

ZBIORNIKI TZW. SZCZAW Z PŁASZCZOWINY MAGURSKIEJ JAKO OTWARTY WZGLĘDEM CO₂ SYSTEM WÓD PODZIEMNYCH (POLSKIE KARPATY FLISZOWE)

UKD 553.721:546.264 – 31:556.314:551:263.23(438 – 924.51)

ARGUMENTY GEOLOGICZNE

Tzw. szczawy związane są z obecnością wolnego dwutlenku węgla, który rozpuszczony w wodzie nadaje jej charakterystyczny smak oraz określone własności fizyko-chemiczne i lecznicze. W polskich Karpatach fliszowych większość tego typu wód – jak też ekshalacje wolnego CO₂, występuje w czterech zgrupowaniach we wschodniej części płaszczowiny magurskiej. Największe z nich obejmuje fragment doliny Popradu i niższe odcinki jego prawostronnych dopływów (rejon Piwniczna – Krynica – Tylicz). Drugie – często łączone z uprzednim i ze szczawami płaszczowiny magurskiej CSRS (14, 16) istnieje w górniej partii rzeki Ropy (Wysowa, Hańczowa). Dwa odrębne są obecne w rejonie Szczawnicy – Krościenka oraz w miejscowości Szczawa (ryc. 1).

Przeprowadzone badania wskazują, że CO₂ w szczawach Karpat fliszowych jest niezależny od wody, którą nasycy, głębokości ujęć, jak również od geologicznych cech zbiorników, w jakich występuje (12, 17). Używając terminologii chemicznej: potencjał chemiczny – proporcjonalny do ciśnienia cząstkowego CO₂ jest niezależny od potencjałów chemicznych składników wód, tzn. ze system woda – skała jest otwarty względem CO₂ (4, 5).

Zagadnienie otwartości systemu wód podziemnych względem CO₂ ma duże znaczenie metodologiczne dla rozważań o pochodzeniu dwutlenku węgla. Celem niniejszej pracy jest podsumowanie argumentów geologicznych oraz fizyko-chemicznych uzasadniających ten pogląd. W opracowaniu tym nie stawiamy jednakże pytania jaka jest geneza dwutlenku węgla, lecz staramy się wykazać, że CO₂ powstaje w jednym, a nie kilku źródłach (14, 16, 9, 5). Dopiero definitywne rozwiązanie tego problemu stawia nas na właściwej drodze do rozwiązania zagadnienia pochodzenia tego gazu.

Jak wykazały dotychczasowe badania większość przejawów dwutlenku węgla (wody z CO₂, ekshalacje wolnego gazu) z rejonu płaszczowiny magurskiej wiąże się z występowaniem osadów fliszowych tej jednostki, nieliczne ze skałami osadowymi jej podłoża (miejscowość Szczawa) oraz intruzjami magmowymi (rejon Szczawnicy). Niekiedy gaz migruje z nich do zawodnionych utworów czwartorzędowych, przeważnie żwirowo-gliniastych tarasów. Ujęcia czerpiące wodę z tego typu osadów podano w tabeli, z zaznaczeniem ich bezpośredniego podłoża skalnego (ryc. 1). W tabeli nie umieszczono wszystkich ujęć i źródeł naturalnych szczaw, a jedynie te, w których dokonano pomiaru parametrów fizyko-chemicznych.

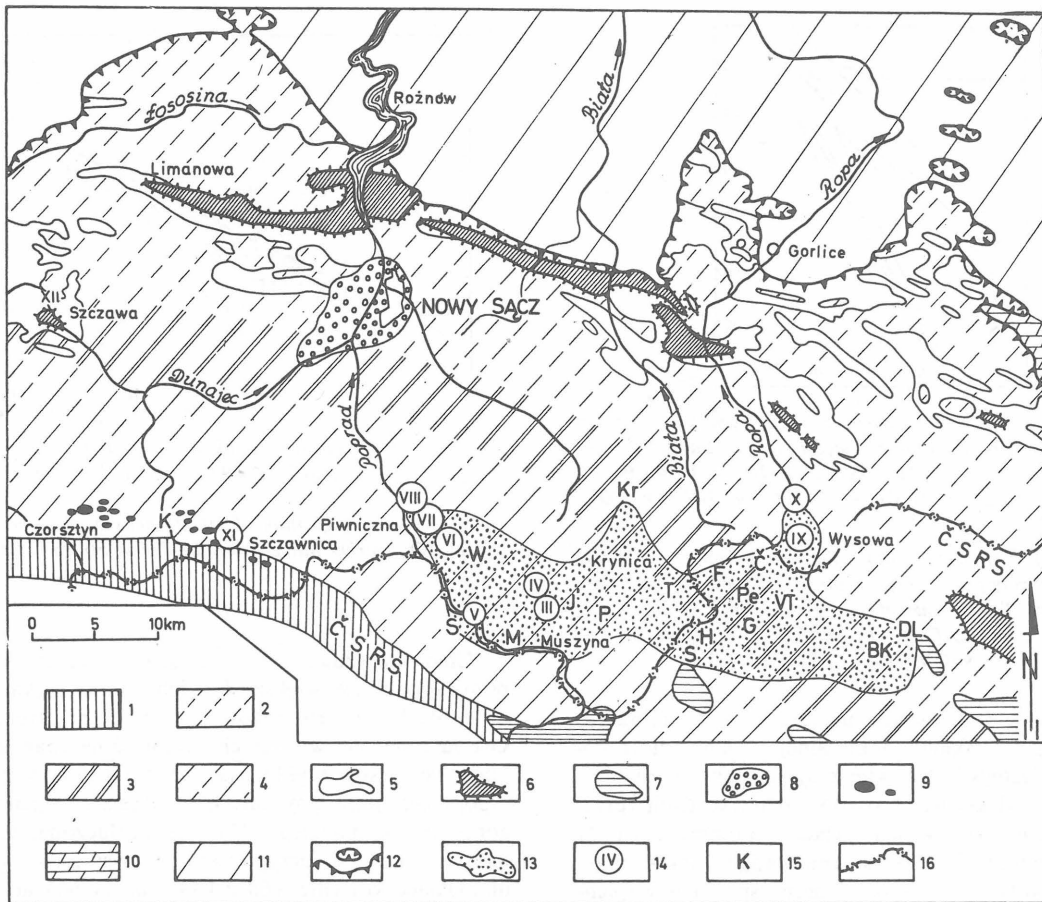
Z danych wstępnych (17), oraz obecnie zestawionych, wynika brak zależności pomiędzy występowaniem tzw. szczaw (a tym samym lokalizacji ich zbiorników) od poszczególnych stref tektoniczno-facjalnych wydzielanych w płaszczowinie magurskiej. Rejon Wysowej, Hańczowej wchodzi w obręb strefy gorlickiej. Część obszaru Piwniczna – Krynica (NE rejon Krynicy, Tylicz) należy do strefy sądeckiej. Jego reszta oraz szczawy rejonu Szczawnicy, Krościenka, leżą w strefie krynickiej (ryc. 1). Zbiorniki szczaw nie są również związane z jakimś jednym poziomem litostratygraficznym oraz określonym wiekiem skał. Wody, jak również wolny CO₂, wydobywają się z turońsko-senońskich pstrych łupków (nie ujęte w tabeli), a także z osadów młodszych (Złockie, Szczawnik). W rejonie tym skałami zbiornikowymi wód i gazu jest również wyższa część kredowo-paleoceńskich warstw ropianieckich. W pobliskiej Muszynie i Jastrzębiku, a także w okolicy Piwnicznej, Łomnicy (część górna), Żegiestowa, są nimi eocień-

NIEKTÓRE DANE FIZYKOCHEMICZNE I GEOLOGICZNE DOTYCZĄCE WYSTĘPOWANIA SZCZAW
W KARPATACH FLISZOWYCH

$p\{HCO_3\}$ oznacza ujemny logarytm z aktywności HCO_3 , PCO_2 ciśnienie cząstkowe CO_2 ,
 $CO_2^*(aq)$ stężenie rozpuszczonego dwutlenku węgla $CO_2^*(aq) \equiv H_2CO_3^* = CO_2(aq) + H_2CO_3$, pH^f i $CO_2(aq)^f$
oznaczają wartości pH i $CO_2(aq)$ przy ciśnieniu cząstkowym $CO_2 = 1,2$ atm.

Nr	Miejscowość Nazwa ujęć	t°C	pH	$p\{HCO_3\}$	PCO_2 (atm)	$CO_2^*(aq)$ (mg/kg)	pH^f ($PCO_2 = 1,2$ atm)	$CO_2^*(aq)^f$ (mg/kg) ($PCO_2 = 1,2$ atm)	Poziom litostratygraficzny ¹	Wiek ²				Litologia ³						
										K _r -P	Eo	Eo-O	M	A	B	C	D			
Krynica																				
1	Zuber 1	8,5	6,90	0,724	1,34	2975.	6,95	2556.	warstwy łąckie											
2	Zuber 2	9,5	6,85	0,762	1,39	3008.	6,91	2601.	warstwy łąckie		+									
3	Zuber 3	10,5	6,85	0,670	1,74	3585.	7,01	2471.	warstwy łąckie		+									
4	Zuber 4	5,5	6,85	0,676	1,66	3986.	6,99	2880.	warstwy łąckie		+									
5	Główny ⁴	7,6	6,05	1,656	1,08	2629.	6,00	2923.	warstwy łąckie		+									
6	Jan A ⁴	9,3	5,40	2,259	1,22	2851.	5,41	2796.	warstwy łąckie		+									
7	Slotwinka	6,5	5,95	1,393	2,50	6251.	6,27	2999.	warstwy łąckie		+									
8	nr 10	9,3	6,60	1,116	1,08	2436.	6,55	2710.	warstwy łąckie		+									
9	Tadeusz	7,7	5,85	1,451	2,77	6683.	6,21	2896.	warstwy łąckie		+									
10	Józef ⁴	8,7	5,60	2,015	1,35	3194.	5,65	2842.	warstwy łąckie		+									
Muszyna																				
11	Milusia	11,1	6,40	1,539	0,65	1428.	6,14	2627.	warstwy z Piwnicznej		+									
12	Antoni	9,0	6,57	1,114	1,16	2631.	6,56	2734.	warstwy z Piwnicznej		+									
13	Piotr	10,5	6,25	1,539	0,92	2041.	6,13	2674.	warstwy z Piwnicznej		+									
14	Anna	11,1	5,80	1,758	1,57	3447.	5,92	2640.	warstwy z Piwnicznej		+									
15	P-2	10,0	6,31	1,616	0,67	1509.	6,05	2718.	warstwy z Piwnicznej		+									
Złockie																				
16	Kolejarz	9,5	6,72	1,165	0,74	1663.	6,51	2708.	warstwy ropianieckie	+										+
17	Metalowiec	10,0	6,00	1,858	0,78	1771.	5,81	2731.	warstwy ropianieckie	+										+
18	Złockie 8	10,0	6,16	1,350	1,73	3885.	6,32	2694.	warstwy ropianieckie	+										+
Szczawnik																				
19	Szczawnik 1	9,5	6,20	1,467	1,21	2763.	6,20	2752.	warstwy ropianieckie	+										+
Żegiestów																				
20	Anna	8,6	6,08	1,627	1,08	2560.	6,04	2834.	warstwy z Piwnicznej		+									+
21	Ż-II	9,5	6,55	0,944	1,82	3998.	6,73	2656.	warstwy z Piwnicznej		+									+
22	Zofia	9,4	6,15	1,389	1,62	3713.	6,28	2750.	warstwy z Piwnicznej		+									+
Piwniczna																				
23	Piwniczanka 1	11,1	6,15	1,542	1,15	2518.	6,13	2682.	piaskowce z Piwnicznej		+									+
24	Piwniczanka 2	10,6	6,00	1,805	0,88	1972.	5,87	2681.	piaskowiec z Piwnicznej		+									+
Głębokie																				
25	Kinga 1	9,3	5,75	1,479	0,52	7629.	6,19		warstwy beloweskie	+										+
26	Kinga 2	9,2	5,75	1,604	2,48	5745.	6,06	2786.	warstwy beloweskie	+										+
Wysowa																				
27	Aleksandra	11,1	6,90	0,853	1,02	2081.	6,83	2449.	warstwy ropianieckie	+										+
28	Bronisław	9,0	6,35	1,403	0,99	2283.	6,27	2776.	warstwy ropianieckie	+										+
29	W-12	9,8	6,15	1,465	1,36	3089.	6,21	2717.	warstwy ropianieckie	+										+
30	W-14 (Franciszek)	9,4	6,70	0,923	1,35	2951.	6,75	2614.	warstwy ropianieckie	+										+
31	Słone	9,5	5,95	1,759	1,09	2521.	5,91	2769.	warstwy ropianieckie	+										+
32	Na Skrypinie	10,1	6,45	1,256	1,11	2474.	6,42	2670.	warstwy ropianieckie	+										+
33	Józef 1	9,8	5,90	1,818	1,07	2453.	5,85	2744.	warstwy ropianieckie	+										+
34	Józef 2	9,1	6,20	1,437	1,29	2982.	6,23	2775.	warstwy ropianieckie	+										+
35	W-11 (Henryk)	10,0	6,25	1,309	1,56	3482.	6,36	2680.	warstwy ropianieckie	+										+
36	W-13 (Anna)	10,0	6,67	1,067	1,04	2271.	6,61	2627.	warstwy ropianieckie	+										+
Hańcowa																				
37	Mamrosz ⁴	12,1	5,90	1,876	0,96	2046.	5,80	2568.	łupki pstre		+									+
Szczawnica																				
38	Jan	7,9	6,07	1,416	1,81	4337.	6,25	2866.	intruzja magmowa											+
39	Magdalena	16,0	6,90	0,910	0,76	1644.	6,79	2106.	intruzja magmowa											+
40	Szymon	8,7	6,20	1,678	0,74	1732.	5,99	2823.	intruzja magmowa ⁵											+
Szczawa																				
41	Dziedzilla	10,0	6,62	1,493	0,43	973.	6,18	2694.	podłoże płaszczowiny magurskiej			+								
42	Hanna	8,5	6,50	1,398	0,71	1646.	6,27	2801.	seria menilitowo- krośnieńska			+								
43	Szczawa II	12,0	6,80	0,904	1,15	2253.	6,78	2343.				+								

¹ Dane geologiczne wg: K. Birkenmajera, J. Chrzastowskiego, H. Ostrowskiej, S. Węclawika (literatura cytowana w pracy: K. Bogacz et al. - 1). ² Wiek skał zbiornikowych: K_g-P turon - paleocen, Eo - eocen, Eo-O - eocen górny - oligocen, M - miocen. ³ Litologia skał: A - w przewodzie piaskowce, B - łupkowo-piaskowcowe, C - w przewodzie łupkowe, D - andezyty różnego typu, przeważnie amfibolowe. ⁴ Ujęcia czerpiące wodę z osadów czwartorzędowych z podaniem starszego podłoża. ⁵ Prawdopodobne.



Ryc. 1. Występowanie wód z CO₂ (tzw. szczawy) na tle regionalnej budowy geologicznej

1 – Pas Skałkowy, 2–4 – strefy tektoniczno-facjalne płaszczowiny magurskiej (2 – gorlicka, łącznie z innymi, 3 – sądecka, 4 – krynicka), 5 – warstwy ropianieckie (i starsze), 6 – okna tektoniczne, 7 – seria rychwałdzka (malcowska), 8 – utwory neogenu (miocen), 9 – skały wulkaniczne, 10–11 – przedpole płaszczowiny magurskiej (10 – jednostka dukielska, 11 – jednostka śląska), 12 – granica nasunięcia płaszczowiny magurskiej oraz utwory tej jednostki leżące na przedpolu, 13 – zwarty obszar tzw. szczaw z rejonu dorzecza Popradu, Ropy oraz Topli (CSRS), 14 – numery odpowiadające miejscowościom podanym w tabeli I: (III – Złockie, IV – Szczawnik, V – Żegiestów, VI – brak w tabeli – Łomnica, VII – Piwniczna, VIII – Głębokie, IX – Wysowa, X – Hańczowa, XI – Szczawnica, XII – Szczawa), 15 – miejscowości ze zgrupowaniem tzw. szczaw – po stronie CSRS wody z zawartością CO₂ powyżej 500 mg/dm³: K – Krościenko (D, W – Wierchomla, M – Milik, J – Jastrzębik, P – Powroźnik, T – Tylicz, Kr – Krzyżówka (Huta), S – Snakov, H – Hrabske, F – Fricka, C – Cigelka, Pe – Petrova, G – Gaboltov, VT – V. Tvarozec, B – Bardejov, DL – Dl. Luca, 16 – granica Państwa

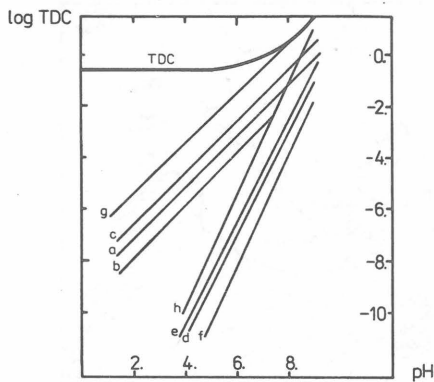
Fig. 1. Distribution CO₂-bearing waters at the background of regional geological structure

1 – Pieniny Klippen Belt, 2–4 – tectonic-facies zones of Magura nappe (2 – Gorlice and others, 3 – Sącz, 4 – Krynica), 5 – Ropianice Beds (and older ones), 6 – tectonic windows, 7 – Rychwałd (Malców) series, 8 – Neogene (Miocene) rocks, 9 – volcanic rocks, 10–11 – foreland of Magura nappe (10 – Dukla unit, 11 – Silesian unit), 12 – boundary of overthrust of Magura unit and rocks of that unit occurring in the foreland, 13 – continuous area of occurrence of CO₂-bearing waters in area of drainage basin of the Poprad, Ropy and Topla (CSRS), 14 – numbers corresponding to towns listed in Table I: III – Złockie, IV – Szczawnik, V – Żegiestów, VI – Łomnica (not given in the Table I), VII – Piwniczna, VIII – Głębokie, IX – Wysowa, X – Hańczowa, XI – Szczawnica, XII – Szczawa; 15 – localities where major occurrences of CO₂-bearing waters have been recorded (in CSRS – records of waters with CO₂ content over 500 mg/dm³): K – Krościenko (D, W – Wierchomla, M – Milik, J – Jastrzębik, P – Powroźnik, T – Tylicz, Kr – Krzyżówka (Huta), S – Snakov, H – Hrabske, F – Fricka, C – Cigelka, Pe – Petrova, G – Gaboltov, VT – V. Tvarozec, B – Bardejov, DL – Dl. Luca, 16 – state boundary

skie osady, wydzielane jako warstwy z Piwnicznej. Ich odpowiednikiem facjalnym są eoceńskie warstwy łąckie, z których pobiera wodę większość krynickich ujęć w NE części uzdrowiska.

Zbiornikiem szczaw w SW części Krynicy (nie zaznaczone w tabeli) są osady drobnorytmicznego fliszu, starsze od warstw łąckich. W rejonie Wysowej wszystkie ujęcia czerpią wody mineralne z górnej partii kredowo-paleoceńskich warstw ropianieckich, jakkolwiek znane były okresowe źródła wypływające z paleoceńsko-dolnoeoceńskich łupków pstrych. Budują one również podłoże czwartorzędowych osadów, w których istnieje ujęcie w Hańczowej.

Znaczne zróżnicowanie skał zbiornikowych jest w rejonie Szczawnicy, Krościenka. Wody czerpane z osadów czwartorzędowych mają w podłożu andezyt wieku mioceniowego, zbiornikiem innych jest andezyt (ryc. 1). Niektóre, nie podane w tabeli ujęcia szczaw występują również w drobnorytmicznym fliszu niższej części paleogenu (odpowiednik warstw ropianieckich), jak też w odpowiednikach warstw z Piwnicznej (Krościenko). W miejscowości Szczawa wody z CO₂ znane są z ujęć w warstwach menilitowo-krościenickich, wieku górnopaleogenu. Nie wchodzi one w skład osadów płaszczowiny magurskiej, ale należą do jej podłoża, ukazującego się w oknie tektonicznym (ryc. 1).



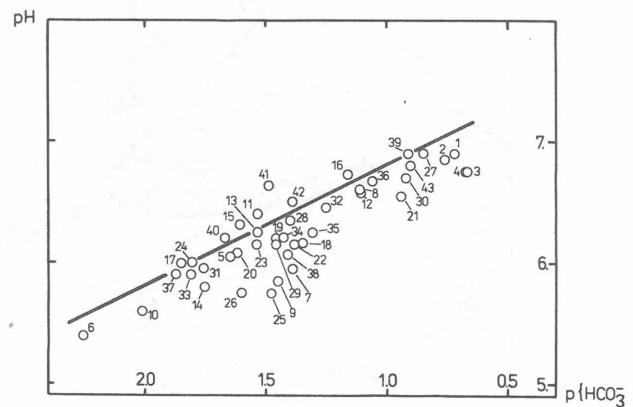
Ryc. 2. Rozkład stężeń indywidualnych zawierających węgiel węglanowy jako funkcja pH w szczawie z ujęcia Aleksandra w Wysowej. TDC oznacza sumę węgla węglanowego, a) CaHCO_3^+ , b) MgHCO_3^+ , c) NaHCO_3^+ , d) CaCO_3 , e) MgCO_3 , f) NaCO_3^- , g) HCO_3^- , h) CO_3^{2-} .

Fig. 2. Distribution of concentrations for waters bearing carbonate carbon as a function of pH in CO_2 -bearing water from the Aleksandra intake at Wysowa. TDC – sum of carbonate carbon, a – CaHCO_3^+ , b – MgHCO_3^+ , c – NaHCO_3^+ , d – CaCO_3 , e – MgCO_3 , f – NaCO_3^- , h – CO_3^{2-} .

Występowanie CO_2 nie jest uzależnione od charakteru petrograficznego i składu mineralnego skał zbiornikowych. „Piaszkowcy” charakter mają warstwy z Piwnicznej, złożone w większości z osadów detrytycznych (przeważnie piaszczowców). W ich składzie dominują ziarna kwarcu, są również okrzuchy skaleni, wapieni, mika (przeważnie muskowit) – wszystko zlepione spoiwem wapiennym, ilastym lub mieszanym. Podrzędne znaczenie w tej serii mają łupki, mułowce oraz nieliczne zlepionce. Podobny typ osadów i skład mineralny mają warstwy łąckie, różniące się od warstw z Piwnicznej m.in. obecnością skał marglistych (margle łąckie). Lokalnie skały te są skrzemionkowane, o zmiennej zawartości substancji ilastych, CaCO_3 , z niewielką ilością MgCO_3 i związków żelaza.

Odmienny skład petrograficzny i mineralny mają kompleksy „łupkowe”, w których przeważają skały ilaste o różnym stopniu diagenety, z zespołem różnego typu minerałów ilastych, mik (przeważnie muskowitu), węglanu wapnia. Zawierają one także wkładki piaszczowców przeważnie o niewielkiej miąższości i drobnym ziarnie, co w sumie powoduje powstanie łupkowo-piaszczowcowego typu zbiorników. Ma to miejsce w rejonie Złockiego, Szczawnika, Łomnicy (część dolna), w których występują warstwy ropianieckie, oraz rejon Głębockiego, gdzie źródła związane są z warstwami beloveskimi mającymi wkładki gruboziarnistych piaszczowców i zlepionców (6). Mniejsze ilości piaszczowców obserwuje się wśród warstw ropianieckich rejonu Wysowej i wśród łupków pstrych w Hańczowej (tab.). Łupki czerwone ze Złockiego (brak w tabeli) zawierają margle i cienkie skały krzemionkowe. Piaszczowco-łupkowy charakter zbiorników istnieje w oknie tektonicznym Szczawy, gdzie w tamtejszych warstwach menilitowo-krośnieńskich występują czarne łupki i ciemne rogowce (3).

Wykazany brak zależności między występowaniem CO_2 w utworach fliszowych, a wyżej podanymi cechami geologicznymi zbiorników, można odnieść również do skał magmowych. Nie istnieją przekonujące dowody dla wykazania jednoznacznego związku między dwutlenkiem węgla a intruzjami różnego typu andezytów z rejonu Szczawnicy, Krościenka. Godny podkreślenia jest brak wystąpienia CO_2 w pobliżu masywu andezytowej góry Wżar i licznych intruzji tego typu skał istniejących między Czorsztynem a Krościenkiem (ryc. 1).



Ryc. 3. Ujemny logarytm z aktywności HCO_3^- jako funkcja pH w szczawach Polskich Karpat Fliszowych

Fig. 3. Negative logarithm of HCO_3^- activity as a function of pH in CO_2 -bearing waters from the Polish Flysch Carpatians

Charakteryzując zbiorniki skalne szczaw nie można pominąć faktu, że większość z nich (oprócz zlokalizowanych w osadach czwartorzędowych) jest typu szczelinowego. Grupują się one w strefach tektonicznie zaangażowanych (jądrowe części antyklin, sąsiedztwo uskoków podłużnych i poprzecznych), powstałych w okresach formowania się górotworu karpackiego. Nie jest wykluczone, że odnawianie się spękań w przypowierzchniowej części górotworu, ułatwiające krążenie wód z CO_2 , należy wiązać z ruchami neotektonicznymi powodowanymi być może odprężaniem się mas skalnych w wyniku denudacji znaczniejszej partii osadów w obszarach o inwersyjnym charakterze rzeźby (np. rejon Wysowej, Złockiego). Zaznaczyć należy, że współzależność między występowaniem tzw. szczaw a obszarami intensywnego zaangażowania tektonicznego jest powszechna nie tylko na terenie polskich Karpat, ale i w sąsiednim obszarze ČSRS (13, 10 i in.). Nie jest to jednak zależność zwrotna – nie we wszystkich bowiem rejonach o znacznych deformacjach tektonicznych istnieją przejawy wód z CO_2 czy też ekshalacje tego gazu.

By uniknąć niejasności podkreśla się, że skład mineralny skał zbiornikowych, pozostający bez wpływu na genezę CO_2 , jest ważnym czynnikiem w dalszych przemianach wód nasyconych tym gazem (4, 12, 14, 16).

ARGUMENTY FIZYKOCHEMICZNE

Pomiary pH, temperatury i alkaliczności, będące podstawą opracowania charakterystyki fizykochemicznej szczaw (tab.), przeprowadzono w terenie od 1977 r. (4). W 1983 r. z przyczyn technicznych niektóre pomiary pH zostały dokonane dopiero w kilka godzin po poborze próbek. W takim przypadku po przeliczeniu (patrz niżej) na pH terenowe, pod uwagę brano jedynie zmianę temperatury od $\text{pH}(\text{lab.})$ do $\text{pH}(\text{teren.})$. Jak wynika z doświadczeń własnych ucieczka CO_2 w ciągu pierwszych kilku godzin po pobraniu próbek w tak silnie buforowanych wodach, jakimi są szczawy karpackie, jest bardzo nieznaczna. Utwierdza nas w tym przekonaniu także praca Pearsona et al. (8), który wyczerpująco badał to zagadnienie. Dokładność pomiaru pH jonometrem ORION 407 wynosiła $\pm 0,1$, stąd dokładność obliczonego PCO_2 wynosi $\pm 23\%$.

Obliczenia ciśnienia cząstkowego CO_2 (PCO_2), które można uważać w tych warunkach fizykochemicznych za

odpowiadające aktywności ciśnieniowej CO₂ dokonano na podstawie badań polowych pH, alkaliczności oraz analiz chemicznych wykonanych przez jedyne tego typu wyspecjalizowane laboratorium w Polsce – Balneoprojekt. Do obliczeń został użyty program PHREEQE (7) uwzględniający występowanie kompleksów i par jonowych w roztworze z debajowską teorią aktywności (siła jonowa wód osiąga 0,3 mol/kg), a stałe termochemiczne indywiduów (kompleksów par jonowych) zostały wyselekcjonowane z wielu źródeł. O znaczącym wkładzie indywiduów chemicznych w całkowitych stężeniach składników wód Karpat fliszowych informuje ryc. 2, gdzie przedstawiono ich rozkład jako funkcję pH (uwzględniono jedynie te, które zawierają węgiel węglanowy, na 4 stopniu utlenienia).

Na wykresie pH – ujemny logarytm aktywności HCO₃⁻ (ryc. 3), punkty odpowiadające tzw. szczawom układają się wzdłuż prostej o równaniu:

$$\log \text{PCO}_2 = -\log K_1 K_H + \log \{\text{HCO}_3^-\} - \text{pH} \quad [1]$$

gdzie K₁ oznacza stałą hydrolizy CO₂, K_H stałą rozpuszczalności CO₂, a nawiasy klamrowe aktywność (log K₁K_H = -7,71 w temperaturze 10°C. Oszacowana stąd wartość PCO₂ = 1,2 atm wydaje się najlepiej charakteryzować ciśnienie cząstkowe CO₂ w wodach Karpat fliszowych. W hydrogeologii wód mineralnych w Polsce operuje się zwykle ilością CO₂ w mg/l. W tabeli wyników – stężenia rozpuszczonego CO₂, tj. CO₂^{*}(aq) ≡ H₂CO₃^{*} = CO₂(aq) + H₂CO₃, podane są w mg/kg H₂O. Parametry oznaczone uwaga: (przy PCO₂ = 1,2 atm oznaczają, że podane w nich pH^f i CO₂^{*}(aq)^f odpowiadają stanom wód przy ciśnieniu cząstkowym CO₂ równym 1,2 atm.

Dodatkowy komentarz potrzebny jest w odniesieniu do wód z ujęć 7, 9, 25, 26, 38 (tab.), o stężeniach CO₂^{*}(aq) wyższych niż 4000 mg/kg, co w wodach karpaccich może się wydawać niezwykle. Takie wartości CO₂^{*}(aq) i odpowiednio wysokie wartości PCO₂ wydają się wynikać z błędów w pomiarach pH i (lub) alkaliczności. Ponieważ pH oznaczane jest z dokładnością ±0,1 oznacza to, że błąd określenia PCO₂ może wynosić 23%, tj. PCO₂ = 1,2 ± 0,3 atm. Z kolei pomiar alkaliczności wykonywany kolorymetrycznie obarczony jest błędem +10% (B. Kurkowska, inf. ustna) więc nałożenie się błędów może spowodować znaczny błąd całkowity w określeniu PCO₂ i CO₂^{*}(aq). Błąd związany ze stałymi hydratacji CO₂ i dysocjacji H₂CO₃ jest nieporównywalnie mniejszy i wynosi dla log K_H ± 0,005 i log K₁ ± 0,002 przy temperaturze 10°C.

Bez względu na przedstawione zastrzeżenia, zależność uwidoczniiona na ryc. 3 pozwala twierdzić, że system tzw. szczaw w Karpatach fliszowych jest systemem wód o niezależnym od innych składników potencjale chemicznym CO₂, a więc o stałym ciśnieniu cząstkowym CO₂.

Taka koncepcja systemu otwartego względem dwutlenku węgla odpowiada cechom występowania CO₂ niezależnym od geologicznych cech zbiorników, na które intuicyjne argumenty podawano uprzednio (11, 12, 14). Takie wnioski wynikają również z pracy Barnes, O'Neil (2) w odniesieniu do obszaru Słowacji i Leśniaka (5), dotyczącej Karpat polskich i słowackich, z powyższego wynika, że CO₂ powstaje w jednorodnym źródle – poza systemem wód podziemnych.

Artykuł jest częścią Międzyresortowego tematu 8.3. Geodynamika obszaru Polski, wykonywanego przez ING PAN.

LITERATURA

1. Bogacz K., Chrzastowski J., Ostrowicka H. – Wody mineralne i surowce balneologiczne. W: Surowce mineralne regionu krakowskiego. Wyd. Geol. 1975.

2. Barnes I., O'Neil J.R. – Metamorphic reactions in flysch rocks. Proceedings of the 2nd International Symposium on Water-Rock Interaction, Prague – 1974, 1976.
3. Chrzastowski J. – Wody mineralne Szczawy na tle budowy geologicznej. Komitet Zagospod. Ziem Górskich PAN 1971, z. 9.
4. Leśniak P.M. – The origin of the chloride waters at Wysowa West Carpathians. Chemical and isotopic approach. Acta Geol. Pol. 1980 nr 4.
5. Leśniak P.M. – Open CO₂ underground water system in the West Carpathians. Proceedings from the Fourth Symposium on Water-Rock Interaction. WRI – 4, Misasa, Japan, 1983.
6. Ostrowicka H. – Wody mineralne doliny Popradu na tle budowy geologicznej i perspektywy ich wykorzystania, Problemy Uzdr. 1975 z. 7.
7. Parthurst D.L., Thornsternson D.C., Plummer L.N. – PHREEQE a computer program for modelling chemical reactions in natural waters. U.S. Geol. Surv. Water Res. Inv. 1980.
8. Pearson F.J. Jr., Fisher D.W., Plummer L.N. – Correction of ground-water chemistry and carbon isotopic composition for effects of outgassing. Geochim. Cosmochim. Acta. 1978, 42, 1799.
9. Radwan J., Węćławik S. – Nowe stanowisko wody mineralnej i dwutlenku węgla w rejonie Krynicy, Problemy Uzdr. 1983 nr 5–6.
10. Straňík Z. – Geologie magurského flíše Čerchovského pohoria a zapadni časti Onadavské vrchoviny, Sbor. Geol. Vied. rad. ZK, zv. 3, Bratislava. 1965.
11. Świdziński H. – Naturalne ekshalacje dwutlenku węgla w Karpatach polskich, Roczn. Pol. Tow. Geol. 1965 z. 4.
12. Świdziński H. – Geologia i wody mineralne Krynicy. Pr. Geol. Komis. Nauk Geol. PAN Kraków 1972 nr 70.
13. Świdziński H., Węćławik S. – Wody mineralne rejonu Tylicza na tle budowy geologicznej. Zesz. Naukowe AGH 1971 z. 309: Geologia z. 15.
14. Węćławik S. – Mineral waters in the region of the Polish-Czechoslovakian state boundary (Carpathians). Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sc. Geol. Geogr. 1967 vol. 15.
15. Węćławik S. – Budowa geologiczna płaszczowiny magurskiej między Uściem Gorlickim a Tyliczem. Pr. Geol. Kom. Nauk Geol. PAN Kraków 1969 nr 59.
16. Węćławik S. – Szczawy płaszczowiny magurskiej Karpat polskich. Wszechświat 1979 nr 7–8.
17. Węćławik S. – Wstępna charakterystyka zbiorników szczaw z płaszczowiny magurskiej Karpat polskich. Spr. z Pos. Komis. Nauk Geol. PAN Kraków 1981 t. 23/1.

SUMMARY

The paper deals with a close correlation between the results of geological studies and hydrochemical interpretation of field data on pH and chemical analyses of some highly bicarbonate waters from the Western Carpathians, with reference to the hypothesis of uniform origin of CO₂.

The content of CO_2 in waters was not found to be related to geological structure, mineralogy of an aquifer or depth of its occurrence. Moreover, computations of chemical speciation of waters showed CO_2 partial pressure to be independent of any components of the water-rock system. This means that the studied waters belong to a CO_2 open system, with CO_2 pressure equal 1.2 atm at the average. The corresponding concentration of $\text{CO}_2^*(\text{aq}) \equiv \text{H}_2\text{CO}_3^* = \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3$ is merely the function of temperature and ionic strength of waters and it is varying from 2100 to 3000 mg/kg.

РЕЗЮМЕ

В статье рассматриваются геологические наблюдения и гидрохимическая интерпретация полевых из-

мерений pH и соответствующих им химических анализов некоторых вод с высоким содержанием HCO_3^- в Польских Западных Карпатах по отношению к однородному происхождению CO_2 .

Распространение CO_2 не связано с отдельными геологическими единицами, минеральным составом водоносных пластов и глубиной скважин. Из вычислений распределения ионов в водах видно, что парциальное давление CO_2 независимо от компонентов системы вода—порода. Это значит что описываемые воды принадлежат к системе открытой относительно CO_2 , а среднее парциальное давление CO_2 равняется 1,2 ат. Соответствующие этому давлению концентрации $\text{CO}_2^*(\text{aq}) \equiv \text{H}_2\text{CO}_3^* = \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{CO}_3$ являются только функцией температуры и ионной силы исследованных вод и изменяются в пределах 2100—3000 мг/кг.