

Zróżnicowana sytuacja występuje również w odwiertach Rymanów 2, 5 i 6. Wszystkie te odwierty ujmują połączone horyzonty wód zmineralizowanych w piaskowcu ciężkowickim: III i IV (Rymanów 2 i 5), oraz I i II (Rymanów 6). Duża stabilność mineralizacji w czasie jest widoczna tylko w odwiercie Rymanów 5. Odwiert ten eksploatuje wody zmineralizowane z samowypływu co mogłoby w pewnym sensie uzasadniać taką stabilność. Autor nie dysponuje danymi, który dokładnie poziom piaskowca zawiera wody pod ciśnieniem. Położony jednak niedaleko odwiert Rymanów 2 eksploatuje te same horyzonty (rury perforowane są

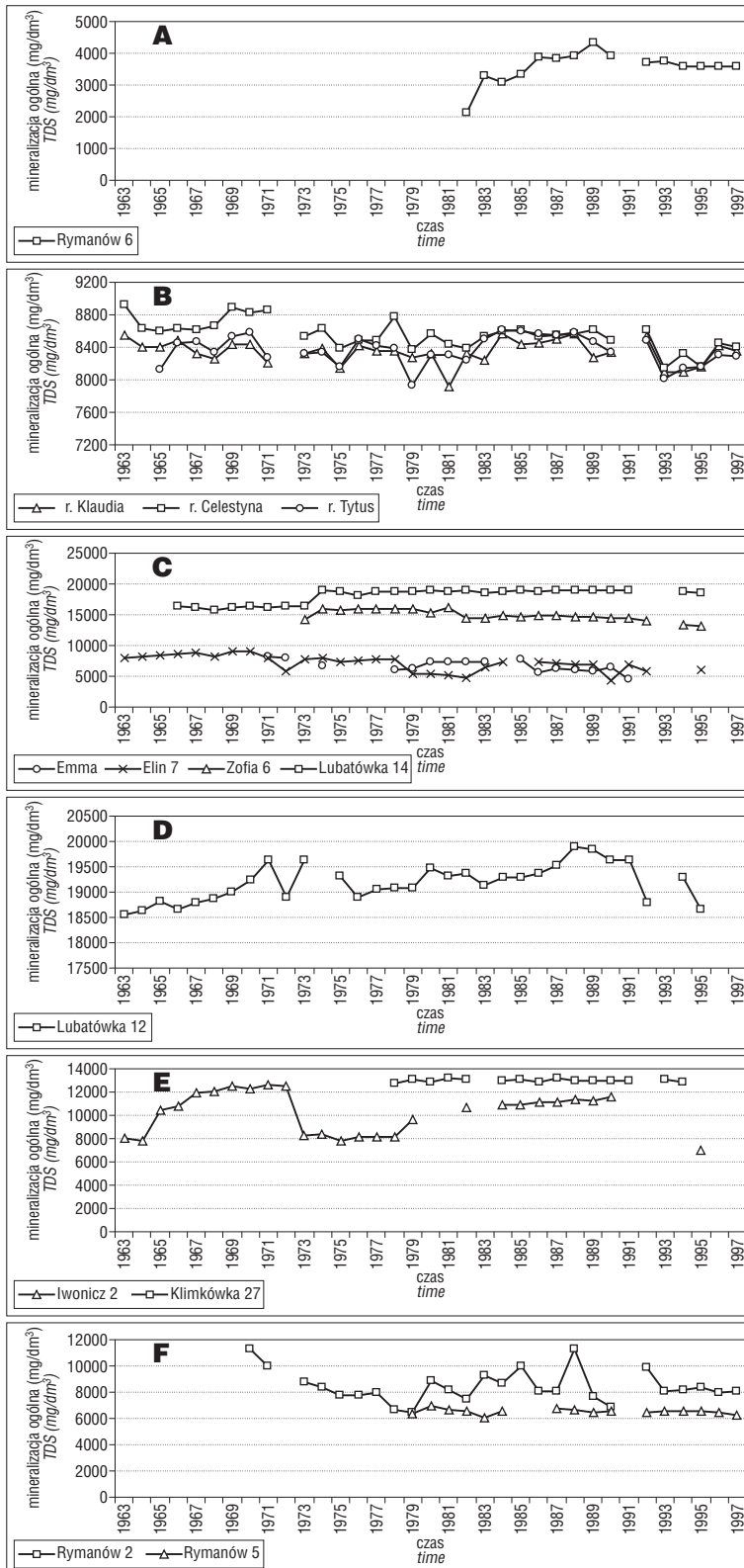
do większej głębokości — co uwidacznia też wyższa średnia mineralizacja), ale już przy wydatku eksploatacyjnym 0,9 m³/h depresja dochodzi do ok. 80 m. Prawdopodobnie porowatość efektywna utworów i ich przepuszczalność w tym miejscu jest mniejsza niż w przypadku odwiertu Rymanów 5. Zjawisk takich nie można jednak tłumaczyć wyłącznie dużym zróżnicowaniem współczynników filtracji na niewielkiej przestrzeni. Podobne warunki eksploatacji mamy bowiem w przypadku odwiertu Klimkówka 27, który eksploatuje III piaskowiec ciężkowicki na zbliżonej

głębokości z wydatkiem eksploatacyjnym 0,54 m³/h przy depresji ok. 138 m. W tym odwiercie jednak obserwuje się zarówno wyższą mineralizację jak i dużą jej stabilność w czasie. Na większe wahania mineralizacji w odwiercie Rymanów 2 dodatkowo wpływa eksploatacja połączonych horyzontów wodonośnych (podobnie jak w odwiercie Lubatówka 12) oraz najprawdopodobniej dość zróżnicowany wpływ wód infiltracyjnych. Warto również zauważyć fakt, iż duże depresje przy niewielkim wydatku charakteryzują odwierty, w których dominuje najprawdopodobniej porowy

dopływ wód podziemnych, czyli nie znajdują się one pod bezpośrednim wpływem reżimu hydrogeologicznego kształtowanego przez większe szczeliny czy uskoki. O wyższej i bardziej stabilnej mineralizacji w czasie zdecydowałyby wówczas stały, niewielki dopływ wody z dobrze izolowanej od powierzchni warstwy.

Poza odwiertem Rymanów 5 wody z samowypływu (pod ciśnieniem) eksploatuje odwiert Rymanów 6. Wody te pozostają jednak pod bardzo dużym wpływem infiltracyjnych wód słodkich (w okolicach Rymanowa Zdroju występują wychodne I i II poziomu piaskowca ciężkowickiego), co jest widoczne w niskiej mineralizacji. Pod dużym wpływem wód infiltracyjnych wydaje się też pozostawać zmienna i malejąca wyraźnie mineralizacja źródeł w Rymanowie Zdroju.

Wahania mineralizacji w czasie mogą być również spowodowane zmianami wielkości eksploatacji. Analizowane przez autora dane archiwalne nie wskazywały jednak na obecność nagłych zmian w ilości eksploatowanych wód zmineralizowanych z poszczególnych odwier-



Ryc. 5. Wykresy zmian mineralizacji w czasie wód zmineralizowanych antykliny iwoniczkiej (analizy archiwalne z laboratorium „Balneoprojekt”). A — odwiert ujmujący łącznie I i II piaskowiec ciężkowicki, B — źródła ujmujące II piaskowiec ciężkowicki, C — odwierty ujmujące II piaskowiec ciężkowicki, D — odwiert ujmujący łącznie II i III piaskowiec ciężkowicki, E — odwierty ujmujące III piaskowiec ciężkowicki, F — odwiert ujmujący łącznie III i IV piaskowiec ciężkowicki. Nieciągłości na wykresach są wynikiem braku analizy chemicznej z danego okresu

Fig. 5. Plots showing temporal variations in total dissolved solids (TDS) for Iwonicz anticline mineralized groundwaters (archival chemical analyses of the “Balneoprojekt” laboratory). A — well withdrawing both I and II horizon of the Ciężkowice sandstone, B — springs withdrawing II horizon of the Ciężkowice sandstone, C — wells withdrawing II horizon of the Ciężkowice sandstone, D — wells withdrawing both II and III horizon of the Ciężkowice sandstone, E — wells withdrawing III horizon of the Ciężkowice sandstone, F — wells withdrawing both III and IV horizon of the Ciężkowice sandstone. A lack of chemical records in a given year caused visible discontinuities on some plots

Tab. 1. Średni wieloletni skład chemiczny wód zmineralizowanych z wybranych ujęć na obszarze antykliny Iwonicza Zdroju
 Tab. 1. A average multi-year chemical composition of mineralized waters from selected intakes in the Iwonicz Zdrój anticline area

Ujęcie		Średni wieloletni skład chemiczny [mval/dm ³]										M		Skrócony zapis chemizmu wody
Nazwa lata obserwacji	Poziom	H [m]	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	I ⁻	Maks. [mg/dm ³]	Min. [mg/dm ³]	
odw. Rymanów 6 1982–1990, 1992–1997	I i II piaskowiec ciężkowicki	168–238	45,15	0,39	4,02	0,93	30,62	0,02	20,41	0,05	0,01	4338,0 2111,0		Br ^{3,7} I ^{1,4} M ^{3,3} $\frac{Cl^{60} HCO_3^{40}}{Na^{88}}$ G ^{0,2}
odw. Emma 1970–1972, 1974, 1978–1983, 1985–1990, 1994	II piaskowiec ciężkowicki	113–260	100,83	0,49	3,42	1,65	75,93	0,19	29,87	0,14	0,02	8212,0 4452,0		Br ^{11,2} I ^{3,0} M ^{6,7} $\frac{Cl^{72} HCO_3^{28}}{Na^{94}}$ G ^{0,2}
odw. Elin 7 1963–1984, 1986–1992, 1995	II piaskowiec ciężkowicki	107–230	121,21	0,51	2,82	1,41	78,16	0,15	28,61	0,11	0,02	9024,0 4392,0		Br ^{9,0} I ^{3,1} M ^{7,1} $\frac{Cl^{75} HCO_3^{25}}{Na^{96}}$ G ^{0,2}
odw. Zofia 6 1973–1992, 1994–1995	II piaskowiec ciężkowicki	283–325	219,86	0,88	4,46	3,27	181,64	0,09	47,94	0,29	0,05	16093,0 13115,0		Br ^{23,4} I ^{6,2} M ^{14,0} $\frac{Cl^{79} HCO_3^{21}}{Na^{96}}$ G ^{0,3}
odw. Lubatówka 14 1966–1991, 1994–1995	II piaskowiec ciężkowicki	775–782 790–797	260,54	0,79	2,54	4,52	185,65	0,25	83,39	0,36	0,08	19073,0 15808,0		Br ^{28,7} I ^{10,1} M ^{18,1} $\frac{Cl^{79} HCO_3^{21}}{Na^{96}}$ G ^{0,3}
źródło Tytus 1965–1971, 1973–1990, 1992–1997	II piaskowiec ciężkowicki	–	116,02	1,15	8,05	2,19	102,72	0,22	26,16	0,18	0,03	8608,0 7925,0		Br ^{14,5} I ^{3,6} M ^{8,4} $\frac{Cl^{80} HCO_3^{20}}{Na^{90}}$ G ^{1,0}
źródło Klaudia 1963–1971, 1973–1990, 1992–1997	II piaskowiec ciężkowicki	–	115,98	1,14	8,12	2,27	102,78	0,20	25,98	0,21	0,03	8566,0 7913,0		Br ^{16,2} I ^{3,6} M ^{8,1} $\frac{Cl^{80} HCO_3^{20}}{Na^{91}}$ G ^{1,0}
źr. Celestyna 1963–1971, 1973–1990, 1992–1997	II piaskowiec ciężkowicki	–	119,23	1,15	7,86	2,31	105,30	0,26	26,65	0,21	0,04	8925,0 8136,0		Br ^{15,6} I ^{4,9} M ^{8,6} $\frac{Cl^{79} HCO_3^{21}}{Na^{91}}$ G ^{0,9}
odw. Lubatówka 12 1963–1973, 1975–1992, 1994–1995	II i III piaskowiec ciężkowicki	815–840 891–958	284,05	0,90	3,61	6,35	227,88	0,17	66,42	0,38	0,08	19900,0 18645,0		Br ^{32,2} I ^{9,7} M ^{19,1} $\frac{Cl^{77} HCO_3^{23}}{Na^{96}}$ G ^{0,3}
odw. Iwonicz 2 1963–1979, 1982, 1984–1990, 1995	III piaskowiec ciężkowicki	338–394	141,48	0,58	3,30	3,25	94,64	0,18	54,90	0,15	0,03	12616,0 6951,0		Br ^{10,9} I ^{4,4} M ^{10,2} $\frac{Cl^{63} HCO_3^{36}}{Na^{98}}$ G ^{0,4}
odw. Klimkówka 27 1979–1983, 1985–1992, 1994–1995	III piaskowiec ciężkowicki	418–476	169,98	0,5	1,41	2,88	73,90	0,04	101,62	0,14	0,03	13185,0 12752,0		Br ^{11,5} I ^{4,5} M ^{12,9} $\frac{HCO_3^{58} Cl^{42}}{Na^{97}}$ G ^{0,2}
odw. Rymanów 5 1977, 1979–1985, 1987–1990, 1992–1997	III i IV piaskowiec ciężkowicki	463–554	83,28	0,41	0,52	0,41	26,91	0,02	56,82	0,04	0,01	7005,0 6088,0		Br ^{3,3} I ^{1,2} M ^{6,5} $\frac{HCO_3^{58} Cl^{42}}{Na^{98}}$ G ^{0,2}
odw. Rymanów 2 1970–1971, 1973–1990, 1992–1997	III i IV piaskowiec ciężkowicki	403–501 478–588	110,04	0,5	1,32	1,86	51,08	0,21	63,35	0,08	0,02	11303,0 6441,0		Br ^{7,1} I ^{2,0} M ^{8,5} $\frac{HCO_3^{53} Cl^{47}}{Na^{96}}$ G ^{0,2}

H — głębokość ujęcia wody, M — mineralizacja ogólna; w skróconym zapisie chemizmu wody podano wartości średnie z poszczególnych wieloletni: jony specyficzne są podane w mg/dm³, jony główne w %mval, mineralizacja ogólna (M) i gazy (G) — w g/dm³

tów czy źródeł. Ujęcia z reguły były eksploatowane ze stałym wydatkiem (Q_e).

Zaprezentowane powyżej wahania mineralizacji w odwiertach i źródłach antykliny iwoniczkiej wiążą się przede wszystkim z wahaniami zawartości jonów dominujących, a więc odpowiedzialnych za wysoką mineralizację. W obu rodzajach wód zmineralizowanych są to jony Na⁺, Cl⁻ i HCO₃⁻, przy czym aniony wodorowęglanowe wykazują największą spośród nich stabilność. Wahania zawartości głównych jonów przekładają się bezpośrednio na zmienność mineralizacji. Zmienność ich zawartości, jeżeli jest znaczna, może prowadzić nawet do zmiany typu hydrogeochemicznego wody czego przykład mamy w odwiercie Rymanów 2 (ryc. 6).

Duża amplituda zmian zawartości anionu Cl⁻ przy względnie stałej zawartości HCO₃⁻ prowadzi do tego, że zawartość Cl⁻ przewyższa w pewnych okresach zawartość HCO₃⁻. Typ wody HCO₃-Cl ulega zmianie na Cl-HCO₃.

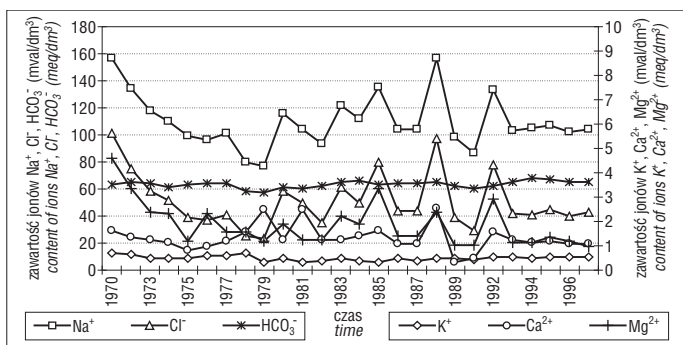
W większości ujęć wahania zawartości dominujących jonów nie są aż tak drastyczne aby prowadzić do zmian typu hydrogeochemicznego wód. Faktem jest jednak, że wahania te są większe w ujęciach eksploatujących wody z połączonych horyzontów.

Zmienność wraz z głębokością zawartości głównych i specyficznych jonów wód zmineralizowanych przedstawia ryc. 7.

Ze względu na skomplikowaną budowę geologiczną, występowanie dużej liczby uskóków oraz podrzędnych fałdów, a nieraz niemal pionowego ustawienia warstw, bardzo trudno jest wiarygodnie określić zmienność składu jonowego występujących tu wód wraz z głębokością. Dodatkowo sprawę komplikuje niewielka ilość ujęć wód zmineralizowanych, eksploatowanie połączonych hory-

zontów oraz antropogeniczne zmiany warunków hydrogeologicznych dokonane tu przez przemysł naftowy — rozwiercenie horyzontów wód zmineralizowanych, otwarcie ich na bezpośredni wpływ warunków atmosferycznych, wymieszanie wód w poszczególnych horyzontach w wyniku braku dbałości o ich izolację itp. Dlatego wykresy przedstawione na ryc. 7 należy traktować tylko i wyłącznie orientacyjnie. Na ich podstawie można przypuszczać, że zawartość głównych jonów wzrasta wraz z głębokością. Sytuację tą zaburzają jednak wody III i IV piaskowca ciężkowickiego (odwierty Rymanów 2 i 5) o wyraźnie mniejszych zawartościach wszystkich jonów na większej głębokości (ok. 500 m). Wody te należą do typu HCO₃-Cl-Na i mają też niższą od pozostałych wód mineralizację. Nasuwa się więc wniosek, iż wody te muszą (i miały w przeszłości) pozostawać pod wpływem wód infiltracyjnych. W miarę ustabilizowana (w danej serii obserwacyjnej) na niskim poziomie mineralizacja wody w odwiercie Rymanów 5 wskazuje, iż czynnik „atmosferyczny” działa od dawna, woda jest równomiernie rozcieńczona i nie ma dużych wahań mineralizacji, które przypuszczalnie mogłyby się pojawić przy zwiększeniu poboru tych wód.

Występowanie wód zmineralizowanych pod ciśnieniem w odwiercie Rymanów 5 (i znacznie płytszym, występującym w bliskim sąsiedztwie, odwiercie Rymanów 6) można interpretować jako jeszcze jeden dowód przemawiający za znacznym wpływem zwykłych wód infiltracyjnych. Infiltrując na wychodniach warstw wodonośnych, grawitacyjnie przedostają się w głąb (zapewne w strefach uskóków i związanego z nimi zeszczerlinowacenia), mieszają się z występującymi tam wodami zmineralizowanymi



Ryc. 6. Krótkotrwałe zmiany typu hydrogeochemicznego wody zmineralizowanej w skutek dużych wahań zawartości głównych jonów, odwiert Rymanów 2

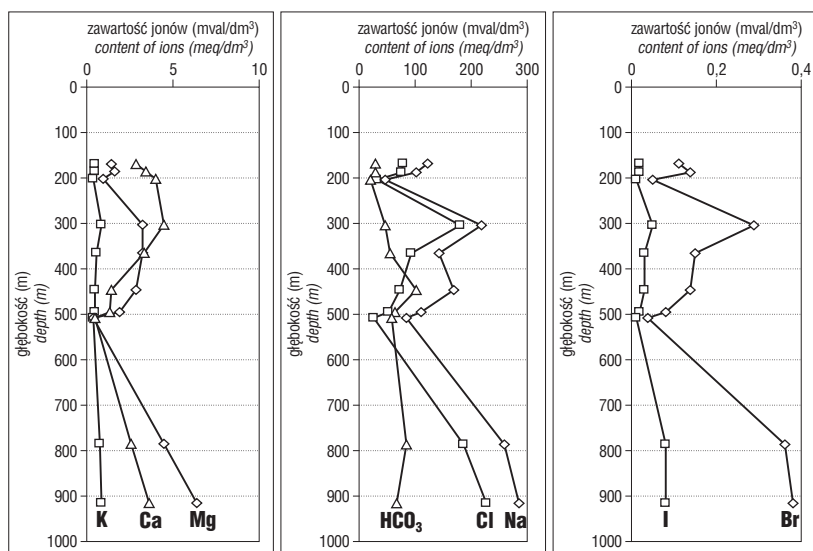
Fig. 6. Short-term changes in hydrogeochemical type of mineralized groundwater resulted from distinct variations in the content of major ions, well Rymanów 2

mi, obniżają ich mineralizację i powodują ogólny wzrost ciśnienia hydrostatycznego w warstwie (Dowgiałło, 1971).

W powyższych rozważaniach w ogóle nie zostały uwzględnione siarczany, gdyż ich ilość jest znikoma we wszystkich poziomach piaskowców co jest typowe dla redukcyjnego środowiska wód towarzyszących złożom ropy naftowej. O współwystępowaniu z ropą naftową świadczą też wzbogacenia wód w brom i jod (Collins, 1975; Kudelski, 1976; Posochow, 1985; Hounslow, 1995).

W skomplikowanych warunkach geologicznych i hydrogeologicznych z jakimi mamy do czynienia na obszarze antykliny iwoniczkiej duże znaczenie dla zmienności chemizmu ma nie tylko głębokość eksploatowanego horyzontu, ale również jego sytuacja geologiczna, a więc zależność od tego czy:

- horyzont wodonośny znajduje się w grzbietowej, skrzydłowej czy synklinalnej części fałdu,
- eksploatowany horyzont znajduje się w strefie przyuskokowej (dotyczy szczególnie otworów ponaftowych, co jest związane z poszukiwaniem pułapek ropy naftowej) czy też nie.



Ryc. 7. Głębokościowa zmienność zawartości głównych i specyficznych składników wód zmineralizowanych antykliny iwoniczkiej

Fig. 7. Depth variability in the content of main and specific components for Iwonicz anticline mineralized groundwaters

Jedynym racjonalnym wyjściem z takiej sytuacji (gdzie mamy bardzo dużo niewiadomych i teoretycznie wszelkie możliwe czynniki przestrzenne wpływające na zmienność czy „strefowość” składu chemicznego należy brać pod uwagę), wydaje się być z jednej strony badanie tych wód jako jednej, spójnej całości, o tym samym pochodzeniu, z drugiej zaś zwracanie szczególnej uwagi na stosunki jonowe i zawartości składników specyficznych. Zarówno stosunki jonowe, jak i zawartości składników specyficznych są od dawna uznane w literaturze za bardzo ważny element w badaniu i analizowaniu mieszanin różnego rodzaju wód o różnej genezie (Dowgiałło, 1971; Drever, 1982; Hounslow, 1995; Appelo & Postma, 1996). Jednakże zagadnienia pochodzenia, ewolucji składu chemicznego wód i ich mieszanie są bardzo złożone i nie sposób nawiązać do nich w niniejszym artykule. W przypadku antykliny iwoniczkiej, jak i innych struktur centralnego synklinorium karpackiego kwestie te są zarazem mało zbadane i do końca nie wyjaśnione. Będą one głównym przedmiotem szczegółowych badań prowadzonych w Samodzielnej Pracowni Hydrogeologii Instytutu Nauk Geologicznych PAN w ciągu najbliższych lat.

Wnioski

Wody zmineralizowane antykliny iwoniczkiej występują we wszystkich czterech poziomach piaskowca ciężkowickiego oraz w piaskowcu czarnorzeckim. Wody te są związane ze złożami ropy naftowej, której głównym kolektorem jest II, III i IV poziom piaskowca ciężkowickiego oraz piaskowiec czarnorzecki.

Na podstawie danych archiwalnych, dotyczących wieloletnich obserwacji chemizmu wód zmineralizowanych antykliny iwoniczkiej, stwierdzono występowanie ich w postaci dwóch typów hydrogeochemicznych:

- chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowy,
- wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowy.

Jest to wiarygodne (oparte na wieloletnich analizach składu jonowego) potwierdzenie takiego podziału istniejącego już w literaturze. Najpowszechniej występującym typem są wody Cl-HCO₃-Na (słone — na diagramie Piper). Wody te są ujmowane przeważnie z II piaskowca ciężkowickiego, ale również z połączonych horyzontów I i II oraz II i III piaskowca ciężkowickiego. Wody typu HCO₃-Cl-Na są ujmowane z III piaskowca ciężkowickiego oraz połączonych horyzontów III i IV piaskowca ciężkowickiego.

Ogólna mineralizacja eksploatowanych na obszarze antykliny iwoniczkiej wód zmineralizowanych wykazuje dość znaczną zmienność zarówno w czasie, jak i przestrzeni. Wahania mineralizacji są bezpośrednim wynikiem zmian zawartości dominujących jonów jak: Cl⁻, Na⁺, HCO₃⁻. Tendencja do spadku mineralizacji w czasie, przy względnie niewielkich zmianach wartości stosunków jonowych, może świadczyć o zachodzących tu procesach wysładzania tych wód.

Drastyczne wahania w zawartości głównych jonów powodują zmiany typu hydrogeochemicznego wody jak ma to

miejsce w odw. Rymanów 2. Największe wahania mineralizacji i składu chemicznego z reguły występują w odwiertach eksploatujących połączone horyzonty wód zmineralizowanych, a także horyzonty słabo izolowane od siebie lub pozostające pod zróżnicowanym wpływem wód atmosferycznych.

Ze względu na skomplikowane warunki geologiczne i hydrogeologiczne oraz niewielką ilość ujęć wód zmineralizowanych przedstawiono tylko poglądowe wykresy zmian składu chemicznego wraz z głębokością. Wynika z nich, iż jest zachowana tendencja wzrostu mineralizacji wraz z głębokością, a zaburzenia tej tendencji przy braku znacznych wahań mineralizacji w czasie mogą świadczyć o trwającym od dawna wpływie wód atmosferycznych na daną strefę występowania wód zmineralizowanych.

Eksploatacja połączonych horyzontów uniemożliwia charakterystykę wód zmineralizowanych w poszczególnych warstwach piaskowców. W większości przypadków na obszarze antykliny iwoniczkiej mamy do czynienia z mieszaninami różnych wód zmineralizowanych i zwykłych. W rezultacie podstawowe metody badań hydrochemicznych muszą być poszerzone o szczegółowe analizy stosunków jonowych, krzywych mieszania, składu izotopów stabilnych itp.

Opracowanie wykonano w ramach realizacji grantu nr 6PO4D 007 18 finansowanego przez KBN.

Literatura

- APPELO C. A. J. & POSTMA D. 1996 — Geochemistry, groundwater and pollution. A. A. Balkema, Rotterdam.
- CHOWANIEC J. 1991 — Budowa geologiczna Polski. T.VII, Hydrogeologia. J. Malinowski (red.). Wyd. Geol.: 204–214.
- COLLINS A. G. 1975 — Geochemistry of oilfield waters. Developments in Petroleum Science, 1. Elsevier Scientific Publ. Comp., Amsterdam–Oxford–New York.
- DOWGIAŁŁO J., KARSKI A. & POTOCKI I. 1969 — Geologia surowców balneologicznych. Wyd. Geol.
- DOWGIAŁŁO J. 1971 — Studium genezy wód zmineralizowanych w utworach mezozoicznych Polski północnej. Biul. Geol., UW, 13: 133–218.
- DOWGIAŁŁO J., PŁOCHNIEWSKI Z. & SZPAKIEWICZ M. 1974 — Mapa wód mineralnych Polski. ZNG PAN, Warszawa.
- DREVER J. I. 1982 — The geochemistry of natural waters. Prentice-Hall, Englewood Cliffs.
- HOUNSLOW A. W. 1995 — Water quality data. Analysis and interpretation. Lewis Publishers, Boca Raton.
- JAROCKA A. (ed.) 1975 — Analizy fizyczno-chemiczne wód leczniczych, wód stołowych, borowin. Probl. Uzdrawiskowe, 107/110: 137–147, 307–319.
- KRZYWIŃA W. & SOKOŁOWSKI A. 1977 — Wody mineralne województwa króśnieńskiego. Probl. Uzdrawiskowe, 115/116: 81–95.
- KSIAŻKIEWICZ M. 1958 — Sedimentation in the Carpathian Flysch Sea. Geolog. Rundschau, 47. Stuttgart.
- KSIAŻKIEWICZ M. 1972 — Budowa geologiczna Polski. T. IV cz. 3. Karpaty. Tektonika. Wyd. Geol.
- KUDELSKI J. A. W. 1976 — Hidrogeologia, gidrogeochimia joda. Izdat. Nauka i Technika. Minsk.
- KULIKOWSKA J. & PILICH A. 1978 — Monografia antykliny Iwonicza w zakresie warunków hydrogeologicznych na przestrzeni całej struktury. Inst. Balneoklimat., Oddz. Balneotechniki, Warszawa.
- PACZYŃSKI B. & PŁOCHNIEWSKI Z. 1996 — Wody mineralne i lecznicze Polski. Państw. Inst. Geol.
- PILICH A. & KULIKOWSKA J. 1978 — Ujęcia wód mineralnych i słabozmineralizowanych w Polsce. Zbiór podstawowych danych hydrogeologicznych i technicznych. Probl. Uzdrawiskowe, 137/140: 231–269.
- POPRAWA D. 1970 — Hydrogeologia przedpola fałdów dukielskich między Oslawą a Wetliną (ze szczególnym uwzględnieniem wód zmineralizowanych). Arch. OK Państw. Inst. Geol., Kraków.
- POPRAWA D. & NEMCOK J. (eds.) 1989 — Geological atlas of the Western Outer Carpathians and their Foreland. Państw. Inst. Geol.
- POSOCHOW E. W. 1985 — Jonnyj sostaw prirodnich wod. Genezis i ewolucija. Gidrometeoizdat. Leningrad.
- SOKOŁOWSKI S. (red.) 1963 — Mapa geologiczna Karpat Polskich (bez utworów czwartorzędowych), skala 1 : 900 000. Inst. Geol.
- ŚLĄCZKA A. 1971 — Geologia jednostki dukielskiej. Pr. Inst. Geol., 63.
- ŚLĄCZKA A. 1977 — Uwagi o budowie geologicznej Ziemi Króśnieńskiej. Przew. 49 Zj. Pol. Tow. Geol., Krosno 22–25.09.1977. Warszawa: 7–32.
- ŚWIDZIŃSKI H. 1954 — Zagadnienia geologiczne wód mineralnych, w szczególności na niżu polskim i w karpatach. Zjazd naukowo-techniczny poświęcony zagadnieniom racjonalizacji gospodarki i eksploatacji złożowej wód mineralnych w Polsce, 3–4.09.1954, Krynica, SNTiTG. Stalinogród: 33–73.
- WDOWIARZ J. 1950 — Zdjęcie geologiczne fałdów Iwonicza–Klimkówki–Rymanowa. Roczn. Pol. Tow. Geol., 19: 435–445.
- WDOWIARZ S. 1955 — Zdjęcie geologiczne okolic Rymanowa — część południowa. Arch. AGH, Kraków.
- WDOWIARZ S. 1962 — Budowa geologiczna i zagadnienia surowcowe rejonu Beska, Sieniawy i Rudawki Rymanowskiej. Arch. AGH, Kraków.
- WDOWIARZ S. 1974 — Uwagi na temat stanu zasobów i eksploatacji wód mineralnych w uzdrowisku Iwonicz Zdrój. Probl. Uzdrawiskowe, 87/88: 17–22.
- WDOWIARZ S. 1985 — Niektóre zagadnienia budowy geologicznej oraz ropo- i gazonośności centralnego synklinorium Karpat w Polsce. Biul. Inst. Geol., 350: 5–53.
- WDOWIARZ S., BORYS Z., CISEK B. & FIK C. 1977 — Warunki akumulacji ropy naftowej i gazu ziemnego w rejonie króśnieńskim. Przew. 49 Zj. Pol. Tow. Geol., Krosno 22–25.09.1977. Warszawa: 64–72.
- WDOWIARZ S., ZUBRZYCKI A., FRYSZTAK-WOŁKOWSKA A. 1988 — Szczegółowa mapa geologiczna Polski w skali 1 : 50 000, ark. Rymanów. Państw. Inst. Geol.
- WDOWIARZ S., ZUBRZYCKI A. & FRYSZTAK-WOŁKOWSKA A. 1991 — Objasnienia do Szczegółowej mapy geologicznej Polski w skali 1 : 50 000, ark. Rymanów. Państw. Inst. Geol.