

ZMIENNOŚĆ JODU I BROMU W WODACH PODZIEMNYCH PALEOZOIKU WYBRANYCH REGIONÓW CSRS I PRL

UKD 556.314:546.15+546.14:551.734/.735:553.981/.982.041(437+438)

Niniejszy artykuł przygotowano w związku z sesją naukową poświęconą 25-leciu współpracy między służbami geologicznymi Czechosłowacji i Polski, która odbyła się w dniach 2—5 IX 1978 r. we Wrocławiu. Współpraca autorów jest znacznie krótsza i rozpoczęła się dopiero przed 3 laty. W tym okresie obie strony przekazywały sobie wzajemnie uzyskane doświadczenia w zakresie hydrogeologii naftowej.

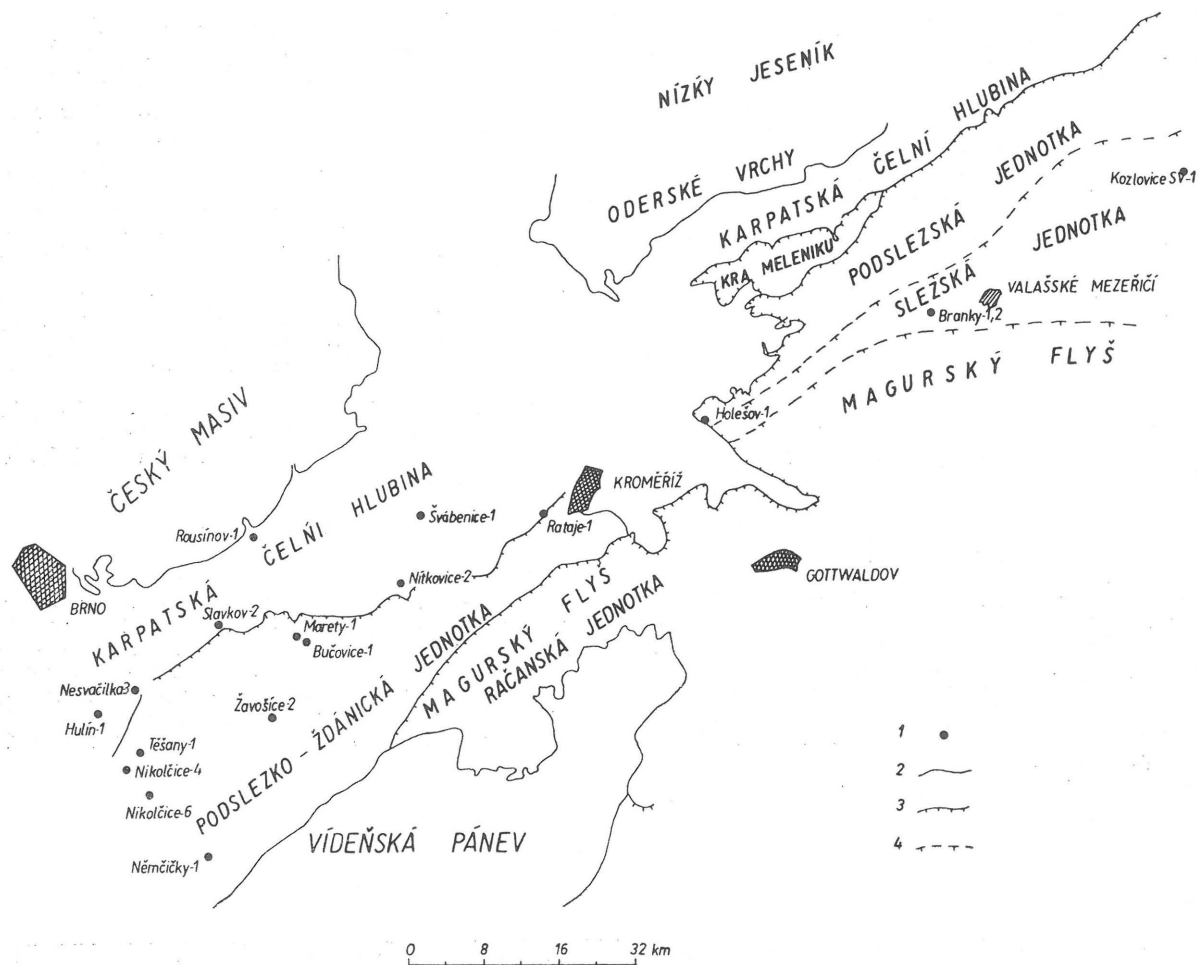
Głównym tematem współpracy była ocena przydatności wskaźników hydrochemicznych, częściowo hydrodynamicznych przy prognozowaniu poszukiwań naftowych. Temat ten obejmował liczne zagadnienia dotyczące metod typowania poziomów zbiornikowych, metod opróbowania głębokich otworów wiertniczych, sposobów pobierania, przechowywania i transportu próbek do analizy chemicznej.

Uwzględniając wspólnie opracowane kryteria jakości analiz chemicznych, wyselekcjonowane materiały przetworzono zgodnie z wymogami hydrogeologii naftowej. Do oceny ropo-gazoności przyjęto sprawdzone, m.in. na obszarze CSRS i PRL, wskaźniki hydrochemiczne, dobierając je w zależności od budowy geologicznej poszczególnych typów basenów artezyj-

skich. M. Michalíček reprezentował głównie kierunek badań chemicznych, a L. Bojarski — geologicznych, co było bardzo korzystnym uzupełnieniem we wspólnie prowadzonym temacie.

W niniejszym opracowaniu przedstawiono ocenę przydatności bromu i jodu jako jednego z hydrochemicznych kryteriów ropo-gazoności. Do tego celu wykorzystano wody wypełniające utwory dewonu i karbonu na terenie CSRS, zalegające pod autochtonicznym miocenem i osadami fliszu karpackiego na skłonie południowym Masywu Czeskiego oraz na terenie PRL pod utworami kredy obszaru lubelskiego (ryc. 1 i 2). W osadach dewonu i karbonu w obydwu rejonach stwierdzono liczne ślady ropy naftowej i gazu ziemnego, a na terenie Polski stwierdzono 2 małe złoża gazu.

Szczegółowa analiza materiału miała wyjaśnić, czy i w jakim stopniu koncentracja bromu i jodu w wodach jest zależna od substancji bitumicznej. Zdolność koncentracji jodu i bromu w substancjach organicznych znana była powszechnie (1). Brom i jod należą według W. I. Wiernadskiego (9) do pierwiastków rozproszonych i w środowiskach pierwotnych występują w tak małych ilościach, że chemicznie trudno je wy-



Ryc. 1. Mapa dokumentacyjna południowej części Masywu Czeskiego. (CSRS).

1 — otwory wiertnicze opróbowane, 2 — granice basenów neogennych, 3 — granica nasunięcia osadów flyszowych, 4 — granice pomiędzy jednostkami karpaccyjskimi.

kryć. Brom i jod, podobnie jak chlor, ale w stopniu jeszcze wyższym, należą do elementów emanacyjnych kuli ziemskiej i mają skłonności do względnego nagromadzenia na jej powierzchni. Według V. M. Goldschmidta (4) stosunek wagowy na 1 cm² powierzchni ziemi wynosi Cl : Br : J = 5365 g : 18 g : 0,099 g = 298 : 1 : 0,005, z czego większość przypada na zasolenie oceanów i stosunek Cl : Br : J = 292 : 1 : 0,008.

Zwiększona koncentracja jodu i bromu zachodzi w różnym stopniu w roślinach morskich i lądowych, wodach morskich i podziemnych oraz w złożach soli itd.

Wielkość koncentracji bromu w wodach podziemnych i złożach soli dochodzi do pewnej ustalonej granicy. Koncentracja bromu w resztkowych roztworach magnezowo-potasowych jest podwojona w stosunku Cl : Br = 150 : 1. Jeszcze wyższa koncentracja bromu (6—8-krotna) w stosunku do wody oceanicznej zachodzi w niektórych słonych jeziorach, np. w Morzu Martwym, którego woda zawiera 0,3—0,4% Br. Granicy tej brom na ogół nie przekracza w solankach towarzyszących złożom ropy naftowej, co praktycznie eliminuje go jako wskaźnik ropo-gazonośności. Niektórzy hydrogeolodzy naftowi, jak np. W. A. Krotowa (7), przyjmują w dalszym ciągu wartość 300 mg/l bromu jako górną granicę jego koncentracji w środowiskach nieorganicznych. Autorzy niniejszego artykułu zajęli krytyczne stanowisko w tej sprawie.

Jod w wodzie morskiej rozcieńcza się w stosunku do bromu i — w przeciwieństwie do bromu — nawet w końcowych produktach ewaporacji nie ulega większemu wzbogaceniu. Wyraźna koncentracja jodu zachodzi dopiero dzięki materii ożywionej w proporcjach przewyższających kilkakrotnie takie zdolności bromu. Ma to duże znaczenie przy ocenie możliwości

Fig. 1. Documentational map of southern part of the Bohemian Massif (CSRS).

1 — sampled boreholes, 2 — boundaries of Neogene basins, 3 — boundary of overthrust of flysch deposits, 4 — boundaries of Carpathian units.

występowania węglowodorów. Duża koncentracja jodu — znacznie większa niż bromu — następuje w roślinach morskich i lądowych, wyznaczając w ten sposób zdecydowanie biofilny charakter jodu. Według W. I. Gurewicza (5) zawartość jodu w rejonie Wysp Sołowieckich nad Morzem Białym jest następująca:

— w mineralnych wodach podziemnych od 0,0014—0,002% wag.,
— w wodzie morskiej — ok. 0,0002% od ogólnej mineralizacji,

— w roślinach lądowych: — *Salix acutifolia* (wierzba) 0,004—0,005%,

— *Carex* sp. (turzyca) 0,004%,

— *Sphagnum* (mchy) 0,036—0,41%

(w popiele tych roślin zawartość jodu wynosi 0,05—0,42%)

— w wodorostach morskich — *Laminaria digitata* ok. 1,04% (w popiele).

Wynika z tego, że zawartość jodu we florze lądowej waha się od milionowych do tysięcznych części procentu, w morskich wodorostach, a szczególnie w glonach zawartość ta jest znacznie wyższa i wynosi 1,01—1,06%.

Badania genezy koncentracji bromu i jodu przeprowadzono w wodach wypełniających skały bitumiczne dewonu i karbonu wybranych regionów CSRS i PRL (1, 8). W Czechosłowacji omówiono obszar graniczący od południa z Basenem Wiedeńskim, a od północy z Masywem Czeskim. Utwory paleozoiku są tam przykryte serią osadów miocenu i fliszu karpaccyjskiego (ryc. 1). Na różnych ogniwach karbonu, a nawet dewonu, zalegają utwory trzeciorzędowe o miąższości kilkuset metrów w części północnej do paru tysięcy metrów w głębszej południowej części basenu. Utwory paleozoiku występują najpięcej w strefie Ma-

Tabela I

SKŁAD CHEMICZNY WÓD O MINERALIZACJI 1-10 g/l
KARBONSKO-DEWOŃSKIE PODŁOŻE MIOCENU I FLISZU KARPACKIEGO NA SKŁONIE MASYWU CZESKIEGO

Nazwa otworu Badany poziom w m Stratygrafia	Rodzaj przy- plywu Mineralizacja wody w g/l	Br mg/l	J mg/l	rNa ⁺ rCl ⁻	Cl ⁻ Br ⁻	rHCO ₃ ⁻ ·100 rCl ⁻	Klasyfikacja Palmera				Klasyfikacja wg W.A. Su- lina z modyfi- kacją L. Bojar- skiego
							S ₁	S ₂	A ₁	A ₂	
Měnin 1 677-424; D	woda - 3,7	4,9	2,5	1,44	260,9	49,7	67,0	0,0	30,4	2,6	HCO ₃ -Na
Nikoločice 4 135-125; D	woda ze śla- dami ropy - 2,0	0,0	0,0	1,76	-	50,0	75,2	0,0	18,0	6,8	HCO ₃ -Na
1665-851,5; Pr+D	woda - 4,8	8,8	1,3	1,17	249,8	14,8	88,0	0,0	8,0	4,0	HCO ₃ -Na
Bučovice 1 1121-848; Pr+D ₂ + ₃ 813-797; Dgiv+Dfr 627-606 602-592 Dgiv+Dfr	woda - 5,4	14,2	4,4	1,12	176,0	71,0	82,8	0,0	8,2	9,0	HCO ₃ -Na
	woda - 5,6	14,9	3,8	1,08	167,8	23,0	81,6	0,0	10,2	8,2	HCO ₃ -Na
	woda - 5,3	13,1	4,4	1,26	162,9	32,0	76,0	0,0	18,6	3,4	HCO ₃ -Na
Holešov 1 1047-979; Pr+D 945-925; D	woda - 4,9	17,7	3,8	1,06	146,2	9,6	91,2	0,0	5,4	3,4	HCO ₃ -Na
	woda - 4,3	11,9	2,5	1,12	178,7	14,0	88,0	0,0	9,4	2,6	HCO ₃ -Na
844-824; D	woda - 5,2	15,4	2,5	1,12	161,1	16,6	86,0	0,0	9,6	4,4	HCO ₃ -Na
785-766; D	woda - 5,1	20,9	2,5	1,12	117,0	16,8	85,8	0,0	9,4	4,8	HCO ₃ -Na
Marety 1 890-849; D 1081-1017; Pr+D 875-856; D 842-823	woda - 4,0	6,3	3,2	1,31	236,5	41,0	71,4	0,0	21,4	7,2	HCO ₃ -Na
	woda - 5,2	20,1	3,8	0,99	149,7	2,6	96,8	0,8	0,0	2,4	Cl-Ca I
	woda - 4,0	8,8	2,5	1,31	170,4	72,7	73,2	0,0	20,6	6,2	HCO ₃ -Na
535-480; D	woda - 3,7	8,5	2,5	1,23	173,5	37,2	72,8	0,0	17,6	9,6	HCO ₃ -Na
Nitkovic 2 1833-1351; Pr+D ₂ + ₃	woda - 6,7	16,2	5,1	1,01	216,1	11,0	90,2	0,0	2,6	7,2	HCO ₃ -Na
1472-1351; Dfr	woda - 5,6	8,6	4,7	1,29	257,6	36,0	73,6	0,0	21,2	5,2	HCO ₃ -Na
1343-1200; Dfr	woda - 4,5	13,9	5,1	1,15	144,1	23,7	81,0	0,0	12,6	6,4	HCO ₃ -Na
Nitkovic 5 854-849; D	przyływ gazu i wody - 5,2	14,5	6,3	1,01	171,1	19,3	84,0	0,0	1,0	15,0	HCO ₃ -Na
Nitkovic 6 890-880; D 870-862; D	woda - 3,2	6,3	6,3	1,42	168,8	54,0	65,4	0,0	26,4	8,2	HCO ₃ -Na
	woda - 3,1	6,3	3,8	1,45	163,2	49,6	86,6	0,0	24,6	6,8	HCO ₃ -Na
Rataje 1 1679-1517; Pr+D 1481-1468; Dgiv	woda - 5,3	20,3	8,4	0,98	143,8	6,4	9,0	0,0	1,0	5,0	Cl-Ca I
	woda - 4,7	16,3	4,4	1,09	149,0	8,5	92,2	0,0	2,4	5,4	HCO ₃ -Na
1439-1427; Dgiv 1414-1401; Dgiv 1385-1366; Dgiv	woda - 3,3	11,3	3,2	1,00	150,6	7,9	99,8	0,0	0,0	7,2	HCO ₃ -Na
	woda - 2,6	9,4	1,8	1,03	143,8	12,0	89,6	0,0	6,2	4,2	HCO ₃ -Na
Rosinov 1 1003-794; D	woda - 5,9	19,4	6,3	1,02	168,1	5,3	94,6	0,0	2,4	3,0	HCO ₃ -Na
Slavkov 2 1305-1291; D 1221-1053 ;Dgiv+ Dfr	przyływ wody z gazem - 2,9	3,8	2,5	1,29	277,2	48,0	67,8	0,0	22,2	10,0	HCO ₃ -Na
	woda - 1,3	1,1	0,0	1,49	280,5	93,0	59,4	0,0	7,4	33,2	HCO ₃ -Na
Švábenice 1 2376-2369; D+C ₁ 2263-2245; D+C ₁	woda - 2,1	0,0	0,0	1,52	-	38,5	75,8	0,0	21,4	2,8	HCO ₃ -Na
	woda - 1,5	1,7	0,6	1,43	291,9	55,7	64,6	0,0	28,0	7,4	HCO ₃ -Na
2070-2055; D+C ₁ 1648-1635; D+C ₁ 607-597; D+C ₁	woda - 3,6	1,7	0,6	1,00	875,8	30,7	76,6	0,0	0,2	23,2	HCO ₃ -Na
	woda - 1,5	3,4	0,6	1,26	156,4	45,3	69,0	0,0	19,2	11,8	HCO ₃ -Na
	woda - 1,9	0,6	0,6	2,17	709,0	108,0	51,2	0,0	47,0	1,8	HCO ₃ -Na

sywu Czeskiego. W południowo-zachodniej części obszaru bezpośrednio na głęboko zalegającym dewonnie, gdzie w otworze Němcický pobrano próbki wody z głęb. ok. 5500 m, występują miększe utwory jury.

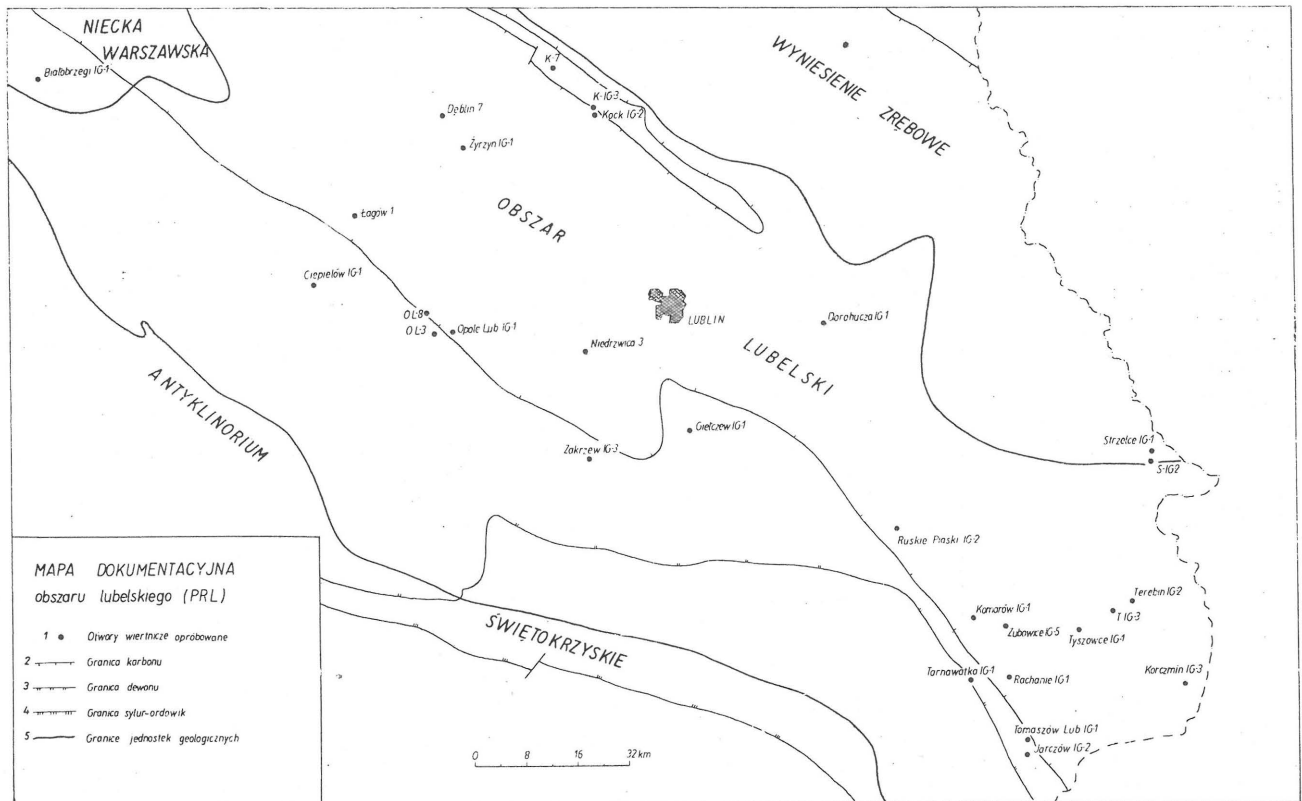
W Polsce — w obrębie obszaru lubelskiego — utwory karbonu, a w pewnych miejscach dewonu, są przykryte miększą, prawie 1000-metrową serią kredy górnej i silnie zredukowanymi osadami jury. Utwory karbonu i dewonu redukują się z jednej strony w kierunku wyniesienia zrębowego, a z drugiej strony w kierunku Gór Świętokrzyskich, gdzie występują na powierzchni (ryc. 2). W centralnej części basenu utwory dewonu sięgają do głęb. ponad 5000 m, przy

czym próbki wody pobrano z maksymalnej głęb. 3200 m. W północno-zachodniej części obszaru lubelskiego, na granicy niecki warszawskiej, osady karbonu są przykryte miększą serią jury i triasu.

Charakterystykę wód karbonu i dewonu z podwyższoną zawartością jodu i bromu przeprowadzono na podstawie 60 analiz wód z obszaru CSRS i 48 analiz wód z obszaru PRL (tab. I—VII). W wielu próbkach wody stwierdzono ślady gazu palnego oraz niekiedy ślady ropy naftowej. Typy wód charakteryzujące poszczególne strefy hydrochemiczne wydzielono na podstawie klasyfikacji W. A. Sulina, uzupełnionej klasyfikacją Palmera (2, 3, 6).

SKŁAD CHEMICZNY WOD O MINERALIZACJI 1-10 g/l
KARBONSKO-DEWONSKIE PODŁOŻE MEZozoIKU OBSZARU LUBELSKIEGO

Nazwa otworu Badany poziom w m Stratygrafia	Rodzaj przy- plywu Mineralizacja wody w g/l	Br mg/l	J mg/l	rNa+ rCl-	Cl- Br-	rHCO ₃ - rCl-	Klasyfikacja Palmera				Klasyfikacja wg W.A. Su- lina z modyfi- kacją L. Bojar- skiego
							S ₁	S ₂	A ₁	A ₂	
Bąkowa IG-1 1660-1514; D ₂	woda - 5,46	8	-	1,3	200	48,7	75,8	-	3,9	20,3	HCO ₃ -Na
Opole Lubelskie 3 955-971; D ₂	woda - 10,0	-	4	1,06	-	-	93	-	-	7	HCO ₃ -Na
Dorohucza IG-1 1240-1230; Cv	woda - 1,76	1	-	0,99	670	42,3	61,8	10,9	-	27,2	Cl-Mg
Dorohucza IG-1 763-760; Cv	woda - 5,7	9	-	1,1	316	8,8	90,9	1,9	-	7,3	SO ₄ -Na
Korezmin IG-3 493-500; Cn 484-480	woda - 3,1	3	-	1,1	533	13,5	98,2	-	10,6	1,2	HCO ₃ -Na
Siedliska IG-1 1359-1296; C ₂ + ₁	woda - 7,3	6	14	1,03	609	5,17	91	3	-	6	HCO ₃ -Na
Terebiń IG-3 544-540; C	woda - 3,0	5	0,7	1,37	256	4,7	69	29	-	2	HCO ₃ -Na
Terebiń IG-4 497-470; C	woda z gazem - 2,7	4	-	1,23	300	42,6	70	-	20	10	HCO ₃ -Na
Tyszowce IG-1 1610-1602; Cv	woda - 10,0	7	-	1,1	643	3,5	75,6	-	19,2	6,2	HCO ₃ -Na
Urzędów IG-1 1189-1145; D	woda - 7,9	22	4	0,93	218	7,7	91	1	8	8	Cl-Ca I



Ryc. 2. Mapa dokumentacyjna obszaru lubelskiego (PRL).

1 — otwory wiertnicze oprobowane, 2 — granice karbonu,
3 — granice dewonu, 4 — granica syluru-ordowiku, 5 —
granice jednostek geologicznych.

Fig. 2. Documentational map of the Lublin area (Poland).

1 — sampled boreholes, 2 — boundaries of Carboniferous,
3 — boundaries of Devonian, 4 — boundary of Silurian-
Ordovician, 5 — boundaries of geological units.

SKŁAD CHEMICZNY WÓD O MINERALIZACJI POWYŻEJ 30 g/l
KARBONSKO-DEWONSKIE PODŁOŻE MIOCENU I FLISZU KARPACKIEGO NA SKŁONIE MASYWU CZESKIEGO

Tabela III

Nazwa otworu Badany poziom w m Stratygrafia	Rodzaj przy- plywu Mineralizacja wody w g/l	Br mg/l	J mg/l	rNa ⁺ rCl ⁻	Cl ⁻ Br ⁻	rHCO ₃ ⁻ ·100 rCl ⁻	Klasyfikacja Palmera				Klasyfikacja wg W.A. Su- lina z modyfi- kacją L. Bojar- skiego
							S ₁	S ₂	A ₁	A ₂	
Měnin 1 1817-1814; D 1400-1378; D	woda - 18,0	34,5	8,9	0,87	303,1	3,2	84,2	12,6	0,0	3,1	Cl-Ca- I
	woda - 19,9	39,8	11,4	0,87	280,6	5,2	83,8	11,4	0,0	4,8	Cl-Ca I
Němčičky 1 5192-4997,0	przyływ wody z gazem - 20,4	40,6	21,6	0,95	262,8	3,7	86,6	10,0	0,0	3,4	Cl-Ca I
5026-4998; D	przyływ wody z gazem - - 18,7	36,8	21,6	0,75	287,1	2,8	72,0	25,4	0,0	2,6	Cl-Ca II
Nitkowice 2 953-938 1016-1000	samowypływ wody z gazem - 16,7	87,3	52,7	0,96	101,5	9,8	88,0	4,0	0,0	8,0	Cl-Ca I
Žavošice 2 1335-1360; D 1325-1310; D	woda - 17,8	60,8	36,4	0,90	165,5	4,1	86,0	10,0	0,0	4,0	Cl-Ca I
	woda - 18,1	65,7	35,7	0,89	157,6	4,1	86,0	10,0	0,0	4,0	Cl-Ca I
1304-1282; D 1230-1195; D	woda - 19,7	71,0	38,5	0,89	158,9	3,6	86,0	10,6	0,0	3,4	Cl-Ca I
	woda - 19,8	68,3	38,6	0,91	159,4	6,7	85,6	8,2	0,0	6,2	Cl-Ca I
Uhřice 3 2330-2310; D	woda - 23,6	76,0	60,9	1,03	152,6	12,2	91,4	0,0	2,0	6,6	HCO ₃ -Na
Branky 1 2256-2198; 1455-1445; C ₁	woda - 21,5	92,1	27,9	0,87	123,2	7,2	80,6	12,8	0,0	6,6	Cl-Ca I
	woda - 18,7	71,5	20,3	0,92	150,7	1,7	94,0	4,4	0,0	1,6	Cl-Ca I
Branky 2 2051-1991; C ₁ 2203-2161; C ₁	woda - 22,5	70,5	19,0	0,95	162,9	11,2	85,2	5,0	0,0	9,8	Cl-Ca I
	woda - 22,3	71,1	17,8	0,97	160,1	10,8	86,6	4,0	0,0	9,4	Cl-Ca I
Branky 2 2373-2303; C ₁ 2405-2345; C ₁	woda - 29,5	129	20,3	0,88	122,6	7,2	81,6	11,8	0,0	6,6	Cl-Ca I
	woda - 29,2	117,1	21,6	0,87	135,6	5,9	82,2	12,4	0,0	5,4	Cl-Ca I
Kozłowiec SV 1 1934-1890; D	przyływ wody z gazem - - 24,1	80,3	21,6	0,80	179,6	1,8	79,4	18,8	0,0	1,8	Cl-Ca I
1927-1890; D węglanowy	przyływ wody z gazem - - 26,0	91,6	23,6	0,82	167,7	2,0	79,9	18,4	0,0	1,7	Cl-Ca II

SKŁAD CHEMICZNY WÓD O MINERALIZACJI 10-30 g/l
KARBONSKO-DEWONSKIE PODŁOŻE MEZOZOIKU OBSZARU LUBELSKIEGO

Tabela IV

Nazwa otworu Badany poziom w m Stratygrafia	Rodzaj przy- plywu Mineralizacja wody w g/l	Br mg/l	J mg/l	rNa ⁺ rCl ⁻	Cl ⁻ Br ⁻	rHCO ₃ ⁻ ·100 rCl ⁻	Klasyfikacja Palmera				Klasyfikacja wg W.A. Su- lina z modyfi- kacją L. Bojar- skiego
							S ₁	S ₂	A ₁	A ₂	
Ciepielów IG-1 1566-1405; D ₁	woda - 30,0	277	4,8	0,76		0,5	78,0	21,9	-	0,1	Cl-Ca II
Korezmin IG-3 775-768; Cn	woda + ślady gazu - 16,4	42	-	0,87	231	2,4	88,1	9,5	-	2,4	Cl-Ca I -
Opole Lubelskie 3 1285-1275; D ₁	woda - 30,0	-	11	0,85	-		82	17	-	1	Cl-Ca I/II
1063-1052; D ₂	woda - 12,32	-	5	0,88	-		92	3	-	5	Cl-Ca I
Opole Lubelskie 8 1057-966; D ₂	woda - 12,1	-	10	1,04	-	0,3	92	-	-	8	HCO ₃ -Na
Radzyń IG-1 895-885; 825-819; Cn	woda - 17,1	10	-	0,65	1030	5,4	58,6	36,4	-	5,0	Cl-Ca I
Ruskie Piaski IG-2 1603-1588; C	woda - 22,8	53	1,26	0,90	238	0,1	93	6	-	1	Cl-Ca I
Strzelec IG-1 833-816; D ₂	woda + ślady gazu - 30	141	42	0,65	326	0,2	69	30	-	1	Cl-Ca III
Tyszowiec IG-1 1235-1228; Cn	woda - 18,4	28	1	0,89	383	0,4	93,2	6,4	-	0,4	Cl-Ca I
Zakrzew IG-3 1570-1097; D ₁	woda - 23,5	56	0,9	0,89	226	3,1	-	-	-	-	Cl-Ca I

Tabela V

SKŁAD CHEMICZNY WÓD O MINERALIZACJI POWYŻEJ 30 g/l
KARBONSKO-DEWONSKIE PODŁOŻE MIOCENU I FLISZU KARPACKIEGO NA SKŁONIE MASYWU CZESKIEGO

Nazwa otworu Badany poziom w m Stratygrafia	Rodzaj przy- pływu Mineralizacja wody w g/l	Br mg/l	J mg/l	$\frac{rNa^+}{rCl^-}$	$\frac{Cl^-}{Br^-}$	$\frac{rHCO_3^- \cdot 100}{rCl^-}$	Klasyfikacja Palmera				Klasyfikacja wg W.A. Su- lina z modyfi- kacją L. Bojar- skiego
							S ₁	S ₂	A ₁	A ₂	
Nikolčice 6 1966—1845; D	woda — 48,0	149,4	26,6	0,83	189,9	1,9	83,0	15,2	0,0	1,8	Cl-Ca II
Němčičky 2 5493—5281; D	woda — 37,4	65,7	25,7	0,79	325,5	2,7	75,6	21,8	0,0	2,6	Cl-Ca II
Nesvačilka 2 2483—1556; C ₁	woda — 36,2	136,5	13,2	0,77	158,1	4,0	77,0	22,6	0,0	0,4	Cl-Ca II
Těšany 1 4102—4094; D ₁	woda z gazem — 92,1	221,7	20,3	0,49	255,8	0,2	49,0	50,8	0,0	0,2	Cl-Ca V
4093—4082; D ₁	przyływ gazu z wodą — 75,9	132,1	19,0	0,57	344,3	1,3	56,2	42,6	0,0	1,2	Cl-Ca IV
3960—3911; D ₁ węglanowy	woda — 67,6	173,6	20,3	0,60	236,9	0,6	64,6	34,8	0,0	0,6	Cl-Ca III
Kozlovce SV-1 2281—1954; Pr+D — węglanowy	woda — 68,7	216,7	16,5	0,57	197,5	0,1	57,7	42,1	0,0	0,2	Cl-Ca IV
2127—1954; D — — węglanowy	woda — 56,4	137,3	18,4	0,51	257,1	0,1	51,2	49,7	0,0	0,1	Cl-Ca IV
Uhřice 1 3632—3574; D	woda — 32,2	80,3	55,8	0,79	230,4	0,2	76,2	21,0	0,0	2,8	Cl-Ca II
Uhřice 3 2480—2470; D	woda — 33,7	106,9	58,3	0,66	197,7	0,2	63,6	33,8	0,0	2,8	Cl-Ca III

Tabela VI

SKŁAD CHEMICZNY WÓD O MINERALIZACJI 30—100 g/l
KARBONSKO-DEWONSKIE PODŁOŻE MEZOZOIKU OBSZARU LUBELSKIEGO

Nazwa otworu Badany poziom w m Stratygrafia	Rodzaj przy- pływu Mineralizacja wody w g/l	Br mg/l	J mg/l	$\frac{rNa^+}{rCl^-}$	$\frac{Cl^-}{Br^-}$	$\frac{rHCO_3^- \cdot 100}{rCl^-}$	Klasyfikacja Palmera				Klasyfikacja wg W.A. Su- lina z modyfi- kacją L. Bojar- skiego
							S ₁	S ₂	A ₁	A ₂	
Dorohuczka IG-1 2500—2401; D ₁	woda — 88,0	377	5	0,65	140	0,09	66,1	33,6	—	0,3	Cl-Ca III
1997—1995; Cv	woda — 45,4	120	2	0,74	220	1,6	78,2	20,2	—	1,6	Cl-Ca III
Jareczów IG-2 1300—1236; D ₂	woda — 77,5	230	28	0,82	189	0,1	80,0	19,8	—	0,2	Cl-Ca I
Korczmín IG-3 2100—1653; D ₃	woda + gaz — — 82,5	255	5	0,76	218	0,3	73,0	27,0	—	0,0	Cl-Ca II
1045—1025; Cv	woda + gaz — — 83,9	237	8	0,80	216	0,1	80,7	19,1	—	0,2	Cl-Ca II
Kock 7 1374—1368; C	woda + ślady ropy — 89,0	—	11	0,68	—	0,08	—	—	—	—	Cl-Ca III
Łągów 1 1785—1781; C ₂	woda — 87,0	—	5	0,67	—	—	67	32	—	1	Cl-Ca III
Niedrzwica 3 2370—2360; Cv	woda + ślady ropy — 68,9	—	80	0,87	—	0,6	79,3	20,1	—	0,5	Cl-Ca II
Strzelce IG-2 1233—1224; D ₁	woda + gaz — — 63,9	323	17	0,65	276	0,07	68	31	—	1	Cl-Ca III
Świdno IG-1 1428—1492; D ₃₊₂	woda — 69,3	176	5,73	0,74	232	0,4	75	24	—	1	Cl-Ca III
Terebiń IG-2 2375—2360; D ₂	woda + gaz — — 100	551	7	0,67	113	0,06	70	29	—	1	Cl-Ca III
Terebiń IG 3 2017—1997; D ₃	woda — 82,2	436	4	0,72	193	0,2	72	25	—	3	Cl-Ca III
Żyrzyn IG-1 1325—1320; C ₂	woda — 82,2	192	5	0,63	194	0,1	65,1	34,6	—	0,3	Cl-Ca III

SKŁAD CHEMICZNY WÓD O MINERALIZACJI POWYŻEJ 100 g/l
KARBONSKO-DEWONSKIE PODŁOŻE MEZOZOIKU OBSZARU LUBELSKIEGO

Nazwa otworu Badany poziom w m Stratygrafia	Rodzaj przy- pływu Mineralizacja wody w g/l	Br mg/l	J mg/l	rNa ⁺ rCl ⁻	Cl ⁻ Br ⁻	rHCO ₃ ⁻ · 100 rCl ⁻	Klasyfikacja Palmera				Klasyfikacja wg W.A. Su- lina z modyfi- kacją L. Bojar- skiego
							S ₁	S ₂	A ₁	A ₂	
Białobrzegi IG-1 2907—2532; D ₁	woda ze śladami gazu — 180,4	700	2	0,61	1421	0,03	62	37	—	1	Cl-Ca III/IV
Giełzew IG-1 2145—2109; D ₂	woda — 133,0 ślady ropy	476	6	0,59	170	1,2	60	39	—	1	Cl-Ca IV
Dęblin 7 2377—2377; Cn	woda z ropą — 131,7	—	3	0,63	—	0,06	63	37	—	0,0	Cl-Ca III
Kock IG-2 3200—3137; Dfr	woda z gazem — 133,2	930	24	0,46	88	0,09	45	54	—	1	Cl-Ca V
Kock IG-3 1462—1453; Cn	woda ze śladami gazu — 111,0	483	6	0,64	149	0,1	68	31	—	0,0	Cl-Ca III
Kock 7 2591—2571; Dfr	woda — 132,7	—	3,5	0,58	—	—	58	41	—	0,0	Cl-Ca V
Komarów IG-1 2548—2300; D ₂ + ₁	gaz ze śladami wody — 112,0	515	6	0,60	133	0,3	64,6	35,2	—	0,2	Cl-Ca III/IV
Korezmin IG-3 2769—2739; D ₁	woda — 183,0	965	6	0,61	119	0,03	64	36	—	0,0	Cl-Ca III
Opole Lubelskie 3 1630—1615; D ₁	woda z gazem — 101,0	—	6	0,63	—	—	63	37	—	0,0	Cl-Ca III
Rachanie IG-1 2443—2380; D ₁	gaz z wodą — 139,0	509	10	0,70	186,4	1,8	55	43	—	2	Cl-Ca III
Świdnik IG-1 2162—2119; Dfn	ropa naftowa z wodą zgazo- waną — 138,0	700	17	0,56	107	0,07	60	39	—	1	Cl-Ca IV
Tomaszów Lubelski IG-1 2600—2480; D ₂	woda ze śladami gazu — 152,0	435	5,5	0,65	214	0,06	65,5	34,5	—	0,0	Cl-Ca III
2342—2267; Dfr	woda z gazem — 154,0	2420	6	0,73	370	0,02	72,3	26,6	—	1,1	Cl-Ca III
Tarnawatka IG-1 1687—1456; D ₁	woda — 126,5	423	16	0,69	179	0,1	69	30	—	1	Cl-Ca III
Zubowice IG-5 2462—2430; Dfr	woda z gazem — 170,0	600	9	0,65	175	0,05	63	36	—	1	Cl-Ca III

Strefa wód o mineralizacji 1—10 g/l jest najlepiej udokumentowana, przy czym z omawianego obszaru CSRS wykorzystano 32 analizy chemiczne, a z terenu PRL — 10 (tab. I i II). Są to w większości wody typu wodorowęglanowo-sodowego (HCO₃-Na), charakteryzujące górną część basenu o intensywnej wymianie wód. W składzie chemicznym wód dominuje na ogół solność I (S₁) 70—90%, alkaliczność I (A₁) od 5—25% oraz alkaliczność II (A₂) od 2—15%.

Niski stosunek HCO₃⁻:Cl⁻ świadczy o głębokim zasięgu wód infiltracyjnych na obszarze CSRS, a znacznie mniejszym na obszarze lubelskim (ryc. 3). Niekiedy A₁ jest zastąpiona A₂, a wody typu HCO₃-Na wodami typu Cl-Mg i Cl-Ca, co świadczy o istnieniu strefy przejściowej do bardziej odizolowanej części basenu. Wody omawianej strefy występują przeważnie na głęb. 500—1600 m blisko miejsca wyklonowania się osadów karbonu i dewonu (ryc. 3).

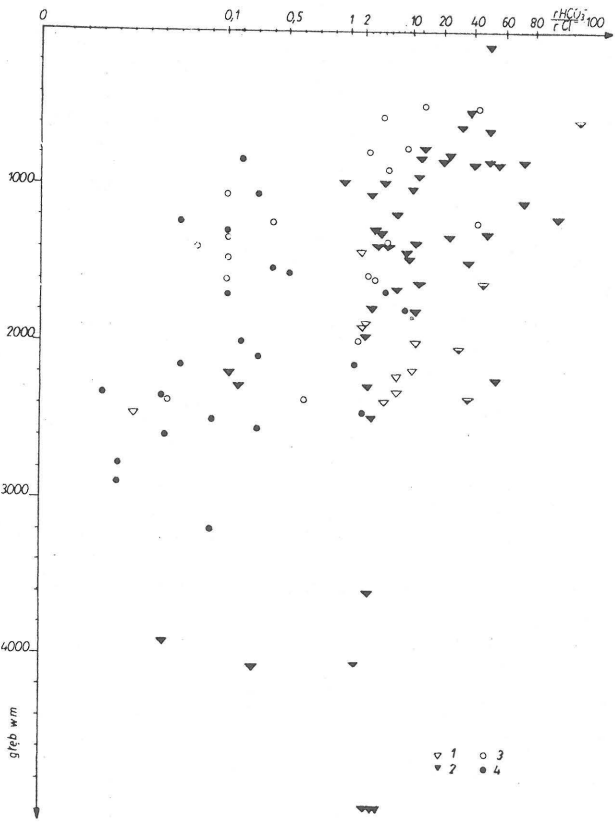
Zawartość bromu waha się od 0,6 do 22 mg/l i jest wartością naturalną, proporcjonalną do koncentracji soli w wodzie, o czym świadczy stosunek Cl:Br = 150—700. Drugi z pierwiastków biofilnych — jod waha się od 0,6 do 7,3 mg/l i w stosunku do koncentracji soli w wodzie osiąga nieznacznie podwyższone wartości. Jedynie w otworze Siedliska IG-1 piaskowce karbonu ze śladami ropy są wypełnione wodami o anomalnej zawartości jodu 14 mg/l w stosunku do mineralizacji 6,7 g/l i bromu 16 mg/l. Ta wyraźna koncentracja jodu w wodach podziemnych jest prawdopodobnie związana z substancją bitumiczną zawartą w skałach.

Strefa wód o mineralizacji 10—30 g/l jest udokumentowana na obu omawianych obszarach 28 analizami (tab. III i IV). Tworzy dewonu i karbonu, wystę-

pujące głównie na głębokościach 800—2300 m, są wypełnione wodami chlorkowo-wapniowymi, na ogół klasy I i II, o stosunku Na:Cl = 0,76—0,97, świadczącym o rozpoczęciu się w wodach podziemnych procesu metamorfizmu. Według charakterystyki Palmera są to wody o dominującej solności I (S₁) powyżej 80%, solność II (S₂) wynosi 5—20%, przy minimalnym udziale alkaliczności II (A₂) od 0,1 do 9%. Jedynie w otworze Némcičky utworzy dewonu na głęb. 5200 m są wypełnione wodami o niskiej mineralizacji 20 g/l, co świadczy o bardzo głębokiej wymianie wód w warunkach korzystnych dróg krążenia (ryc. 3). Natomiast na obszarze lubelskim w otworach Radzyń i Strzelce utworzy dewonu i karbonu leżą w obrębie silnie zmetamorfizowanych wód chlorkowo-wapniowych klasy III, przy stosunku Na:Cl = 0,65 i S₂ = 36%, charakteryzujących strefę utrudnionej wymiany wód.

Zawartość bromu przeciętnie waha się od 10 do 87 mg/l, przy wskaźniku Cl:Br = 100—380. Podobnie jak w wodach wyższej strefy, koncentracja bromu nie jest związana z obecnością substancji bitumicznych. Stwierdzono natomiast wyraźną zależność podwyższonej koncentracji jodu od obecności węglowodorów w skałach lub w wodzie.

Bez względu na głębokość występowania wód oraz wielkość mineralizacji stwierdzono znacznie podwyższone zawartości jodu (ryc. 4, 6). Szczególnie w omawianym obszarze CSRS koncentracja jodu w wodach karbonu i karbonu osiąga wysokie wartości 10—61 mg/l, co w stosunku do mineralizacji bromu jest wartością kilkaset razy przewyższającą zdolność jego koncentracji w wyniku procesów nieorganicznych. Na przykład w otworze Uhřice 3 w wodach dewonu, występujących na głęb. ok. 2300 m, stosunek Br:J jest



Ryc. 3. Diagramm zależności

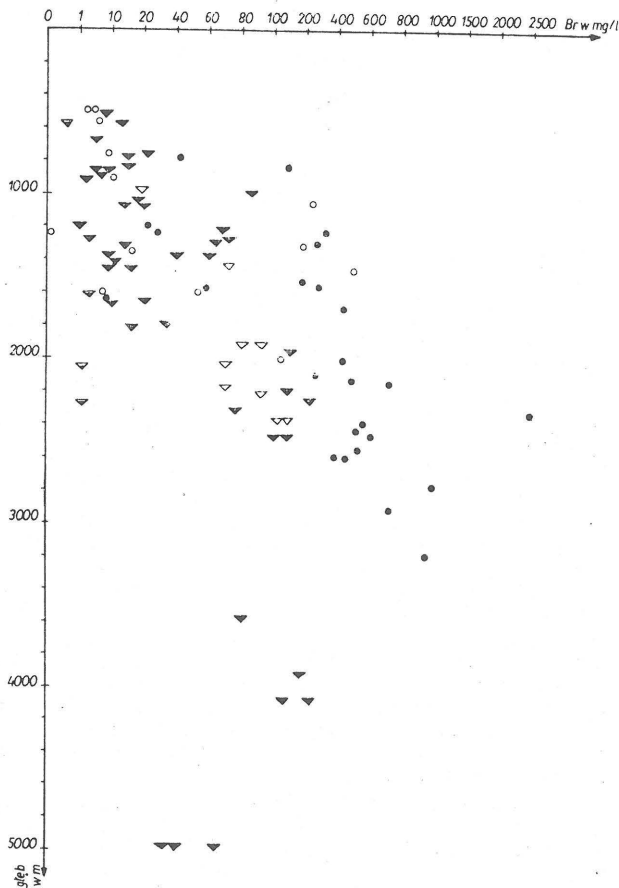
$\frac{rHCO_3^-}{rCl^-} \cdot 100$ od głębokości,

1 — wody w karbonie CSRS, 2 — wody w dewonie CSRS, 3 — wody w karbonie PRL, 4 — wody w dewonie PRL.

Fig. 3. Diagramme of dependence of

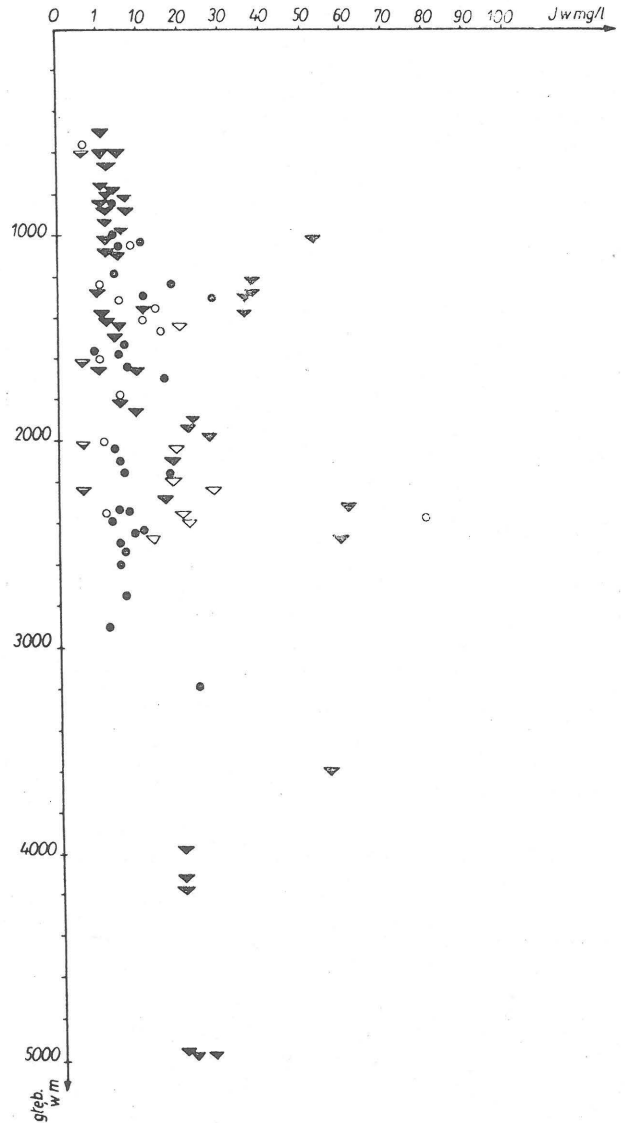
$\frac{rHCO_3^-}{rCl^-} \cdot 100$ on depth.

1 — water in Carboniferous of CSRS, 2 — water in Devonian of CSRS, 3 — water in Carboniferous of Poland, 4 — water in Devonian of Poland.



Ryc. 5. Diagramm zależności bromu od głębokości (ob-
jaśnienia jak na ryc. 3).

Fig. 5. Diagramme of dependence of bromine on
depth (explanations as given in fig. 3).

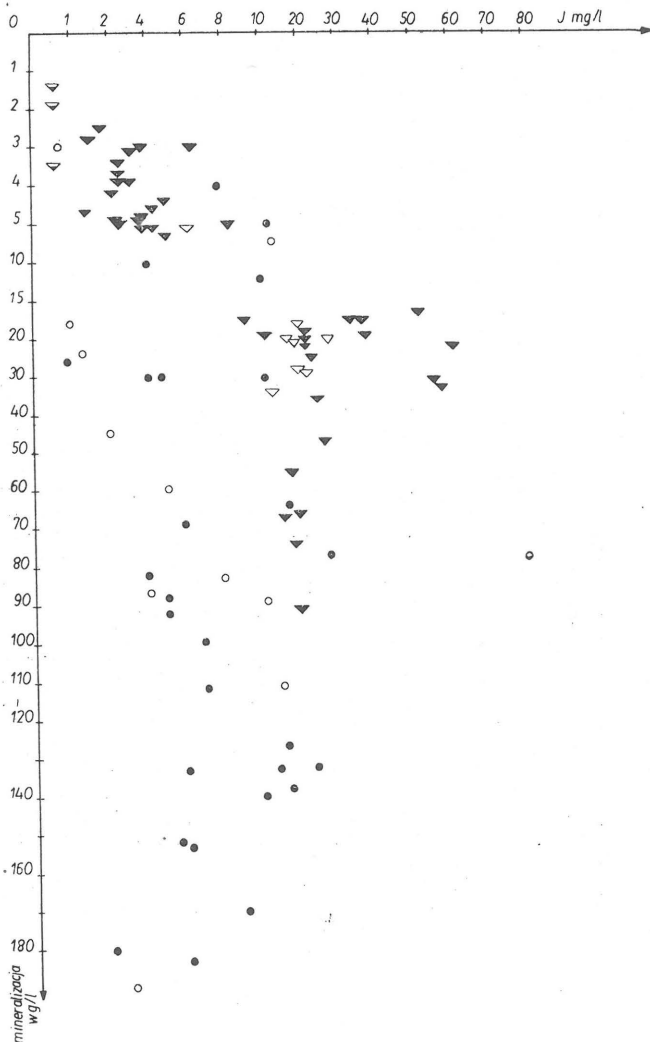


Ryc. 4. Diagramm zależności jodu od głębokości (ob-
jaśnienia jak przy ryc. 3).

Fig. 4. Diagramme of dependence of iodine on depth
(explanations as given in Fig. 3).

zbliżony do jedności, a często nie przekracza wartości 2. Porównując ten stosunek z wodami oceanicznymi, w których przewaga bromu nad jodem jest 122-krotna ($Br:J = 122$), nasuwa się wniosek, że koncentracja jodu jest tu bezpośrednio związana z substancją bitumiczną. Na obszarze lubelskim zawartości jodu są znacznie niższe i wahają się od 1 do 11 mg/l.

Strefa wód o mineralizacji 30—100 g/l obejmuje utwory dewonu i karbonu, występującego na omawianym obszarze CSRS na głębokości 1845—5500 m, a na Lubelszczyźnie na głęb. 1000—2500 m (tab. V i VI). Wzrost mineralizacji wód jest tu zależny przede wszystkim od warunków wymiany wód (różnej dla obu omawianych basenów i ich poszczególnych czę-



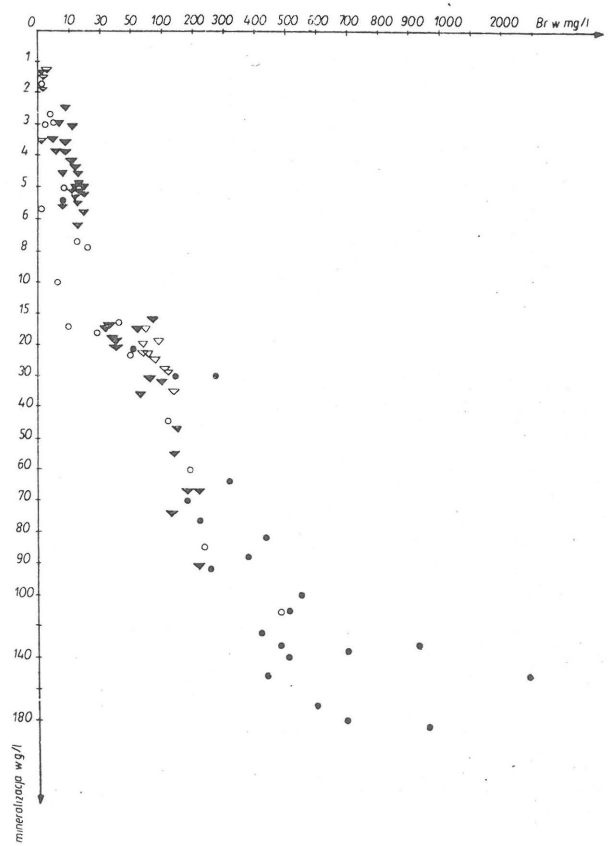
Ryc. 6. Diagram zależności jodu od mineralizacji (objaśnienia jak na ryc. 3).

Fig. 6. Diagramme of dependence of iodine on mineralization (explanations as given in fig. 3).

ści), w mniejszym stopniu — od głębokości. Są to przeważnie wody chlorkowo-wapniowe klasy III—V o bardzo wysokim stopniu metamorfizmu. W składzie wód dominuje S_1 i S_2 . Szczególnie wysoki stopień metamorfizmu, wyrażony stosunkiem $Na:Cl = 0,49—0,51$, stwierdzono w wodach dewonu otworów Kozłowice i Teśany, co wskazuje na istnienie tu bardzo dobrych warunków dla zachowania się złóż węglowodorów. W otworze Kozłowice uzyskano przyływ gazu z solanką oraz ze śladami bituminów.

Zawartość bromu waha się na ogół od 100 do 550 mg/l i jest proporcjonalna do mineralizacji, o czym świadczy stosunek $Cl:Br = 150—350$ (ryc. 7). Jod występuje w znacznie podwyższonych wartościach. Większą regularność występowania jodu stwierdzono na terenie omawianego obszaru CSRS, gdzie jego zawartość waha się od 15 do 58 mg/l. Natomiast na obszarze lubelskim zawartość ta jest mniejsza i wynosi średnio 2—28 mg/l. Tylko w otworze Niedrzwica 3 stwierdzono najwyższą wartość jodu, 80 mg/l występującą w wodach karbonu na kontakcie z ropą naftową (przyływ kilku litrów ropy).

Strefa wód o mineralizacji powyżej 100 g/l występuje tylko na obszarze lubelskim (tab. VII). Są to wody chlorkowo-wapniowe, klasy III—V, charakteryzujące się obecnością S_1 i S_2 oraz śladowymi ilościami A_2 . Brom proporcjonalnie do mineralizacji waha się od 400 do 1000 mg/l i tylko w jednym przypadku osiąga dużą wartość 2420 mg/l. Mimo wysokich mineralizacji solanek, wartości jodu nie zwiększają się i wynoszą 2—24 mg/l. Podwyższone zawartości jodu występowały prawie zawsze w wodach ze śladami ropy lub gazu.



Ryc. 7. Diagram zależności bromu od mineralizacji (objaśnienia jak na ryc. 3).

Fig. 7. Diagramme of dependence of bromine on mineralization (explanations as given in fig. 3).

Szczegółowa analiza składu chemicznego wód w nawiązaniu do budowy geologicznej omawianych basenów pozwoliła na wyjaśnienie przydatności jodu i bromu jako wskaźników ropo- i gazonośności. Na diagramie wykazano niezależność występowania jodu od głębokości (ryc. 4). Duże wartości jodu, wynoszące 30—60 mg/l, koncentrują się w górnych częściach diagramu i wskazują na małe głębokości. Natomiast koncentracja bromu jest uzależniona w dużej mierze od głębokości, co szczególnie obserwuje się na terenie Polski, gdzie następuje płytsza wymiana wód (ryc. 4).

Zawartość jodu nie wzrasta wraz ze wzrostem ogólnej mineralizacji (ryc. 6). Największa koncentracja jodu występuje w wodach o niskiej mineralizacji. Natomiast wzrost zawartości bromu następuje proporcjonalnie do mineralizacji wód, co świadczy o jego nieorganicznym pochodzeniu (ryc. 7). Jon wodorowęglanowy, będący wskaźnikiem wymiany wód, wskazuje na ich głęboką wymianę na terenie omawianego obszaru CSRS, a znacznie płytszą — na obszarze lubelskim (ryc. 3).

Sumując należy stwierdzić, że koncentracja bromu w wodach odbywa się dzięki procesom nieorganicznym proporcjonalnie do stężenia soli. Natomiast koncentracja jodu w wodach podziemnych jest zależna przede wszystkim od substancji organicznej — bitumicznej. Stopień koncentracji jodu w wodach zależy od wielu czynników geologicznych, co nie jest jeszcze w pełni wyjaśnione. Dotychczasowe badania wykazały m.in. brak większej koncentracji jodu w wodach wypełniających słabo zailone skały węglanowe, w przeciwieństwie do margli, w których koncentracja jodu oraz substancji bitumicznej wzrasta.

W programie dalszej współpracy między Urzędem Geologicznym w Warszawie przewiduje się kontynuację dalszych badań wód jodowych jako bezpośredniego wskaźnika ropo- i gazonośności.

LITERATURA

1. Bojarski L. — Jod i brom jako wskaźniki hydrochemiczne występowania węglowodorów w mezozoiku i paleozoiku północnej Polski. *Kwart. Geol.* 1966 nr 1.
2. Bojarski L. — Parametry hydrochemiczne rop i gazoności. *Nafta* 1976 nr 8.
3. Collins A. G. — *Geochemistry of oilfield waters.* Elsevier Publ. Co. 1975.
4. Goldschmidt V. M. — The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *Journ. Chem. Soc.* 1937 no. 1.
5. Gurewicz W. I. — Niektoryjne danne ob assimilacji joda rastienjami w rajonie rasprostranienija jednych wod. *Geologija i Razwiedka* 1963 nr 7.
6. Krejci-Graf K. — Data on the geochemistry of oil waters. *Geol. Jb.* 1978 nr 25.
7. Krotowa W. A. — O chlor-bromnom koeficientie podziemnych wod. *Geologija i Razwiedka* 1963 nr 7.
8. Michaliček M., Gazda S., Ondrej F. — *Tvorba a klasifikácia minerálnych vod zapadnych Karpat.* Geol. Ustav Dion. Stura. 1975.
9. Wernadski W. I. — *La Géochimie.* Paris 1924.

SUMMARY

The paper presents hydrochemical characteristics of the Paleozoic of selected areas in Czechoslovakia and Poland. Oil- and gas-bearing potential of Paleozoic rocks was estimated mainly on the basis of genetic indices of biophile elements — iodine and bromine. The analysis covered waters from Devonian and Carboniferous rocks underlying Carpathian flysch in the Brno-Kozlovice region in Czechoslovakia and those from coeval rocks underlying the Cretaceous in the Lublin region in Poland.

The maximum contents of iodine and bromine recorded in Czechoslovakia are equal 61 mg/l and 550 mg/l, respectively, and in Poland — 80 mg/l and 2,2420 mg/l. The content of iodine does not increase along with depth, being the highest in low-mineralized waters, and it is genetically related to oil. The content of bromine increases along with mineralization, which shows that it is of limited usability for prognosis of oil- and gas-bearing potential.

The study was based on 108 chemical analyses of water, the results of the most important of which are given in the tables.

РЕЗЮМЕ

В статье представлена гидрохимическая характеристика палеозоя избранных районов Чехословакии и Польши. Оценка нефти и газоносности осадков палеозоя проведена главным образом на основании генетических показателей биофильных элементов иода и брома. Для этой цели были использованы воды заполняющие осадки девона и карбона на территории Чехословакии, лежащие под карпатским флишем в районе Брно-Козловице, а также на территории Польши — воды девона и карбона находящиеся под отложениями мела в любельском районе.

В Чехословакии были определены максимальные содержания: иода 61 мг/л и брома — 550 мг/л, а в Польше — соответственно 80 мг/л и 2 420 мг/л. Содержание иода не увеличивается вместе с глубиной и самая большая его концентрация встречается в слабо минерализированных водах; он генетически связан с нефтью. Содержание брома увеличивается с минерализацией, что указывает на его малую пригодность для прогнозирования нефтегазоносности.

В статье используются 108 химических анализов вод. Самые важные из них составлены в табелях.