

Pochodzenie mineralnych wód chlorkowo-sodowych w rejonie Rzeszowa w świetle badań izotopowych ($\delta^{18}\text{O}$ i δD , $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{37}\text{Cl}$) i chemicznych

Anna Baran¹, Andrzej Pelc², Stanisław Chmiel³, Stanisław Hałas²



A. Baran



A. Pelc



S. Chmiel



S. Hałas

Origin of saline waters in the vicinity of Rzeszów in light of isotope ($\delta^{18}\text{O}$ i δD , $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{37}\text{Cl}$) and hydrochemical studies. *Prz. Geol.* 60: 657–664.

Abstract. Several decades ago during exploration for additional resources of tap water a saline water deposit (Cl-Na, J, Fe, B type) has been discovered in the area of Rzeszów hospital park. Nowadays this water is exploited for balneological purposes. In the frame-work of this study for the first time the following stable isotopes: $\delta^{18}\text{O}$ i δD , $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{37}\text{Cl}$ and radiocarbon were determined in order to elucidate the origin of

water, its mineralization and quality. Oxygen and hydrogen isotope data leads to conclusion that these waters were formed in a warm pre-Pleistocene period or they are mixture of Miocene seawater with Pleistocene infiltration waters. Carbon isotopic composition ($\delta^{13}\text{C} = -8.65\text{‰}$) of bicarbonate is characteristic for deep pore waters occurring in sedimentary rocks, whereas distinctly positive and negative $\delta^{37}\text{Cl}$ value rather excludes origin of chlorine ion from an open sea basin. Absence of radiocarbon (in Rzeszów well) indicates no admixture of recent infiltration waters, hence these waters are well preserved from anthropogenic pollution. This is further confirmed by very low concentration of nitrate.

Keywords: saline waters, Rzeszów region, water derivation, stable isotopes, bicarbonate, chlorine ion, nitrates

Do podstawowych cech fizyczno-chemicznych wody określających jej właściwości należy mineralizacja. To pojęcie określa sumę stężeń wszystkich mineralnych składników wody (Słownik hydrogeologiczny, 2002). Mineralizacja wody jest często wykorzystywana do klasyfikacji wód i oceny jej jakości. Terminem „solanka” są określane zazwyczaj wody zmineralizowane (chlorkowo-sodowe) o minimalnej zawartości składników stałych wynoszących 35 g/dm^3 (3,5%), w niektórych podziałach nawet 50 g/dm^3 (5%) (Dowgiałło, 1969). Zgodnie z ustawą z dnia 9 czerwca 2011 r. „Prawo geologiczne i górnicze”, termin „solanka” stosowany jest obecnie do wód podziemnych o zawartości rozpuszczonych składników mineralnych stałych, nie mniejszej niż 35 g/dm^3 (3,5%). W myśl tej ustawy za wody lecznicze uznaje się wody podziemne o podwyższonej zawartości składników o udokumentowanych właściwościach farmakodynamicznych, np. jonu żelazowego (wody żelaziste), fluorkowego (wody fluorkowe), tak też określa się wody jodkowe, siarczkowe, krzemowe, radonowe, kwasowęglowe, szczawowe. Wody zmineralizowane i lecznicze są wykorzystywane są w Polsce do balneoterapii, w miejscach ich występowania powstały uzdrowiska.

Już w XVI i XVII w. w Sołonce, około 20 km w kierunku SE od Rzeszowa (ryc. 1), były eksploatowane tzw. wody solankowe. Fotografia tego ujęcia jest pokazana na ryc. 2. Badania dendrochronologiczne prof. dr. hab. Marka Krąpca z AGH w Krakowie wykazały, że warzono tam sól na dużą skalę (Kłós, 2010). Obecnie powstała tutaj minitężnia solankowa.

Kolejne informacje o wodzie chlorkowo-sodowej na tym obszarze dotyczą ujęcia zlokalizowanego na terenie parku Szpitala Miejskiego przy ulicy Rycerskiej w Rzeszowie. Prace wiertniczo-badawcze i laboratoryjne, związane z wykonaniem otworu S-2, były prowadzone w latach 1969 i 1982. Ze względu na niską wydajność otworu postanowiono go zamknąć, zabezpieczając przed zniszczeniem. Powtórne badania wykonane w 2007 r. potwierdziły, że woda z odwiertu S-2 posiada cenne walory lecznicze i może być wykorzystana w hydroterapii (Lewkiewicz-Małysa & Roszczynialska, 2007). Omawiane wody w rejonie Rzeszowa można zaliczyć do solanek podkarpackich występujących wzdłuż Pogórza Karpackiego w pasie solanek sanocko-przemyskich, w zachodniej części żup ruskich (Bielenda, 2010).

Pochodzenie większości solanek na obszarze Karpat i zapadliska przedkarpackiego (występujących zarówno w osadach fliszowych, jak i starszych utworach ich podłoża) jest związane z ich postacią monogeniczną lub poligeniczną (Dowgiałło, 1980). W odróżnieniu od monogenicznych (infiltracyjnych wód płytkich) postaci poligeniczne obejmują wody o wyższej mineralizacji, zawierające obok składowej infiltracyjnej domieszki reliktowych wód morskich wody uwalniane z minerałów ilastych w procesach diagenety lub metamorfizmu.

Przykładem wód poligenicznych antykliny iwonickiej są wody mineralne Iwonicza Zdroju, opisane m.in. przez Porowskiego (2001, 2006) oraz Baran & Hałasa (2011).

¹Inżynierii Technicznej, Państwowa Wyższa Szkoła Techniczno-Ekonomiczna im. Ks. Bronisława Markiewicza w Jarosławiu, ul. Czarnieckiego 16, 37-500 Jarosław; annabaran1212@o2.pl.

²Zakład Spektrometrii Mas, Instytut Fizyki, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin; andrzej.pelc@umcs.pl, stanislaw.halas@umcs.pl.

³Zakład Hydrologii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Al. Kraśnicka 2d, 20-718 Lublin; stanislaw.chmiel@umcs.pl.

Dowgiałło (1971; Dowgiałło & Sławiński, 1979) nie wyklucza również procesów migracji solanek powstałych wskutek ewaporacji wody morskiej (np. ze stref sfałdowanego miocenu morskiego w brzeźnych strefach Karpat fliszowych) z różnymi wodami paleoinfiltacyjnymi. Zuber & Grabczak (1985) przedstawiają odmienne poglądy odnośnie pochodzenia wód solankowych Karpat: ich pochodzenie jest związane z dehydratacją minerałów ilastych w procesach diagenety. Geneza wielu solanek nie została jeszcze dobrze rozpoznana. Przykładem jest woda z otworu McAllen w Krośnie. Jej skład izotopowy wskazuje na pochodzenie związane z kompaktacją i diagenetą utworów fliszowych (Dowgiałło, 1980).

W interpretacjach hydrogeologicznych cennym uzupełnieniem danych nt. chemizmu wód są oznaczenia izotopów trwałych tlenu i wodoru w wodzie oraz węgla w wodorowęglanach. Zmienność składu izotopowego tlenu i wodoru w cząsteczkach wody wynika z czynników fizycznych związanych z przemianami fazowymi wody i jej krążeniem w obrębie przeszłych cykli hydrologicznych, co pozwala określić w wiarygodny sposób jej genezę. Oznaczenia te zostały wykonane w ramach niniejszej pracy, a ponadto wykonano precyzyjną analizę stosunku izotopowego chloru w wodzie, co jest nowością w skali kraju.

Generalnie, za idealne znaczniki można uważać jedynie te, które wchodzi w skład cząsteczek wody (pomiaru stosunków trwałych izotopów tlenu ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) i wodoru ($^2\text{H}/^1\text{H}$) w cząsteczkach wody lub będące substancją rozpuszczoną w wodzie, np. Cl). Znaczniki, będące częścią składników rozpuszczonych w wodzie (np. ^{13}C w HCO_3^-) są znacznikami substancji rozpuszczonych i nie reprezentują wody w sposób bezpośredni.

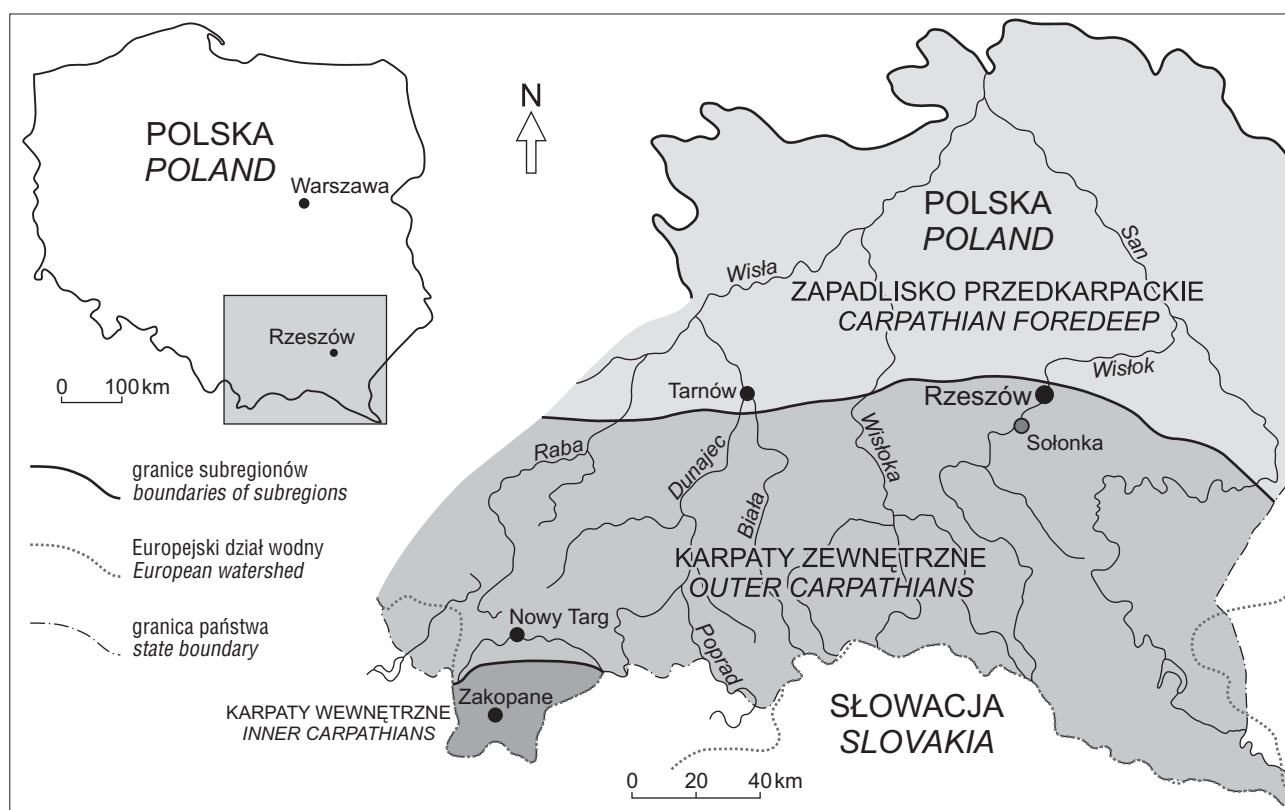
Badania stosunków izotopowych chloru mają zastosowanie w geologii i hydrologii do rozpoznawania pochodzenia i śledzenia cyrkulacji wód gruntowych. Przez badanie stosunku izotopowego $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ można również rozpoznać pochodzenie jonu chlorkowego w wodach naturalnych, a także zweryfikować źródła antropogenicznych substancji zawierających chlor (Eggenkamp, 1994).

Zawartość pierwiastków występujących w stanie rozpuszczonym, ich stosunki jonowe oraz wybranych izotopów naturalnych w wodach solankowych rejonu Rzeszowa zostały zinterpretowane z uwzględnieniem warunków redukcyjno-utleniających panujących w badanej warstwie wodonośnej.

BUDOWA GEOLOGICZNA I WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

Pod względem fizyczno-geograficznym wg Kondrackiego (1998) Rzeszów położony jest na pograniczu dwóch prowincji: zapadliska przedkarpackiego i Zewnętrznych Karpat Zachodnich (ryc. 1). W obrębie Północnego Podkarpacia występują dwa główne mezoregiony: Pradolina Podkarpacka i Podgórze Rzeszowskie. Południowa część miasta leży w obrębie Zewnętrznych Karpat Zachodnich i stanowi fragment Pogórza Dynowskiego.

Pod względem budowy geologicznej obszar Rzeszowa znajduje się w obrębie zapadliska przedkarpackiego, jednego z największych basenów sedymentacyjnych w Europie środkowej. Tworzy ono nieckę wypełnioną osadami mioceniowymi, wykształconymi jako ropy, mułowce i łupki z wkładkami piasków (Oszczytko, 1996). Przekrój geologiczny przez region Rzeszowa jest pokazany na ryc. 3.



Ryc. 1. Miejsce badań na tle podziału hydrogeologicznego zlewni górnej Wisły wg Paczyńskiego & Sadurskiego (2007)

Fig. 1. The location of the study area on the hydrogeological background of the upper Vistula river watershed, cf. Paczyński & Sadurski (2007)



Ryc. 2. Samowypływ wody mineralnej „Żupa solna” w miejscowości Sołonka k. Rzeszowa. Fot. A. Baran

Fig. 2. Spring of saline water „Żupa solna” in Sołonka village near Rzeszów. Photo by A. Baran

Dolinę Wisłoka wypełniają osady zlodowacenia środkowopolskiego, głównie żwiry, a powyżej piaski (Oszczypko, 1996).

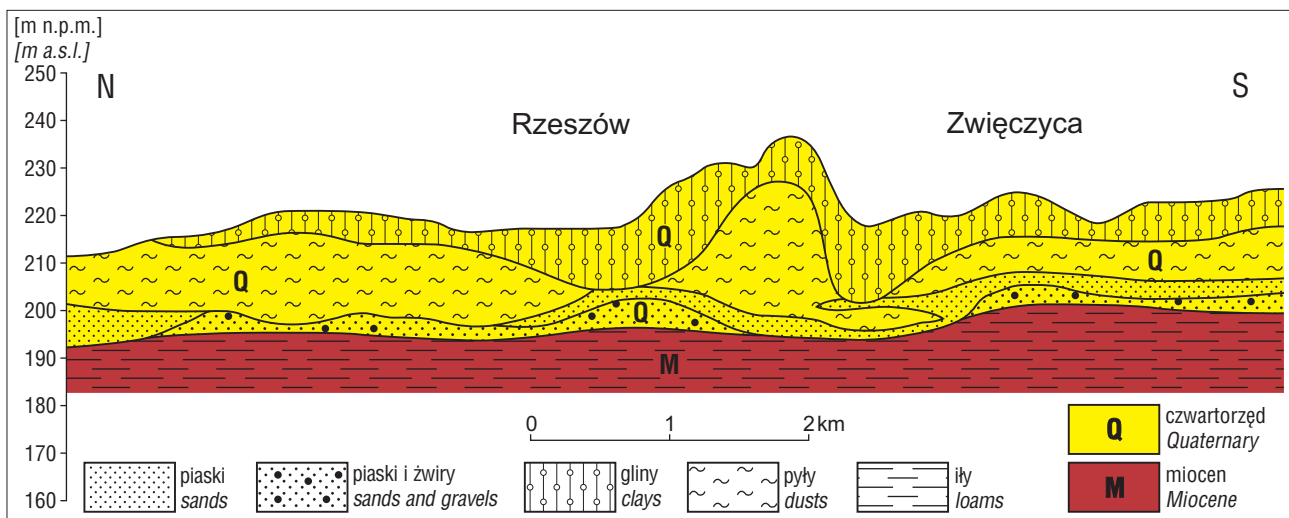
W rozwoju zapadliska można wyróżnić dwa etapy. Pierwszy – powstanie basenu wewnętrznego, leżącego na przedpolu Karpat w części południowej, gdzie osady miocenu złożone zostały na sfałdowanym fliszu. W drugim etapie na przedpolu sfałdowanych Karpat zewnętrznych i sfałdowanych utworów miocenu (basen wewnętrzny) powstał basen zewnętrzny, obejmujący obszar obecnego

zapadliska. W wyniku tak przebiegającego rozwoju w zapadlisku wydzielić można miocen autochtoniczny, reprezentujący niesfałdowane obszary płytkiego morza oraz miocen allochtoniczny (na południu), reprezentujący osady morza głębszego. Generalnie, formacje solonośne związane z osadami miocenu morskiego występują wzdłuż całego brzegu Karpat Zachodnich i Wschodnich. W zapadlisku wyraźnie zaznaczyło się w neogenie zróżnicowanie osadów pod względem stratygrafii i rozwoju facjalnego. Kierunek tych zmian to N-S (basen zewnętrzny – basen wewnętrzny). Osady basenów sedimentacyjnych różnią się miąższością i wykształceniem facjalnym. W basenie wewnętrznym powstały osady o znacznej miąższości (ilaste) oraz facji chlorkowo-siarczanowej (złoża soli kamiennej) i głębsze facje. W basenie zewnętrznym utworzyły się osady płytkiego morza, lagunowe, siarczanowo-węglanowe (z nich powstały złoża siarki). Zmienność litologiczna bardzo utrudnia przeprowadzenie korelacji osadów w zapadlisku (Oszczypko, 1996).

Zapadlisko przedkarpackie w części wschodniej ma kształt trójkąta, z wierzchołkiem w rejonie ujścia Sanu do Wisły i podstawą, którą jest brzeg nasunięcia karpackiego od Krakowa po Przemyśl. Wypełniają je morskie twory miocenu autochtonicznego. W okolicach Rzeszowa pod utworami miocenu występują fliszowe osady Karpat zewnętrznych jednostki skolskiej (Nowicki, 2007). Są to głównie naprzemianległe piaskowce i łupki. W strefie przypowierzchniowej leżą twory czwartorzędowe o zmiennej miąższości, uzależnionej głównie od morfologii stropu podłoża mioceńskiego (Woiński, 1994). Na południe od Rzeszowa osady czwartorzędowe zalegają bezpośrednio na fliszowych utworach Karpat Zewnętrznych.

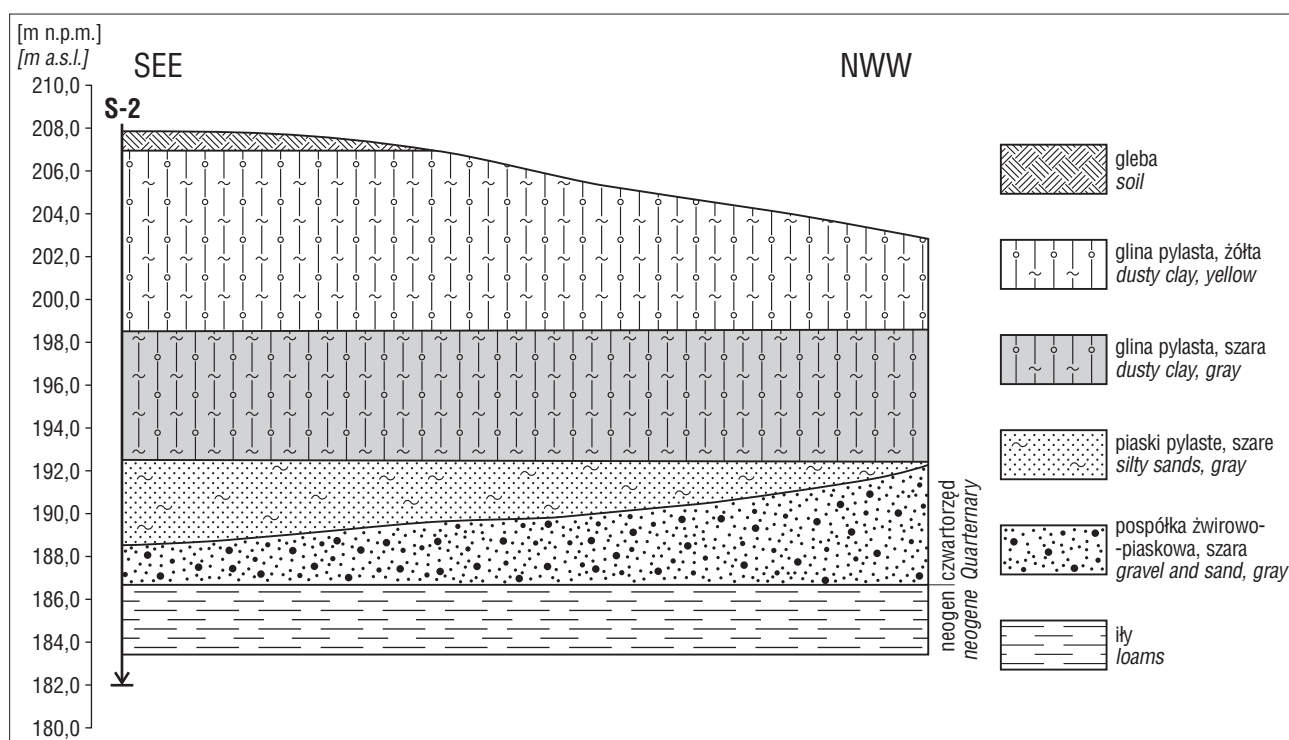
W bezpośrednim sąsiedztwie nasunięcia karpackiego oraz częściowo pod nim występuje facja chlorkowa ze złożami soli kamiennej, natomiast na północ od niego rozpowszechniona jest facja siarczanowa z anhydrytami, której brak jest w rejonie Rzeszowa.

Mioceński poziom wodonośny, z którego eksploatuje się badane wody, jest usytuowany wśród ilów w obrębie piaszczysto-żwirowych osadów akumulacji rzecznej. Stropową partię warstwy wodonośnej stanowią piaski pylaste, szare



Ryc. 3. Przekrój geologiczny przez region Rzeszowa wg Gorczyca & Krawczyka (2002)

Fig. 3. Geological cross-section of the Rzeszów city area according to Gorczyca & Krawczyk (2002)



Ryc. 4. Przekrój geologiczny otworu S-2 według dokumentacji hydrogeologicznej (Kisły, 1987), zmodyfikowany
Fig. 4. Geological cross-section around S-2 borehole according to hydrogeological documentation (Kisły, 1987), modified

(ryc. 4). Układ warstw utworów, praktycznie nieprzepuszczalnych (gliny – pylasta żółta i szara), na badanym obszarze odbiega od warunków na terenach przyległych (Kisły, 1987).

Warunki geologiczne zapewniają naturalną ochronę przed infiltracją oraz transportem w środowisku wodnym niebezpiecznych substancji pochodzenia organicznego i antropogenicznego. Wydajność poziomego wodonośnego jest uzależniona od miąższości warstwy piaszczysto-żwirowej i wynosi 1,6 m³/h (Dokumentacja hydrogeologiczna, 1987).

METODYKA POMIARÓW SKŁADU IZOTOPOWEGO I JONOWEGO

Badania izotopowe $\delta^{18}\text{O}$ i δD

Badania izotopowe $\delta^{18}\text{O}$ i δD w wodzie względem wzorca międzynarodowego VSMOW zostały wykonane na analizatorze laserowym PICARRO L2130-i w Zakładzie Hydrologii Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Próbkę wody do badań zostały pobrane z kranu na głowicy odwiertu S-2 w Rzeszowie oraz samowypływie w Sołonce do 1,5-litrowych butelek i dostarczone do laboratorium w szczelnie zamkniętych butelkach. Dokładność analizy składu izotopowego wody wynosiła $\pm 0,1\%$ dla $\delta^{18}\text{O}$ i $\pm 0,1\%$ dla δD .

Badania $\delta^{13}\text{C}$

Badania $\delta^{13}\text{C}$ zostały wykonane w Zakładzie Spektrometrii Mas w Lublinie. Dwie próbki wody zostały pobrane w kranie na głowicy odwiertu S-2 i szczelnie zamknięte w litrowych butelkach. Pobór próbki wody z samowypływu w Sołonce jest pokazany na fotografii (ryc. 2). Przed

pomiarami wodę przefiltrowano, a węglan zrównoważono izotopowo z H₂O w temp. 25°C. Węglań z wody wytracano za pomocą chlorku baru z dodatkiem amoniaku. Próbkę węglanu (10 mg) i oddzielnie 1 mL porcję 100% kwasu ortofosforowego umieszczano w szklanym układzie próżniowym typu McCrea (1950). Po odgazowaniu układu do ciśnienia poniżej 10⁻² hPa, zamykano układ i zalewano próbkę kwasem. Wydzielający się dwutlenek węgla kondensowano w wymrażarce zanurzonej w ciekłym azocie. Po zakończeniu reakcji CO₂ wprowadzano do kanału próbki (dwukanałowego) układu dozującego spektrometru mas. Analizę izotopową przeprowadzono za pomocą 3-kolektorowego spektrometru mas typu Niera (przebudowany spektrometr MI-1305). Dokładność pomiarów wartości $\delta^{13}\text{C}$ wynosiła $\pm 0,06\%$.

Badania izotopowe $\delta^{37}\text{Cl}$

Do badań pobrano dwie próbki wody w kranie na głowicy odwiertu i szczelnie zamknięto w litrowych butelkach. Oznaczenia $\delta^{37}\text{Cl}$ zostały wykonane w Zakładzie Spektrometrii Mas IF UMCS w Lublinie, gdzie została opracowana i przetestowana nowa metoda pomiaru stosunków izotopowych chloru przez Hałas & Pelca (2008, 2009). Polega ona na spektrometrii mas jonów ujemnych. W tym spektrometrze komora jonizacyjna źródła jonów została zastąpiona metalowym cylindrem z umieszczoną wewnątrz spiralną katodą. Wewnątrz cylindra następuje generacja jonów ³⁷Cl⁻ i ³⁵Cl⁻. Wydajność generacji zależy od materiału, z którego wykonany jest cylinder i katoda oraz od ich temperatury. Dzięki nowej metodzie uzyskano większą dokładność pomiarową (ok. 0,005‰), co jest niezwykle istotne ze względu na bardzo mały przedział

zmienności stosunków izotopowych chloru w przyrodzie, który wynosi zaledwie 2%.

Do analizy stosunków izotopowych chloru niezbędna jest konwersja zawartego w wodzie chloru do postaci gazowego chlorometanu. Konwersja ta zachodzi w trzech etapach:

- wytracenie z wody chlorku srebra przy użyciu AgNO_3 ,
- reakcja wymiany AgCl z jodometanem, w wyniku czego powstaje chlorometan (CH_3Cl),
- kriogeniczne odseparowanie powstałego chlorometanu od pozostałych produktów reakcji.

Tak spreparowany chlorometan ma identyczny skład izotopowy, jak chlor w badanej próbce wody zawierającej jon chlorkowy (Hałas & Pelc, 2009).

Pomiar stężenia azotanów

Za pomocą przenośnego kolorymetru wykonano dwukrotnie pomiary stężenia jonu azotanowego w wodzie z odwiertu S-2 (20.07.2011 i 11.09.2011), aby określić minimalną objętość próbki do ewentualnych dalszych badań. Ze względu na znikome (odpowiednio 0,1 i 0,5 mg/dm^3) zawartości azotanów w badanej wodzie, nie podjęto analiz składu izotopowego azotu.

Pomiar stężenia jonów

Badania składu fizyczno-chemicznego wody wykonano z próbek dostarczonych do laboratorium Zakładu Hydrologii UMCS w Lublinie. Odczyn wody i jej przewodność elektrolityczną właściwą mierzono miernikiem firmy WTW InoLab 1 współpracującym z elektrodą pH Hanna Instrument oraz elektrodą konduktometryczną TetraC WTW. Zasadowość oznaczono metodą miareczkową z wykorzystaniem kwasu solnego i wskaźnika mieszanego: zieleni bromokrezolowej i czerwieni metylowej. Podstawowe oznaczenia anionów i kationów wykonano metodą chromatografii jonowej z wykorzystaniem chromatografu jonowego firmy Metrohm MIC 3. W przypadku wody z odwiertu S-2 Rzeszów wodę do oznaczeń chromatografem jonowym rozcieńczono 1000-krotnie, natomiast w przypadku samowypływu Sołonka 100-krotnie.

Oznaczenie anionów wykonano na kolumnie Metrosep A Supp 5-250 (z supresją, na detektorze konduktometrycznym, objętość nastrzyku 20 μL). Oznaczenie kationów wykonano na kolumnie Metrosep C 4-150 (bez supresji chemicznej, na detektorze konduktometrycznym, objętość nastrzyku 20 μL). Limity detekcji w przypadku anionów były $<0,01 \text{ mg}/\text{dm}^3$, natomiast w przypadku kationów $<0,05 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Poprawność toku analitycznego sprawdzono przy wykorzystaniu wielojonowych standardów (IC Primus – certified multi-anion and multi-cation standard solution firmy Fluka).

CHARAKTERYSTYKA BADANYCH WÓD

Szczegółowe analizy składu chemicznego wody z otworu S-2 (Lewkiewicz-Małysa & Roszczyńska, 2007) zostały wykonane w laboratorium Wydziału Wiernictwa, Nafty i Gazu AGH w Krakowie (tab. 1), natomiast wody z Sołonki – przez Instytut Naukowo-Badawczy PZH w

Poznaniu w 2002 r. Badania te wykazały, że całkowita mineralizacja wody z Rzeszowa wynosiła 59,78 g/dm^3 . Wśród anionów przeważał jon chlorkowy Cl^- , a wśród kationów jon sodowy Na^+ . Na podstawie analiz wodę z ujęcia S-2 można określić jako chlorkowo-sodową, solankę 5,98%, jodkowo-żelazistą. Natomiast wodę z ujęcia „Żupa solna” w Sołonce należy zakwalifikować jako 0,68% wodę chlorkowo-sodową, jodkową.

Według nowej definicji, uwzględniającej kryterium mineralizacji, solanki rejonu Rzeszowa są także wysoko zmineralizowanymi wodami leczniczymi. Stosunkowo wysokie stężenia w tych wodach miały także bromki, bor, stront, bar oraz lit (tab. 1). Niskie stężenia notowano w przypadku azotanów oraz siarczanów.

Analizy chemiczne rzeszowskiej wody solankowej wskazują na stałość jej składu. Jak wynika z analiz przeprowadzonych w latach 2007 i 2012, mineralizacja wody i poszczególne wskaźniki fizyczno-chemiczne nie uległy zmianie w stosunku do badań pierwotnych przeprowadzonych bezpośrednio po wykonaniu odwiertu (lata 1969 i 1982). Wartości pH badanych wód oscylują w zakresie od 6,81 do 6,90, a przy tym wody charakteryzują się około czterokrotnie podwyższonymi zawartościami HCO_3^- i Ca^{2+} w stosunku do obecnie notowanych wartości w wodzie oceanicznej. W przypadku Na i Cl te wartości były prawie dwukrotnie wyższe.

Warunki redukcyjno-utleniające panujące w warstwie wodonośnej mają istotny wpływ na przebieg procesów hydrogeochemicznych i migrację pierwiastków. Aby je określić, posłużono się skalą redoks, której jednostką (rH) jest ujemny logarytm ciśnienia wodoru cząsteczkowego. Skala redoks przyjmuje wartości od 0 do 42, przy czym przyjmuje się, że przy wartościach $\text{rH} < 17$ warunki są redukcyjne, między 17 a 25 – przejściowe, a przy $\text{rH} > 25$ – utleniające (Macioszczyk & Dobrzyński, 2002). Zależność między wartością potencjału utleniająco-redukcyjnego (Eh) wyrażonego w voltach a wartościami wyrażanymi w skali redoks przedstawia równanie:

$$\text{rH} = (\text{Eh} + 0,06 \text{ pH}) / 0,03$$

W przypadku badanej wody z otworu S-2 w Rzeszowie otrzymuje się, przy założonej średniej wartości $\text{pH} = 6,83$ i potencjale redoks $\text{Eh} = 162 \text{ mV}$, na średnią wartość $\text{rH} = 19,06$; oznacza to, że w warstwie wodonośnej panują warunki przejściowe.

WYNIKI BADAŃ IZOTOPOWYCH I DYSKUSJA

Wyniki analiz chemicznych wskazują na stałość składu badanej wody. Jak wynika z analiz chemicznych z lat 1969 oraz 1982 i 2007, wahania koncentracji poszczególnych składników są niewielkie. Największe różnice dotyczą zawartości żelaza, której wzrost do ponad 15 mg/dm^3 powoduje zaklasyfikowanie tej wody jako lecznicza żelazista.

Wyniki pomiarów składu izotopowego tlenu i wodoru H_2O , $\delta^{13}\text{C}$ oraz $\delta^{37}\text{Cl}$ dla badanych wód mineralnych zestawiono w tabeli 2.

Wody Karpat i zapadliska przedkarpackiego mają bardzo urozmaiconą genezę, co dokumentuje niezwykle róż-

Tab. 1. Skład chemiczny badanych wód, ich pH, głębokość i stratygrafia warstwy wodonośnej. Wyniki archiwalne dla odwiertu S-2 Rzeszów zaczerpnięto z Lewkiewicz-Małysa i Roszczyńska (2007)*, zaś dla „Żupy solnej” Sołonka z dokumentacji Państwowego Zakładu Higieny, Instytut Naukowo-Badawczy, Poznań 2002**

Table 1. Chemical composition of the investigated waters, their pH, depth and stratigraphy of the aquifer. Data for S-2 Rzeszów from Lewkiewicz-Małysa and Roszczyńska (2007)* and for “Żupa solna” Sołonka from document of the Polish Institute of Hygiene, National Research Institute, Poznań 2002**

Odwiert <i>Drilling</i>	Rzeszów S-2		Sołonka „Żupa solna”	
	300,0		samowypływ <i>spring</i>	
Głębokość [m p.p.t.] <i>Depth</i>				
Stratygrafia warstwy wodonośnej <i>Stratigraphy of aquifer</i>	miocen <i>Miocene</i>		?	
	dane archiwalne* <i>archival data*</i>	badania własne marzec 2012 <i>own analysis March 2012</i>	dane archiwalne** <i>archival data**</i>	badania własne czerwiec 2012 <i>own analysis June 2012</i>
pH	6,81–6,86	6,9	8,1	8,35
rH	19,06	–	–	–
TDS [g/dm ³]	59,78	59,3	6,79	7,93
Przewodność [mS/cm] <i>Conductivity</i>	–	86,9 (25°C)	11,37	14,7 (25°C)
Cl ⁻ [g/dm ³]	36,34	36,4	3,545	4,5
HCO ₃ ⁻ [g/dm ³]	0,57	0,55	0,642	0,6
SO ₄ ²⁻ [g/dm ³]	0,00414	<0,01	0,027	<0,01
NO ₃ ⁻ [g/dm ³]	0,00022	<0,01	<0,0002	<0,01
Br ⁻ [g/dm ³]	0,1	0,1	0,0077	0,03
B ⁻ [g/dm ³]	0,008	–	–	–
J ⁻ [g/dm ³]	0,017	–	0,0056	–
F ⁻ [g/dm ³]	0,000375	0,001	0,00058	0,0007
Ca ²⁺ [g/dm ³]	1,481	1,45	0,059	0,04
Mg ²⁺ [g/dm ³]	0,812	0,8	0,029	0,03
Na ⁺ [g/dm ³]	20,01	19,9	2,43	3
K ⁺ [g/dm ³]	0,265	0,3	0,01	0,02
Fe ²⁺ [g/dm ³]	0,015	–	0,00075	–
Sr ²⁺ [g/dm ³]	0,0296	0,03	–	0,01
Ba ²⁺ [g/dm ³]	0,0015	0,001	–	0,001
Li ⁺ [g/dm ³]	0,0015	0,01	<0,00001	0,002

TDS – mineralizacja całkowita; total dissolved solids

nicowany skład izotopowy tlenu i wodoru (ryc. 5). Wody zasilane w klimatach cieplejszych niż klimat holocenu mają wyraźnie mniej ujemne wartości delta niż wody infiltracji holocenijskiej. Na diagramie $\delta^{18}\text{O} - \delta\text{D}$ są one nieco odsunięte w prawo od współczesnej światowej linii opadów (WMWL).

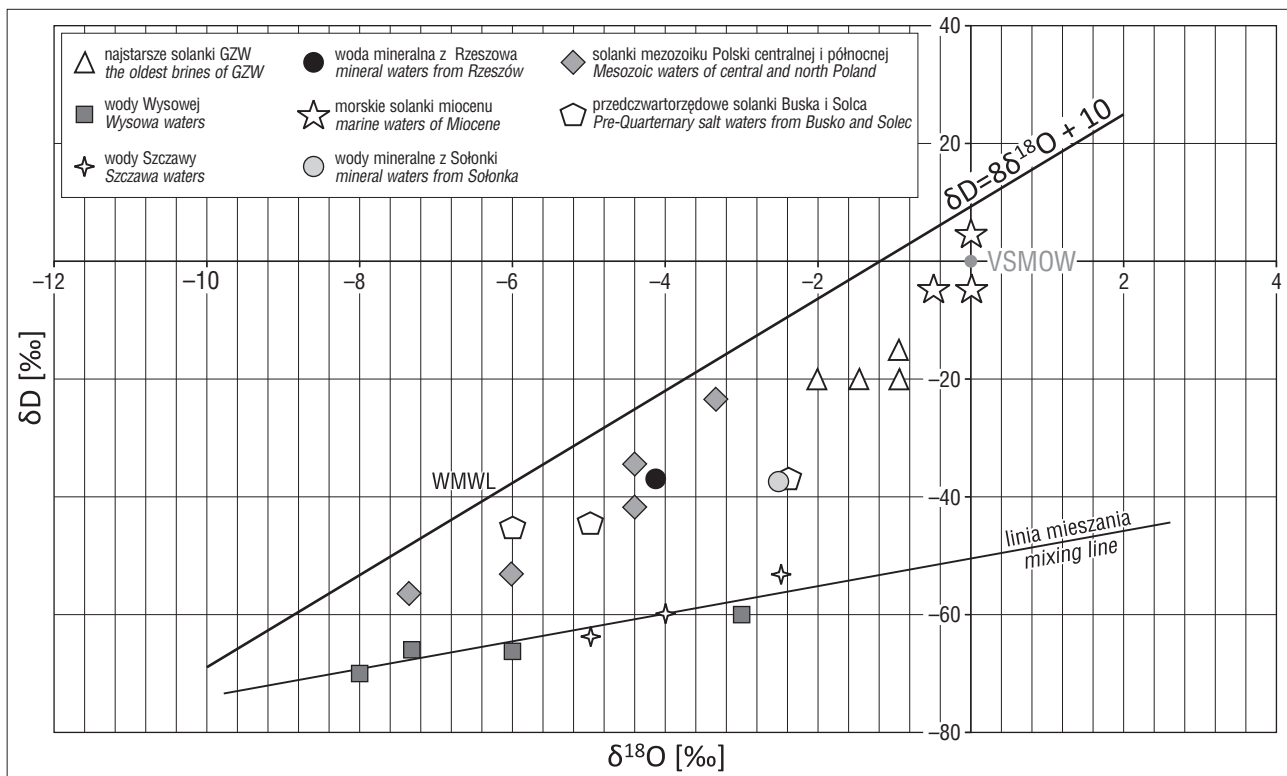
Tab. 2. Wyniki oznaczeń składu izotopowego badanych wód mineralnych
Table 2. The results of isotope analysis of investigated mineral waters

Odwiert <i>Borehole</i>	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^2\text{H}$ [‰]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta^{37}\text{Cl}$ [‰]
Rzeszów S-2	-4,02 ±0,08	-36,2 ±0,9	-8,65 ±0,06	0,41 ±0,02
Sołonka „Żupa solna”	-2,55 ±0,07	-36,2 ±0,8	+1,01 ±0,06	-0,58 ±0,05

Do jednoznacznej identyfikacji takich wód konieczne jest wykorzystanie danych hydrochemicznych i innych znaczników, gdyż podobne składy izotopowe mogą mieć wody będące rezultatem mieszania się różnych wód infiltracji czwartorzędowej z sedymentacyjną wodą morską.

Skład izotopowy badanych wód z rejonu Rzeszowa (ryc. 5) może być efektem zasilania zbiornika sedymentacyjnego w ciepłych okresach przedplejstocenijskich albo też mieszania się wód infiltracyjnych plejstocenu z morskimi wodami sedymentacyjnymi. W drugim przypadku można sądzić, że są to głównie wody infiltracji przedczwartorzędowej. Badania $\delta^{13}\text{C}$ rozpuszczonych węglanów potwierdzają tę tezę, gdyż wskazują wartości izotopowe zbliżone dla wód głębinowych, metamorficznych o różnym wieku.

Zawartość anionu jodkowego J⁻, wysokie stężenia jonów Na⁺, K⁺ oraz Ca⁺ pozwalają przypuszczać, że wody te mają częściowo charakter sedymentacyjny (Collins,



Ryc. 5. Skład izotopowy wodoru (δD) i tlenu ($\delta^{18}O$) w wodach solankowych rejonu Rzeszowa w porównaniu ze światową linią opadów Craiga (1961) i składem izotopowym wybranych wód występujących na terenie Polski wg Zubera (2007); GZW – Górnosławskie Zagłębie Węglowe
Fig. 5. Isotopic composition of water (δD and $\delta^{18}O$) in brines from Rzeszów area compared with world water line (Craig, 1961) and selected Polish mineral waters, cf. Zuber (2007); GZW – Upper Silesia Coal Basin

1975) i są przypuszczalnie zachowanymi wodami morskimi o przetworzonym składzie chemicznym i zasoleniu większym niż wody morskiej. Stężenia Cl^- oraz niektóre wskaźniki hydrochemiczne rozpatrywane wspólnie z danymi izotopowymi tych wód pozwalają sądzić, że ich zasolenie może wiązać się z ascencją wód słonych z podłoża fliszu, które są osadami morskiego miocenu. Takiemu pogładowi przeczy jednak uzyskana wartość $\delta^{37}Cl$, wyraźnie odbiegająca w stronę wartości dodatnich w porównaniu z wodą morską. Zatem należy sądzić, że solanka powstała w jakimś zbiorniku odciętym od morza otwartego.

Z kolei analizując budowę geologiczną badanego obszaru (łupki ilaste w sekwencjach z piaskowcami, zawierającymi wody o różnej mineralizacji i różnych ciśnieniach) nie można wykluczyć możliwości występowania procesów ultrafiltracji, w wyniku których (pod wpływem różnicy ciśnień) dochodzi do zwiększenia zasolenia wody niższej warstwy wodonośnej (Zuber, 2007; Coplen & Hanshaw, 1973). Przesunięcie składu izotopowego w górę (w prawo) może być częściowo wynikiem takich procesów, ponieważ woda wyciskana jest wówczas zubożona w ciężkie izotopy w stosunku do wody pozostającej. Jednak wskutek tego efektu skład izotopowy wody zmienia się nieznacznie, co zostało zaobserwowane w prostym modelu frakcjonowania Rayleigha (Fleischer i in., 1977). Woda morska poddana ultrafiltracji aż do czterokrotnego zwiększenia zasolenia wzbogaca się w $\delta^{18}O$ jedynie o 1‰.

Niezależnie od istniejących znaków zapytania odnośnie zasolenia badanej wody z całą pewnością można jednak zaznaczyć, iż w przeszłości geologicznej badanego

obszaru było dostatecznie dużo zróżnicowań morfologicznych, które powodując zmianę ciśnienia hydrostatycznego mogły prowadzić do procesów ultrafiltracji.

Wyznacznym dla solanek rzeszowskich wskaźnik hydrochemiczny Na^+/Cl^- jest identyczny jak wskaźnik wód morskich (stosunek molowy Na^+/Cl^- wynosi 0,85). Wskazuje on na bezpośrednie pochodzenie tych solanek od wody morskiej lub na obecność pewnej ich części składowej pochodzącej od wody morskiej. Powyższy wskaźnik jednocześnie wyklucza pochodzenie badanych solanek od wód dehydratacyjnych. Wody dehydratacyjne mają bowiem stosunek Na^+/Cl^- zazwyczaj powyżej jedności, co tłumaczone jest przez Oszczypkę & Zubera (2002) jako efekt uwalniania sodu podczas przemiany smektytów w illity.

Budowa geologiczna i dane izotopowe wskazują, że badane wody są bardzo słabo odnawialne i znajdują się w strefie utrudnionej wymiany. Należy także zaznaczyć, iż taka budowa geologiczna zapewnia im naturalną ochronę przed wpływem wód infiltracyjnych i zanieczyszczeń antropogenicznych. Przejawia się to również w śladowej koncentracji izotopu C^{14} (L. Palcsu, 2012, informacja ustna). Również stężenia azotanów oznaczone dla badanych wód wykazują niskie wartości. Powyższe wyniki pomiarów jednoznacznie wskazują na dobre odizolowanie zasobów tych wód mineralnych od infiltracji współczesnej oraz braku wpływu czynnika antropogenicznego.

UWAGI KOŃCOWE

W rejonie Rzeszowa istnieją duże możliwości eksploatacji leczniczych wód solankowych. Uruchomienie odwiertu S-2 i wykorzystanie wód leczniczych typu Cl-Na, Br, J, Fe, B

stwarza nowe perspektywy rozwoju dla miasta Rzeszowa. Obecnie w Ośrodku Wodolecznictwa są wykonywane zabiegi balneologiczne: kąpiele wannowe w solance, kąpiele solankowe kończyn górnych i dolnych, masaże wirowe kończyn w solance, masaże podwodny i perełkowy, krioterapia oraz inhalacje solankowe. Trwa dalsza rozbudowa Ośrodka Balneologii, a w planach jest budowa basenu solankowego.

Z kolei w Solonce w latach 2009–2010 powstała kaskada solna o charakterze zdrojowym, gdyż występujący w solankach jod ma właściwości zdrowotne. Obecnie solanka bogata w jod stała się jedną z atrakcji turystycznych i rekreacyjnych regionu.

Badania składu chemicznego i izotopowego solanek miasta Rzeszowa oraz w Solonce stanowią pierwszy, istotny etap prac nad wyjaśnieniem ich pochodzenia. Są także niezwykle ważne, chociażby ze względu na fakt wykorzystywania ich do celów leczniczych. Ponadto, obecnie na tym obszarze nie ma otworów hydrogeologicznych należących do krajowej sieci badawczo-obszerniczej wód podziemnych oraz monitoringu stanu ich jakości uwzględniających tego typu wody.

Prof. dr hab. Jan Dowgiałło z ING PAN w Warszawie był uprzejmy przeczytać manuskrypt pracy i podzielić się swoimi uwagami krytycznymi, dzięki którym autorzy ulepszyli ostateczną wersję pracy. Dziękujemy również recenzentom – prof. T. Perytowi i dr. P. Jezierskiemu – za wprowadzenie wielu poprawek. Dziękujemy również dr. L. Palcsu z instytutu ATOMKI w Debreczynie za analizę izotopu radiowęglu. Badania były finansowane ze środków w ramach projektu pn. „Podkarpacki fundusz stypendialny dla doktorantów”, realizowanego przez Urząd Marszałkowski Województwa Podkarpackiego, Departament Edukacji, Nauki i Sportu w Rzeszowie.

Literatura

BARAN A. & HAŁAS S. 2011 – Badania izotopowe wód mineralnych Iwonicza-Zdroju i Lubatówki. Biul. Państw. Inst. Geol., 444: 5–14.
BIELEND A. 2010 – Historia źródła solanki i kaskady solankowej w Solonce. Urząd Gminy Lubenia (www.ug@lubenia.pl).
COLLINS A.G. 1975 – Geochemistry of oil field waters. Developments in Petroleum Science, 1, American Elsevier Publishing Comp., New York, s. 496.
COPLEN T.B. & HANSHOW B.B. 1973 – Ultrafiltration by a compacted clay membrane. Oxygen and hydrogen isotope fractionation. Geochim. Cosmochim. Acta, 37: 2295–2310.
CRAIG H. 1961 – Isotopic variations in meteoric waters. Science, 133: 1702–1703.
DOWGIAŁŁO J. 1969 – Występowanie wód leczniczych w Polsce. [W:] Dowgiałło J. i in. (red.) Geologia surowców balneologicznych. Wyd. Geologiczne, Warszawa: 143–211.
DOWGIAŁŁO J. 1971 – Studium genezy wód zmineralizowanych w utworach mezozoicznych Polski Północnej. Biul. Geol. UW, 13: 133–218.
DOWGIAŁŁO J. 1980 – Poligenetyczny model karpaccich wód chlorokowych i niektóre jego konsekwencje. Współczesne problemy hydrogeologii regionalnej, Jachranka k. Tom konferencyjny. Warszawy: 275–290.

DOWGIAŁŁO J. & SŁAWIŃSKI A. 1979 – Remarks on the origin of saline ground waters at Rabka (West Carpathians). [W:] Słowańska B. & Pakulska Z. (red.) Hydrogeochemistry of Mineralized Waters. Proceedings of the IAH Conference of Cieplice Spa (Poland) 1978. Instytut Geologiczny, Warszawa: 195–203.
EGGENKAMP H.G.M. 1994 – $\delta^{37}\text{Cl}$, The geochemistry of chlorine isotopes, PhD Thesis University of Utrecht, s. 151.
FLEISCHER E., GOLDBERG M., GAT J.R. & MAGARITZ M. 1977 – Isotopic composition of formation waters from deep drillings in southern Israel. Geochim. Cosmochim. Acta, 41: 511–525.
GORCZYCA G. & KRAWCZYK J. 2002 – Mapa hydrogeologiczna Polski, 1: 50 000, ark. Głogów Małopolski. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
HAŁAS S. & PELC A. 2008 – Spektrometr mas do analizy izotopowej. Patent nr 211908 z dn. 08.05.2012.
HAŁAS S. & PELC A. 2009 – New isotope ratio mass spectrometric method of precise $\delta^{37}\text{Cl}$ determinations. Rapid Comm. Mass Spectrom., 23: 1061–1064.
KISŁY J. 1987 – Dokumentacja hydrogeologiczna w kat. „B” zasobów wody podziemnej dla Szpitala Miejskiego w Rzeszowie, 1987. Rzeszowskie Przedsiębiorstwo Produkcji Kruszywa i Usług Geologicznych „Kruszgeo”, Rzeszów.
KŁOS S. 2010 – Żupa solna, Echo Rzeszowa. Miesięcznik Towarzystwa Przyjaciół Rzeszowa, nr 10 (178): 12.
KONDRACKI J. 1998 – Geografia regionalna Polski, PWN. Warszawa, s. 444.
LEWKIEWICZ-MAŁYSA A. & ROSZCZYŃSKA K. 2007 – Duża analiza fizykochemiczna wody mineralnej z odwiertu „Rzeszów S-II” w Rzeszowie. Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, Kraków, s. 5. Maszynopis archiwalny.
MACIOSZCZYK A. & DOBRZYŃSKI D. 2002 – Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, s. 448.
McCREA J.M. 1950 – On the isotope chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. J. Chem. Phys., 18: 849–857.
NOWICKI Z. (red.) 2007 – Wody podziemne miast wojewódzkich Polski. Informator Państwowej Służby Hydrologicznej. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, s. 280.
OSZCZYPKO N. 1996 – Mioceńska dynamika polskiej części zapadlika przedkarpackiego. Prz. Geol., 44 (10): 1007–1018.
OSZCZYPKO N. & ZUBER A. 2002 – Geological and isotopic evidence of diagenetic waters in the Polish Flysch Carpathians. Geol. Carpath., 53(4): 1–13.
PACZYŃSKI B. & SADURSKI A. (red.) 2007 – Hydrogeologia regionalna Polski tom II, Charakterystyka hydrogeologiczna regionów wodnych. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, s. 210.
Państwowy Zakład Higieny, Instytut Naukowo-Badawczy 2002 – Wyniki analizy fizyko-chemicznej wody „Żupa solna” wykonane na zlecenie Urzędu Gminy Lubenia, Poznań.
POROWSKI A. 2001 – Chemical composition and origin of ionic ratios in the Iwonicz anticline mineralized groundwaters (Polish Outer Carpathians). Ann. Soc. Geol. Pol., 71: 125–134.
POROWSKI A. 2006 – Origin of mineralized waters in the Central Carpathian Synclorium SE Poland. Studia Geol. Pol., 125: 5–67.
WOIŃSKI J. 1994 – Mapa geologiczna Polski, 1 : 200 000, ark. Rzeszów. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
ZUBER A. (red.) 2007 – Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych. Poradnik metodyczny. Oficyna wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, s. 402.
ZUBER A. & GRABCZAK J. 1985 – Pochodzenie niektórych wód mineralnych Polski południowej w świetle dotychczasowych badań izotopowych. Aktualne problemy hydrogeologii. Tom konferencyjny. Wydawnictwo AGH Kraków: 135–138.

Praca wpłynęła do redakcji 13.07.2012 r.
Po recenzji akceptowano do druku 13.09.2012 r.

PRZEGLĄD GEOLOGICZNY



Cena 12,60 zł (w tym 5% VAT)

TOM 60 Nr 12 (GRUDZIEŃ) 2012

Indeks 370908 ISSN-0033-2151

**Pochodzenie
i skład izotopowy
wód mineralnych**

**Sieci neuronowe
w modelowaniu
geologicznym**

**Kości gadów z dolnego
triasu Opolszczyzny**

**Złoże węgla
brunatnego w Złoczewie**

Zdjęcie na okładce: Gorące źródło w rejonie wulkanu szczelinowego Leirhnjúkur, system wulkaniczny Krafla, północno-wschodnia Islandia (zob. Baran i in., str. 657). Fot. K. Jarmołowicz-Szulc

Cover photo: Hot spring in the vicinity of the Leirhnjúkur fissure volcano, Krafla volcanic system, northeast Iceland (see Baran et al., p. 657). Photo by K. Jarmołowicz-Szulc