

Problem składu izotopowego dwutlenku węgla w wodach leczniczych Krynicy

Marek Duliński*

Zwrócono uwagę na problemy związane z ilościową interpretacją mierzonego składu izotopowego węgla w rozpuszczonych węglanach. Zaproponowano metodę określania składu izotopowego fazy gazowej w oparciu o pomiar całkowitego, rozpuszczonego w wodzie węgla, wskazując równocześnie na wiele warunków, jakie muszą być w tym celu spełnione. Najważniejsze z nich to: poprawny pobór próbki na ujęciu, pełna izolacja próbki od atmosfery od momentu poboru do chwili pomiaru spektrometrem masowym, oraz normalizacja obliczeń numerycznych do tych samych warunków hydrochemicznych dla różnych wód.

Słowa kluczowe: węgiel ^{13}C , frakcjonowanie izotopowe, woda lecznicza, wskaźnik nasycenia, równowaga chemiczna, równowaga izotopowa

Marek Duliński — **Isotope composition of carbon dioxide in therapeutical waters in Krynica Spa.** Prz. Geol., 47: 567–570.

Summary. Determination of carbon isotope composition of CO_2 forming carbonate solutions always creates serious problems due to kinetic processes influencing the measured value of $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ (TDIC — total dissolved inorganic carbon). To solve these problems it is necessary to fulfil several conditions. The most important of them are: proper sampling in the field, lack of contact with the atmosphere of a taken sample during transportation and laboratory preparation, normalization of numerical calculations to the same real conditions for different waters. The main physical and chemical parameters of analysed waters must be known.

Key words: carbon ^{13}C , isotopic fractionation, mineral water, saturation index, chemical equilibrium, isotope equilibrium

Pomiary składu izotopowego rozpuszczonych w wodach węglanów najczęściej są interpretowane w sposób jakościowy. Wynika to z faktu, że wykstrahowana w warunkach laboratoryjnych próbka CO_2 , podlegająca bezpośrednio pomiarowi spektrometrem mas, w rzeczywistości reprezentuje wszystkie obecne w chwili jej odzysku formy molekuł węglowych w roztworze. W pierwszym przybliżeniu są to: rozpuszczony dwutlenek węgla — $\text{CO}_{2\text{aq}}$, oraz jony wodorowęglanowe HCO_3^- . W przypadku istnienia równowagi chemicznej wewnątrz roztworu, jak również między roztworem a fazą gazową, proporcja między tymi molekułami jest ściśle określona poprzez temperaturę i pH wody. W warunkach statycznych, po dostatecznie długim czasie istnienia utrwalonej równowagi chemicznej ustala się w roztworze równowaga izotopowa. Dla węgla polega ona na tym, że stosunki izotopowe $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ w fazie gazowej, $\text{CO}_{2\text{aq}}$ i jonach HCO_3^- przyjmują wartości determinowane przez temperaturę. Stosunki izotopowe tlenu tzn. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ w $\text{CO}_{2\text{aq}}$ i jonach HCO_3^- są natomiast określone poprzez temperaturę i stosunek $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ w wodzie. W praktyce skład izotopowy zwykło się wyrażać nie poprzez stosunki izotopowe, lecz przy pomocy wielkości δ definiowanej jako:

$$\delta_x = \frac{R_{\text{pr}} - R_{\text{wz}}}{R_{\text{wz}}} 1000[\text{‰}] \quad [1]$$

gdzie R_{pr} oraz R_{wz} oznaczają stosunki izotopowe np. D/H , $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ odpowiednio w próbce i we wzorcu. Dla próbek wodnych międzynarodowo akceptowanym wzorcem jest V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), a dla próbek węglanowych — V-PDB.

W warunkach równowagi izotopowej obecny stan wiedzy pozwala na określenie składu izotopowego węgla i tlenu w poszczególnych molekułach węglowych, jeśli tylko jest znana temperatura układu i skład izotopowy jednego typu molekuł. W szczególnym przypadku wystarcza do tego znajomość całkowitego składu izotopowego wszyst-

kich molekuł węglowych obecnych w roztworze, oraz stężenia jednej z nich (CO_2 w fazie gazowej, $\text{CO}_{2\text{aq}}$ lub HCO_3^-), oraz pH i temperatury. W kontrolowanych warunkach laboratoryjnych nie jest trudno spełnić powyższe wymagania, natomiast roztwory formowane w środowisku naturalnym stwarzają pod tym względem ogromne trudności natury interpretacyjnej.

W warunkach naturalnych równowaga chemiczna układów węglanowych występuje niezwykle rzadko. Z reguły mamy do czynienia z nadmiarem lub niedoborem $\text{CO}_{2\text{aq}}$ względem HCO_3^- w roztworze a więc, z brakiem równowagi chemicznej. Fakt ten implikuje brak równowagi izotopowej. W rezultacie nie można danych pomiarowych interpretować w sensie składu izotopowego poszczególnych molekuł węglowych. Rozważając w aspekcie historycznym rezultaty tzw. dużych analiz chemicznych dla ujęć wód mineralnych Krynicy i Żegiestowa (Łaciak i in., 1996) można wysnuć wniosek, że żadne z nich w całym tym okresie nie reprezentowało układów równowagowych w sensie chemicznym. Część ujęć w pojedynczych latach wykazywała cechy równowagi, ale były to przypadki sporadyczne.

Zarys współczesnych poglądów dotyczących teorii roztworów węglanowych

Teoria roztworów węglanowych została znacznie rozwinięta w latach osiemdziesiątych i dotyczy układów $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O--CaCO}_3$ formowanych przy niskich wartościach ciśnienia cząstkowego CO_2 w fazie gazowej (np. przy udziale glebowego CO_2). Szczegóły można znaleźć np. w pracach Usdowskiego i in. (1979); Danduranda i in. (1982); Michaelisa i in. (1985). Tutaj zostaną omówione tylko najważniejsze (z punktu widzenia rozważań izotopowych) wypływające z niej wnioski.

Początkowo woda zostaje nasycona dwutlenkiem węgla i rozpuszcza znajdujące się na drodze jej przepływu węglany. W skrajnych przypadkach proces ten może zachodzić w warunkach układu otwartego (roztwór ma cały czas kontakt z fazą gazową), lub zamkniętego (woda nasycona w CO_2 traci z nim kontakt i dopiero wówczas rozpuszcza skały węglanowe). Po pewnym czasie, tj. po prze-

*Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: dulinski@novell.ftj.agh.edu.pl

byciu odpowiedniej drogi, woda staje się nasycona względem CaCO_3 . Oznacza to, że dla skały przez którą infiltruje, staje się wodą obojętną. Ilościowo stan nasycenia roztworu względem CaCO_3 opisuje tzw. wskaźnik nasycenia SI_c (z ang. *saturation index*) definiowany jako:

$$\text{SI}_c = \frac{a\text{Ca}^{2+} \cdot a\text{CO}_3^{2-}}{K_c} \quad [2]$$

gdzie litera „a” oznacza aktywności odpowiednich molekuł, a K_c jest stałą dysocjacji CaCO_3 w danej temperaturze. Wartości wskaźnika SI_c poniżej, lub powyżej jedności odzwierciedlają odpowiednio wodę nienasyconą oraz przesyconą względem CaCO_3 . W stanie nasycenia jego wartość wynosi 1. Dla innych minerałów także definiuje się wskaźniki nasycenia o analogicznych właściwościach. Teoretycznie, układ w stanie nasycenia powinno cechować także istnienie w jego obrębie równowagi chemicznej.

Ze stechiometrycznego punktu widzenia każde naruszenie równowagowego stężenia $\text{CO}_{2\text{aq}}$ w roztworze powinno doprowadzić do jego przesylenia i w efekcie — wytrącenia pewnej ilości CaCO_3 tak, aby układ osiągnął nowy stan równowagi. Jednakże praktyka pokazuje, że proces wytrącenia CaCO_3 można podzielić na dwa etapy:

— fazę „czystego” odgazowania CO_2 z roztworu, podczas której następuje gwałtowny spadek stężenia $\text{CO}_{2\text{aq}}$, wzrost pH i wskaźnika nasycenia SI_c , przy czym stężenia jonów HCO_3^- i Ca^{2+} pozostają praktycznie na stałym poziomie, oraz

— fazę równoczesnego odgazowania CO_2 i wytrącenia CaCO_3 , w której obserwuje się już wyraźny spadek stężenia jonów HCO_3^- i Ca^{2+} przy mniej więcej ustalonych, wysokich wartościach pH i SI_c .

Istnienie fazy „czystego” odgazowania powoduje deformację proporcji poszczególnych molekuł w roztworze. Kosztem jonów HCO_3^- jest odtwarzany w niewielkim stopniu rezerwuar $\text{CO}_{2\text{aq}}$ (który jednakże w dalszym ciągu dyfunduje z roztworu do atmosfery) oraz wzrasta stężenie jonów CO_3^{2-} . Zmiany stężenia jonów HCO_3^- są praktycznie niewidoczne z uwagi na znikomą, ok. 3 rzędy wielkości mniejszą koncentrację jonów CO_3^{2-} oraz fakt, że charakterystyczny czas odtwarzania $\text{CO}_{2\text{aq}}$ w wyniku reakcji: $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2\text{aq}}$ oraz $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_{2\text{aq}}$ jest rzędu ok. 30 minut (Gmelin, 1973). Gdy wskaźnik nasycenia SI_c zbliża się do wartości 10, wówczas następuje efektywne wytrącenie CaCO_3 i roztwór wchodzi w drugą fazę. Zatem, w żadnej chwili w trakcie całego procesu nie można mówić o równowadze chemicznej roztworu, co pociąga za sobą poważne następstwa natury izotopowej.

Konsekwencje izotopowe braku równowagi chemicznej w roztworach węglanowych

W pierwszym przybliżeniu mierzony skład izotopowy całkowitego węgla obecnego w roztworze $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOT}}$ można wyrazić równaniem:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOT}} = \frac{m\text{CO}_{2\text{aq}} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2\text{aq}}} + m\text{HCO}_3^- \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}}{m\text{CO}_{2\text{aq}} + m\text{HCO}_3^-} \quad [3]$$

gdzie $m\text{CO}_{2\text{aq}}$ i $m\text{HCO}_3^-$ oznaczają molalności rozpuszczonego dwutlenku węgla i wodorowęglanów, a $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2\text{aq}}}$ i

$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ ich składy izotopowe, w warunkach równowagi izotopowej powiązane zależnościami:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2\text{aq}}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} + \epsilon_{\text{HCO}_3^- - \text{CO}_{2\text{aq}}} \quad [4]$$

gdzie $\epsilon_{\text{HCO}_3^- - \text{CO}_{2\text{aq}}}$ jest tzw. równowagowym wzbogaceniem izotopów węgla między $\text{CO}_{2\text{aq}}$ i HCO_3^- , zależnym od temperatury. Znając temperaturę roztworu, pH oraz stężenie jednego typu molekuł, można w oparciu o pomiar $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOT}}$ wyznaczyć skład izotopowy poszczególnych molekuł w roztworze (a także CO_2 w fazie gazowej). Przykładowo można określić z równania, które otrzymuje się po wstawieniu zależności [4] do wzoru [3]:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{TOT}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} + \epsilon_{\text{HCO}_3^- - \text{CO}_{2\text{aq}}} \frac{m\text{CO}_{2\text{aq}}}{m\text{CO}_{2\text{aq}} + m\text{HCO}_3^-} \quad [5]$$

Większość ujęć Krynicy i Żegiestowa wykazuje przesylenie względem CaCO_3 . Wyznaczone w oparciu o zależności korelacyjne pH-log(SI_c) wartości pH w stanie nasycenia zawierają się w przedziale 5,6–6,1. Oznacza to, że w stanie nasycenia większość węgla w roztworze powinna występować w formie $\text{CO}_{2\text{aq}}$. Rezultaty dużych analiz chemicznych (Łaciak i in., 1996) jednoznacznie wskazują, że w ujęciach Krynicy i Żegiestowa molalności $\text{CO}_{2\text{aq}}$ i HCO_3^- są porównywalne a zatem, mamy do czynienia z roztworami silnie odgazowanymi. Podczas odgazowania proporcje między stężeniami $\text{CO}_{2\text{aq}}$ i HCO_3^- zostają zaburzone. Wzory [3] i [5] w swej prostej, podanej postaci nie mogą być zatem wykorzystane. Dodatkowo, ucieczka CO_2 z roztworu wprowadza pewne frakcjonowanie izotopowe, różne od równowagowego, zwane kinetycznym. Gdyby proces odgazowania zachodził bardzo wolno, wówczas uwalniany dwutlenek węgla powinien wykazywać wartość $\delta^{13}\text{C}$ bliską wartości równowagowej z rozpuszczonym $\text{CO}_{2\text{aq}}$. W takich warunkach również jony wodorowęglanowe powinny nadążać za zmianami izotopowymi rezerwuaru $\text{CO}_{2\text{aq}}$. Problem ilościowego określenia składu izotopowego poszczególnych molekuł może być w tym przypadku jeszcze rozwiązany pod warunkiem, że dysponujemy pomiarami $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOT}}$, temperatury oraz stężeń obydwóch molekuł tj. $\text{CO}_{2\text{aq}}$ i HCO_3^- .

W warunkach naturalnych odgazowanie CO_2 zachodzi z różną (zależną od wielu czynników), niemniej jednak znaczną szybkością. Występujące we wzorze [5] wzbogacenie izotopowe przestaje mieć sens, gdyż jego wartość zależy w tym przypadku od szybkości odtwarzania $\text{CO}_{2\text{aq}}$ z rezerwuaru wodorowęglanów oraz szybkości ewentualnego wytrącenia CaCO_3 . Wartość staje się także nieokreślona, gdyż z jednej strony rezerwuar $\text{CO}_{2\text{aq}}$ jest frakcjonowany kinetycznie przez ucieczkę CO_2 do atmosfery, a z drugiej strony — tworzony, także w procesie kinetycznym, z jonów HCO_3^- . W takim przypadku nawet znajomość wszystkich parametrów fizykochemicznych roztworu i $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOT}}$ nie pozwala na poprawne wyznaczenie składu izotopowego poszczególnych molekuł węglanowych.

Jak wynika z powyższych rozważań, problem ilościowej interpretacji rezultatów pomiaru składu izotopowego węgla w wodach mineralnych wymaga zatem specjalnego podejścia. Poniżej zostaną podane pewne ogólne założenia, których spełnienie może gwarantować pozytywne rozwiązanie problemu.

Elementy metodyki oznaczania $\delta^{13}\text{C}$ w rozpuszczonych węglanach wód mineralnych

Procedury polowe i laboratoryjne. Teoretycznie podstawową zasadą, która powinna być spełniona dla poprawnego oznaczania $\delta^{13}\text{C}$ w węglanach wód mineralnych jest pełna reprezentatywność mierzonej próbki w stosunku do wody złożowej. W praktyce zrealizowanie tego wymogu jest nadzwyczaj trudne i trzeba zadowolić się wodą, która jest dostępna na powierzchni (i zwykle zmodyfikowana chemicznie oraz izotopowo). Pomimo tego należy zadbać o to, by CO_2 odzyskany z próbki wody reprezentował skład izotopowy węglanów pojawiających się w ujęciu. Zagwarantować to powinno spełnienie poniższych warunków.

1) Prawidłowy pobór próbki w terenie:

- ◆ miejsce poboru — w przypadku odwiertów powinien to być pierwszy kran na rurze wydobywczej, a w przypadku źródeł — miejsce pojawiania się wody na powierzchni,

- ◆ metoda poboru — z uwagi na zróżnicowany reżim pracy poszczególnych odwiertów (ciągły lub impulsowy) najlepszą jest metoda przelewowa z zastosowaniem przezroczystych pojemników np. wykonanych ze szkła pyreksowego,

- ◆ pełna izolacja próbki od otoczenia w czasie transportu i laboratoryjnego odzysku CO_2 ; w żadnym wypadku nie można pozwolić sobie na otwieranie pojemnika, czy przelewanie próbki.

2) Wykonanie niezbędnych analiz chemicznych:

- ◆ analizy w terenie — bezwzględnie należy wykonać na odwiertach pomiary pH, temperatury, rozpuszczonego CO_2 i stężenia HCO_3^- ; wykonanie tych analiz w laboratorium mija się z celem z uwagi na silną zmienność wymienionych parametrów,

- ◆ analizy laboratoryjne — dla większości wód wystarczające jest oznaczenie głównych kationów: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ (K^+ jeśli występuje w znaczących ilościach) oraz SO_4^{2-} i Cl^- (jeśli zachodzi taka konieczność).

Spełnienie wszystkich powyższych wymagań powinno prowadzić do uzyskania wiarygodnego zestawu danych wejściowych do dalszych obliczeń.

Procedury obliczeniowe. Ograniczony w dowolnych warunkach naturalnych zakres stosowności wzoru [5] zmusza do zmiany sposobu obliczania pewnych parametrów chemicznych i izotopowych rozpuszczonych węglanów. Powinien on uwzględniać wpływ frakcjonowania kinetycznego na skład izotopowy mierzonych węglanów oraz wiązać parametry chemiczne i izotopowe w jedną całość.

1. Wybór poziomu odniesienia do porównań wyników analiz.

Poprawność wykonania wszystkich procedur polowych i laboratoryjnych nie gwarantuje możliwości dokonywania porównań między różnymi ujęciami. Aby można było tego dokonać trzeba koniecznie określić poziom referencyjny. Można wyobrazić sobie wiele stanów roztworów węglanowych, które mogą być uważane za wzorcowe. Wydaje się, że jednym z najlepszych jest stan nasycenia wzgl. CaCO_3 tj. kiedy $\text{SI}_C = 1$. Przemawiają za tym dwa argumenty:

- ◆ wartości $\text{SI}_C = 1$ w przypadku większości ujęć są osiąmane w górotworze,

- ◆ istnieją dobrze określone zależności liniowe $\text{pH} - \log(\text{SI}_C)$ pozwalające obliczyć pH w stanie nasycenia.

2. Uwzględnienie frakcjonowania kinetycznego wskutek ucieczki CO_2 .

Ilościowe wyznaczenie stopnia modyfikacji składu izotopowego rozpuszczonych węglanów wskutek efektów kinetycznych towarzyszących ucieczce gazowego CO_2 wymaga możliwości śledzenia naturalnej ewolucji tak chemicznej, jak i izotopowej roztworu. Dla wód ujętych, z różnych powodów taka możliwość w zasadzie nie istnieje. Dostępne w rejonie Krynicy źródła nie ujęte także nie umożliwiają takich obserwacji, gdyż z reguły znajdują się w korytach potoków i dystans przebywany przez wodę jest zbyt krótki w celu dokładnego, ilościowego uchwycenia zmian. Literatura światowa dotycząca zmian chemicznych i izotopowych na drodze przepływu silnie zgaszowanych wód mineralnych jest niezwykle uboga. Zdecydowana większość tych prac dotyczy wód termalnych, które nie nadają się do precyzyjnych rozważań izotopowych z uwagi na znaczne zmiany temperatury na drodze ich przepływu. Jedynie dane zawarte w pracy Chafetza i in. (1991) pozwalają na wyciągnięcie pewnych wniosków. Praca dotyczy ewolucji chemicznej i izotopowej źródeł w Durango (Colorado, USA), które w punkcie wypływu mają mineralizację prawie identyczną, jak woda w Źródle Głównym w Tyliczu. Jak na warunki karpaccie jest to więc woda średnio zmineralizowana, o typowej dla tego obszaru zawartości $\text{CO}_{2\text{aq}}$. Analizując rezultaty zamieszczone w tej pracy można dojść do wniosku, że pH i $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOT}}$ są ze sobą powiązane zależnością paraboliczną. W okolicy $\text{pH} = 6$ zmiana $\delta^{13}\text{C}_{\text{TOT}}$ w roztworze w wyniku odgazowania CO_2 i nieznacznego wytrącania CaCO_3 wynosi ok. 3,3 ‰ na jednostkowy wzrost wartości pH. Znając wartość pH w stanie nasycenia wzgl. CaCO_3 oraz wartość mierzoną na ujęciu w chwili poboru próbki, można zatem „cofnąć” skład izotopowy całkowitego węgla w roztworze do punktu nasycenia. W chwili obecnej nie można podać bezspornych argumentów przemawiających za ogólną stosownością takiej procedury, gdyż roztwory o różnych mineralizacjach i różnych warunkach uwalniania CO_2 powinny w zasadzie frakcjonować izotopy węgla w sposób zróżnicowany. Niemniej jednak godnym odnotowania jest fakt, że zastosowanie tej korekty do Źródła Głównego w Tyliczu (Duliński i in., 1995), oraz wstępnie dla ujęć K-10, K-18 i Tadeusza w Krynicy pozwoliło na wyznaczenie wielkości $\delta^{13}\text{C}$ złożowego CO_2 , której wartość pozostaje w dobrej zgodności z rezultatami pomiarów gazowego CO_2 na ujęciach typu Zuber w Krynicy (Lis & Hałas, 1980). Nie można jednakże wykluczyć, że w przyszłości niezbędne będzie wykonanie polowych analiz ewolucji chemicznej i izotopowej wód różnych typów w celu weryfikacji wielkości frakcjonowania kinetycznego.

3. Wyznaczenie stężenia jonów HCO_3^- w stanie nasycenia względem CaCO_3 .

W chwili obecnej problem ten jawi się jako najtrudniejszy do rozwiązania. W przypadku ujęć, dla których wskaźnik nasycenia SI_C jest niewielki można zakładać, że rezerwuar wodorowęglanów jest zachowany (tzn. nastąpiło tylko odgazowanie CO_2). Istnieją jednakże odwierty jak np. K-10 w Krynicy, dla których powyższe założenie nie jest spełnione, ponieważ ewidentnie wytrącają one węglany. A zatem obserwowane stężenie jonów HCO_3^- nie jest stężeniem odpowiadającym stanowi nasycenia względem CaCO_3 . W przypadku źródeł Durango (Chafetz i in., 1991) można dopatrywać się pewnej zależności między stężeniem jonów HCO_3^- , a wartością wska-

znika nasycenia SI_C . Jednakże dla wód Krynicy i Żegiestowa nie istnieją żadne zależności pomiędzy stężeniem jonów wodorowęglanowych i pozostałymi parametrami fizykochemicznymi. Spowodowane jest to stałością stężenia jonów HCO_3^- w tych ujęciach. W przypadku ujęć o niewielkich wskaźnikach nasycenia może oznaczać to rzeczywiście zachowany rezerwuuar jonów HCO_3^- . Dla wód o wysokich wskaźnikach świadczy to raczej o stabilności procesów wewnątrz górotworu powodujących, że dostępne na powierzchni wody reprezentują ten sam stopień deformacji składu chemicznego w czasie. Nie można wykluczyć, że w przyszłości także i pod tym kątem trzeba będzie przeprowadzić niezbędne analizy polowe.

4. Wyznaczenie składu izotopowego węgla w złożowym CO_2 .

Oszacowania takiego można dokonać w oparciu o wartość $\delta^{13}C_{HCO_3^-}$ wyznaczoną z równania [5] dla stanu nasycenia względem $CaCO_3$, oraz równowagowe wzbogacenie izotopowe pomiędzy HCO_3^- , a CO_2 w fazie gazowej (przy założeniu układu otwartego). Przejście przez stan nasycenia jest procesem dynamicznym i zapewne nie trwa długo, aczkolwiek w przypadku wód mineralnych można prawdopodobnie założyć, że nie jest to proces zbyt szybki (zachodzi w górotworze, w kontakcie z fazą gazową). Teoretycznie, układ przechodzący przez stan nasycenia powinien wykazywać równowagę chemiczną. Jeśli uwzględnić stałe czasowe reakcji (głównie między $CO_{2(aq)}$ i HCO_3^-) to istnienie równowagi chemicznej nie jest już takie oczywiste. Wydaje się jednak, że błąd popełniany w trakcie takich obliczeń jest najmniejszy z możliwych. Do obliczenia molalności $CO_{2(aq)}$ i HCO_3^- w stanie nasycenia można użyć np. programu WATEQ (Plummer i in., 1991). W przypadku niskich wskaźników nasycenia SI_C nie rodzi to zbyt dużych problemów gdyż można użyć jako danych wejściowych rezultatów analiz chemicznych, zakładając stałość stężenia jonów HCO_3^- i wartość pH dla stanu nasycenia. W przypadku głębokich odwiertów pojawia się problem założenia temperatury wewnątrz górotworu, ale wykracza on znacznie poza tematykę tej pracy i nie może być tutaj dyskutowany. W przypadku wód silnie przesyconych, czy ewidentnie wytrącających węglany, taka procedura obliczeniowa jest niewłaściwa dopóki nie znamy poprawnej korekty na naruszenie rezerwuuaru jonów wodorowęglanowych.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono kilka podstawowych warunków, jakie muszą być spełnione z punktu widzenia aktualnej wiedzy, by można było interpretować pomiary składu izotopowego węgla w rozpuszczonych węglanach w wodach mineralnych w sposób ilościowy. Wskazano na dwa rodzaje problemów: natury polowej i obliczeniowej. Problemy polowe wiążą się z poprawnym poborem próbek na ujęciach i zapewnieniu ich pełnej hermetyczności od momentu poboru do chwili pomiaru oraz wykonania nie-

zbędnych analiz chemicznych. Problemy części obliczeniowej dotyczą sprowadzania wartości mierzonych do pewnego poziomu referencyjnego tak, aby można było porównywać skład izotopowy węgla w różnych ujęciach. Trudności jakie tutaj się pojawiają są związane z wyznaczeniem poprawnej korekty na frakcjonowanie kinetyczne izotopów węgla w poszczególnych wodach, oraz określeniem (szczególnie w przypadku wód silnie przesyconych względem $CaCO_3$) stopnia naruszenia stężenia jonów wodorowęglanowych względem wartości w punkcie nasycenia. Wydaje się, że w tym ostatnim przypadku niezbędne jest wykonanie testów polowych zmierzających do skorelowania zmian HCO_3^- z innymi parametrami roztworu np. pH lub SI_C .

Autor pragnie złożyć podziękowania dr Jerzemu Grabczakowi za twórcze i owocne dyskusje w trakcie prac nad przedstawionymi problemami. Podziękowania należą się również pracownikom P.P. Zespół Uzdrawisk Krynicko-Popradzkich za okazaną życzliwość i wszechstronną pomoc. Praca została sfinansowana w części przez grant celowy KBN nr 9T/2B00896C/2971 pt. *Ochrona złoża wód leczniczych w Krynicy wraz z optymalizacją metod wydobycia wody i dwutlenku węgla* oraz częściowo w ramach badań własnych przez grant KBN (nr WFiTJ AGH: 10.220.255) *Badania nad izotopowymi efektami kinetycznymi w procesie wytrącania $CaCO_3$* .

Literatura

- CHAFETZ H.S., RUSH P.F. & UTECH N.M. 1991 — Microenvironmental controls on mineralogy and habit of $CaCO_3$ precipitates: an example from an active travertine system. *Sedimentology*, 38: 107–126.
- DANDURAND J.L., GOUT R., HOEFS J., MENSCHEL G., SCHOTT J. & USDOWSKI E. 1982 — Kinetically controlled variations of major components and carbon and oxygen isotopes in calcite-precipitating spring. *Chem. Geol.*, 36: 299–315.
- DULIŃSKI M., GRABCZAK J., KOSTECKA A. & WĘCŁAWIK S. 1995 — Stable isotope composition of spelean calcites and gaseous CO_2 from Tylicz (Polish Carpathians). *Chem. Geol. (Isotope Geoscience Section)*, 125: 271–280.
- GMELIN L. 1973 — *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8th edn., part C3: Kohlenstoff. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.
- LIS J. & HAŁAS S. 1980 — Preliminary results of stable isotopes studies in Sudetic and Carpathian mineral waters. *Proc. Conf. Isotope in der Natur*, Leipzig, 5–9. Nov. 1979. *ZFI-Mitteilungen*, 29, vol. 2a: 69–82.
- ŁACIAK S., DULIŃSKI W., LEWKIEWICZ-MAŁYSA A., ROSZCZYŃIALSKA K., SIKORA M. & STRZĘPEK B. 1996 — Wykonanie i omówienie wyników analiz fizykochemicznych wód leczniczych z ujęć na obszarach górniczych Krynicy i Żegiestowa. *Sprawozdanie Pracowni Udostępniania i Ochrony Wód*. Wyd. Wiert., Nafty i Gazu AGH, Kraków.
- MICHAELIS J., USDOWSKI E. & MENSCHEL G. 1985 — Partitioning of ^{13}C and ^{12}C on the degassing of CO_2 and the precipitation of calcite-Rayleigh-type fractionation and a kinetic model. *Am. J. Sc.*, 285: 318–327.
- PLUMMER L.N., PRESTEMON E.C. & PARKHURST D.L. 1991 — An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path. U.S. Geol. Survey, Water-Resources Investigations. Report 91-4078, Reston, Virginia, 1991.
- USDOWSKI E., HOEFS J. & MENSCHEL G. 1979 — Relationship between ^{13}C and ^{18}O fractionation and changes in major element composition in a recent calcite-depositing spring — a model of chemical variations with inorganic $CaCO_3$ precipitation. *Earth Planet. Sc. Lett.*, 42: 267–276.