

## Pochodzenie i wiek wody mineralnej w Dobrowodzie k. Buska Zdroju

Józef Chowaniec<sup>1</sup>, Joanna Najman<sup>2</sup>, Barbara Olszewska<sup>1</sup>, Andrzej Zuber<sup>1</sup>



J. Chowaniec

J. Najman

B. Olszewska

A. Zuber

**Origin and age of mineral water at Dobrowoda near the Busko Spa.** *Prz. Geol.*, 57: 286–293.

*A b s t r a c t . In Dobrowoda village which is situated within the central area of the Polish Carpathian Foredeep, saline sulphur water has been found in a deep depression filled with Badenian sands. Environmental tracer data indicate similar interglacial age as that of shallow mineral waters occurring in Cretaceous marls in the nearby Busko Spa. Primary sulphates and secondary sulphides in all mineral waters of this region originated mainly from the dissolution of Badenian gypsum strata*

*whereas the salinity is supposed to be the remnant of chloride salts of the same age which were completely washed out by meteoric waters during the long infiltration period after the regression of the Miocene sea. The hypothetical recharge area(s) are to the west of the study area, which means that chemical Badenian sediments occupied much larger area than the present extent of the sulphate series.*

**Keywords:** *Carpathian Foredeep, mineral water, stable isotopes, noble gases, water age, interglacial, pre-Pleistocene, Badenian transgression*

W środkowej części zapadliska przedkarpackiego znajdują się dwa uzdrowiska — Busko Zdrój i Solec Zdrój, wykorzystujące słone wody siarczkowe i solanki (ryc. 1). Ich dalszy rozwój w znacznym stopniu zależy od zasobów wód mineralnych nadających się do użytku. Z tego względu prowadzone są prace poszukiwawcze mające na celu lokalizację nowych ujęć wodnych oraz określenie zasobów zarówno poszczególnych ujęć, jak i całego regionu. Na zlecenie dyrekcji sanatorium *Włóknierz* w Busku Zdroju prowadzone są prace przez Oddział Karpacki Państwowego Instytutu Geologicznego związane z opracowywaniem projektu wiercenia i dokumentacji wynikowej otworu poszukiwawczego za wodą mineralną w miejscowości Dobrowoda (ryc. 1). Lokalizację otworu wybrano tak, aby znajdował się on w miejscu potencjalnie obiecującym, ale nie w obrębie obszarów górniczych Buska Zdroju i Solca Zdroju. Za dobre położenie uznano sąsiedztwo starego szybu poszukiwawczego w Gadawie, ze zwierciadłem wody mineralnej blisko powierzchni terenu. Projekt otworu przewidywał wiercenie do głębokości 350 m, ale ze względu na znaczny dopływ wody mineralnej wiercenie ukończono na głębokości 300 m. Odwiert Dobrowoda GT-1 wykonano techniką obrotową z płuczką polimerową, a następnie założono filtr ze stali nierdzewnej, chroniący studnię przed kolmatacją chemiczną wód agresywnych i utrzymujący ją na wysokim stopniu sprawności i przepustowości.

Celem pracy jest przedstawienie genezy i wieku wody mineralnej nawierconej w Dobrowodzie, których określenie oparte jest na wynikach analiz chemicznych, izotopowych i stężenia He, porównanych ze znanymi rezultatami znacznie szerszych analiz wód siarczkowych i solanek rejonu Buska Zdroju. W rozpatrywanym przypadku przez genezę wody rozumie się określenie, czy jest ona wodą

sedymentacyjną, czy pochodzącą z infiltracji opadów atmosferycznych, względnie, czy jest mieszaniną tych dwóch typów. Natomiast przez wiek wody rozumie się czas, jaki upłynął od jej kontaktu z atmosferą, przy czym wiek wód starszych niż kilka lub kilkanaście tysięcy lat wyraża się zazwyczaj jedynie poprzez podanie nazwy okresu geologicznego, w którym nastąpiła ich infiltracja lub odseparowanie sedymentacyjne od aktywnego obiegu. Określenie genezy i wieku wody mineralnej oraz pochodzenia jej składników jest przydatne do oceny zasobów, prowadzenia właściwej eksploatacji i dalszych prac poszukiwawczych.

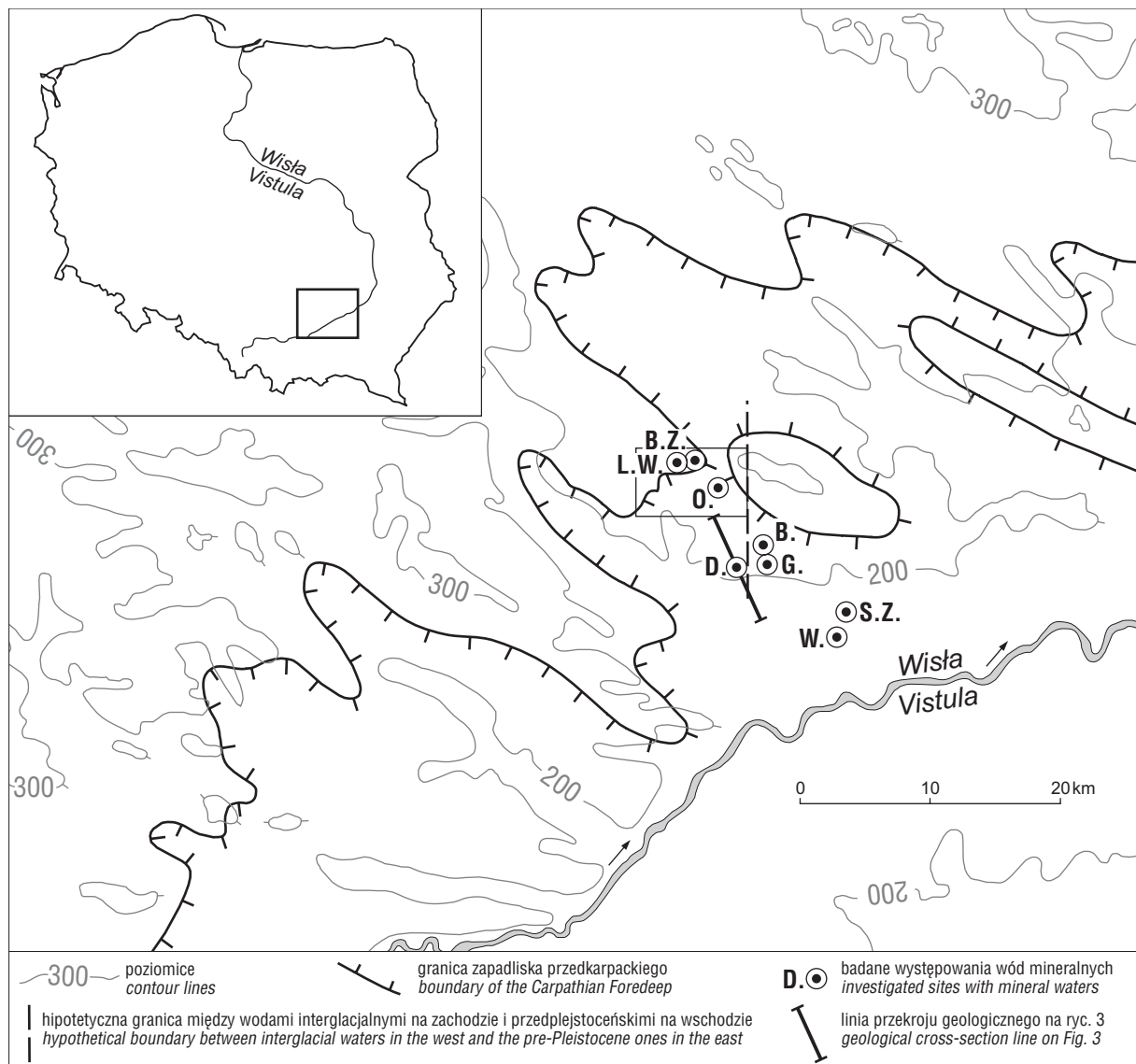
### Geologia i hydrogeologia

Rozpoznany profil stratygraficzny rejonu badań obejmuje nieciągłą sukcesję utworów od prekambru po czwartorzęd (Łyczewska, 1975; Chowaniec i in., 2008). Wskutek niewielkiej głębokości otworu Dobrowoda GT-1 stwierdzono w nim jedynie utwory czwartorzędowe i miocenu, chociaż profil stratygraficzny, pokazany na ryc. 2, obejmuje również utwory kredy i jury, których obecność nie jest jednak pewna (jak wytłumaczono to dalej). Profil ten przedstawia się jak następuje: 0–4 m — piaski i gliny czwartorzędowe; 4–96 m — ility, piaski i piaskowce sarmatu; 96–156 m — ility, margle i piaskowce badenu górnego; 156–234 m — piaskowce, margle i ility badenu dolnego; 234–244 m — wapienie karpatu; 244–265 m — drobnoziarniste piaskowce i zlepki kredowe z wkładkami ilasto-marglistymi; 265–300 m — piaskowce jurajskie (kimeryd–tyton) z wkładkami ilastymi.

Granice stratygraficzne omawianego profilu ustalono na podstawie obserwacji zwiercin i szczegółowych analiz mikropaleontologicznych, znacznie różniąc się od oczekiwań opartych na znanych wcześniej profilach geologicznych otworów w Radzanowie i Stróżyskach (ryc. 3). Niestety, wyznaczenie granic stratygraficznych okazało się bardzo trudne, ponieważ zwierciny wynoszone przez płuczkę nie są w pełni reprezentatywne dla przewierczanych skał. Bardziej wiarygodne rezultaty dają rdzeniowania, ale przeprowadzono je tylko na głębokościach 244–246 m i

<sup>1</sup>Państwowy Instytut Geologiczny Oddział Karpacki, ul. Skrzatów 1, 31-560 Kraków; jozef.chowaniec@pgi.gov.pl; barbara.olszewska@pgi.gov.pl;

<sup>2</sup>Instytut Fizyki Jądrowej PAN, ul. Radzikowskiego 152, 31-256 Kraków; joanna.pusz@ifj.edu.pl



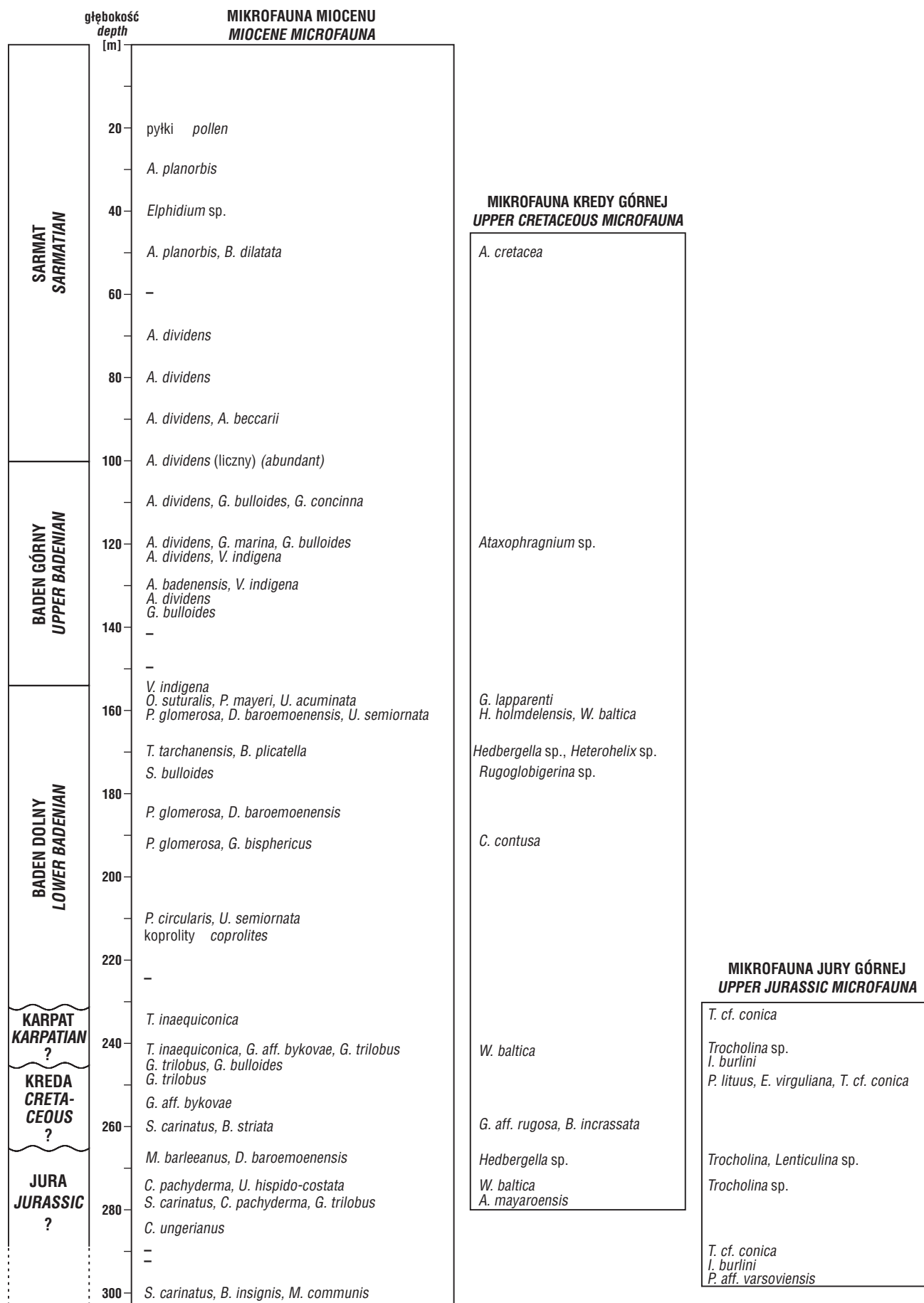
**Ryc. 1.** Występowania zasolonych wód siarczkowych w środkowej części zapadliska przedkarpackiego (B.Z. — Busko Zdrój, L.W. — Las Winiarski, O. — Owczary, D. — Dobrowoda, B. — Baranów, G. — Gadawa, S.Z. — Solec Zdrój, W. — Wełnin)  
**Fig. 1.** Occurrences of saline sulphide waters in the central part of the Carpathian Foredeep

292–294 m; przy okazji uzyskano ślady obecności mikrofauny różnego wieku. Na szlifach próbek skał litych pobranych z tych rdzeni stwierdzono jedynie mikrofaunę jury, ale nie ma pewności, czy nie reprezentują one porwaków. Niemal w całym profilu utwory młodsze zawierają materiał starszy: albo nanoszony z łądu albo pochodzący z rozmycia podwodnego. Przy założeniu, że próbki skał litych są reprezentatywne dla utworów jury, trzeba przyjąć, że utwory te zawierają także materiał młodszy, który przedostał się do nich poprzez szczeliny i spękania wraz z infiltrującymi wodami w okresie łądowym. Ta hipoteza wydaje się mniej prawdopodobna, co prowadzi do wniosku, że cały profil reprezentowany jest raczej przez utwory mioce- nu, a mikrofauna jury, a zwłaszcza kredy, reprezentuje starszy materiał naniesiony do sedimentów mioce- nu.

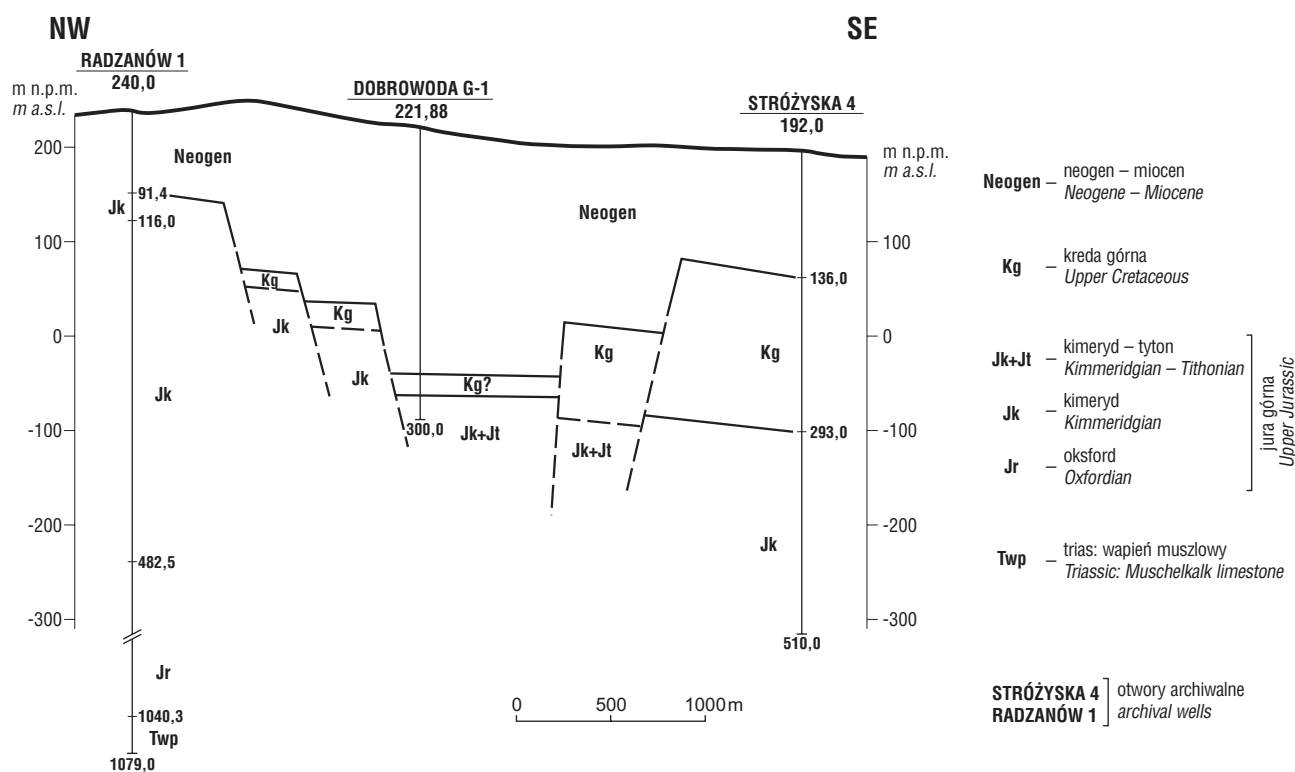
Przekrój geologiczny, uwzględniający wyżej omówio- ny profil stratygraficzny, pokazany jest na ryc. 3, według której otwór Dobrowoda G-1 jest usytuowany w głębokim zagłębieniu (rowie?) tektonicznym lub erozyjno-tektonicz- nym, wypełnionym utworami mioce- nu na podłożu kredo- wo-jurajskim, z utworami kredy zanikającymi w kierunku

NW, chociaż dalej w rejonie Buska miąższość utworów kredy wynosi około 200 m.

W czasie wiercenia na głębokości 134 m stwierdzono słaby dopływ wody, której nie badano. Natomiast na głębo- kości 162 m, poniżej serii marglistej, stwierdzono dopływ wody z piaskowca, który ustabilizował się na +4,92 m. Próbkę wody pobierano w trakcie pompowań lub z samo- wypływu. Reprezentują one uśrednione wartości z całego profilu ujętych warstw, tzn. od 162 m do 300 m, chociaż w przypadku otworu Dobrowoda GT-1 filtr składa się z pię- ciu odrębnych części usytuowanych na różnych głębo- kościach o sumarycznej długości 15,8 m. Badania chemiczne wody, przeprowadzone w czasie wiercenia na głębokości 244 m i po zakończeniu wiercenia na głębokości 300 m i zafiltrowaniu otworu, nie stwierdziły istotnych różnic, jed- nak analizy chemiczne przeprowadzone po zakończeniu wierceń w różnych czasach wykazują pewne wahania w przedziałach podanych w tab. 1. Średnio jest to 1,40% woda chlorkowo-sodowa, siarczkowa, bromkowa, jodko- wa. Próbnę pompowanie wykazało współczynnik wodo- przepuszczalności wynoszący około  $1,110^{-6}$  m/s. Ustabilizowane zwierciadło wody znajduje się na 221,88 +



Ryc. 2. Profil mikrofauny w otworze Dobrowoda GT-1, pokazujący współwystępowanie mikrofauny różnego wieku  
Fig. 2. Mikrofauna profile in the Dobrowoda GT-1 well, illustrating overlapping of the fauna of different ages



Ryc. 3. Przekrój geologiczny w rejonie otworu Dobrowoda GT-1  
Fig. 3. Geological profile in the area of the Dobrowoda GT-1 well

4,92 = 226,80 m n.p.m., znacznie niżej niż w Lesie Winiarskim (247,6 m n.p.m.; Szczepański & Porwisi, 2007), ale wyżej niż w rejonie Buska Zdroju, gdzie powierzchnia terenu znajduje się około 210–220 m n.p.m., a samowypływ wystąpił jedynie w otworze B-20 o rzędnej 214,25 m n.p.m. (Pilich i in., 1979).

#### Znaczniki środowiskowe oraz geneza i wiek wód

Geneza wód mineralnych rejonu Buska Zdroju i Solca Zdroju była przedmiotem zainteresowania wielu autorów, którzy swoje poglądy wyrażali na podstawie danych geologicznych, hydrogeologicznych i hydrochemicznych (Czarnecki, 1926; Rosłoński, 1936), a także znaczników środowiskowych (Dowgiało, 1973; Kulikowska, 1976, 1979). Wśród hydrogeologów polskich dominuje pogląd, że są to „prawdopodobnie reliktove wody sedimentacyjne zmieszane z siarczanowo-siarczkowymi wodami krążącymi w szczelinach i pustkach krasowych gipsów” (Pazdro, 1983). Natomiast szersze badania znaczników środowiskowych w połączeniu z interpretacją danych chemicznych wykazały całkowicie infiltracyjne pochodzenie tych wód (Zuber & Grabczak, 1985; Grabczak i in., 1987; Zuber i in., 1996, 1997). W ramach niniejszej pracy, w celu określenia genezy wody w Dobrowodzie, jej analizy chemiczne, izotopowe i stężenia He porównano z najważniejszymi rezultatami analiz chemicznych i znaczników środowiskowych wód siarczkowych rejonu Buska Zdroju.

W tabeli 1 zawarte są stężenia chlorków i wartości dwóch wskaźników hydrochemicznych wód siarczkowych Buska Zdroju i Dobrowody, porównane z wartościami obserwowanymi dla typowych solanek morskich badanu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (Pluta & Zuber, 1995), wodą oceaniczną i hipotetyczną wodą lądową złożone soli chlorkowo-sodowej. W celu porównania pokazano także rezultaty z otworu LW-1 w miejscowości Las

Winiarski (Szczepański & Porwisi, 2007). Jednak dane tego otworu, przytoczone w tab. 1, nieco różnią się od danych zawartych w cytowanej pracy, gdyż oparte są na uśrednieniu analiz kilku próbek pobranych w różnych czasach i analizowanych w różnych laboratoriach.

Ługowanie czystych pokładów soli kamiennej prowadzi do równomolowego stosunku  $\text{Na}^+$  do  $\text{Cl}^-$ , tzn. według stosowanej w Polsce notacji do wartości  $r\text{Na}^+/r\text{Cl}^-$  równej około jeden i stosunku wagowego  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$ , dochodzącego nawet do 10 000 (np. Winid & Witezak, 2004), jednak zazwyczaj stosunek ten nie przekracza kilkuset. W większości starych wód pogrzebanych oba powyższe stosunki zazwyczaj ulegają zmianom w kierunku znacznie niższych wartości, niezależnie od pochodzenia wody, jak to na przykład ma miejsce dla morskich solanek badanu na obszarze GZW, przytoczonych w tab. 1.

Zasolenie wód siarczkowych Buska Zdroju, Lasu Winiarskiego i Dobrowody pochodzi z ługowania soli chlorkowo-sodowych w czasie wystarczająco krótkim, aby stosunki  $r\text{Na}^+/r\text{Cl}^-$  i  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  nie uległy zasadniczym zmianom utrudniającym identyfikację genetyczną. W konsekwencji można uważać, że świadczą one o związku zasolenia z ługowaniem soli, zachodzącym po ostatniej regresji morza bałtyckiego.

Pokazany w tabeli 2 skład izotopowy wód siarczkowych rejonu Buska jest w granicach dokładności pomiarów identyczny ze składem izotopowym współczesnych wód infiltracyjnych tego rejonu, reprezentowanych przykładowo przez ujęcie Nurek, ale brak trytu i  $^{14}\text{C}$  sugeruje wiek powyżej 10 tys. lat, co oznacza zasilenie wodami opadowymi w okresie klimatycznym podobnym do obecnego, czyli w którymś z interglacjałów.

W tabeli 2 pokazane są również stężenia nadmiaru  $^4\text{He}$  zmierzone w płytkich wodach siarczkowych Buska metodą spektrometrii masowej, gdzie stężenie nadmiarowe, wyrażane jako  $^4\text{He}_{\text{exc}}$ , oznacza nadmiar  $^4\text{He}$  nad stężeniem odpo-

**Tab. 1. Wybrane dane chemiczne wód siarczkowych rejonu Buska w porównaniu z kilkoma innymi typowymi wodami**  
 Table 1. Selected chemical data of sulphide waters in Busko area in comparison with several other typical waters

| Miejsce i formacja<br><i>Site and formation</i>  | Cl <sup>-</sup> [g/dm <sup>3</sup> ] | rNa <sup>+</sup> /rCl <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup> |
|--|--------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|
| Busko, margle kredy<br><i>Busko, Cretaceous marls</i>  | 5,7–6,6                              | 1,01–1,03                          | 300–350                          |
| Las Winiarski, piaskowce kredy<br><i>Las Winiarski, Cretaceous sandstones</i>  | 5,87                                 | 0,98                               | 436                              |
| Dobrowoda, piaski badenu, zlepieńce kredy i piaskowce jury<br><i>Dobrowoda, Badenian sands, Cretaceous conglomerates, Jurassic sandstones.</i> | 5,88–6,54                            | 0,93–1,09                          | 310–645                          |
| GZW, sedimentacyjne solanki badenu<br><i>Upper Silesia Coal Basin, Badenian sedimentation brines</i>   | 17–32                                | 0,81–0,87                          | 140–177                          |
| Woda oceaniczna<br><i>Ocean water</i>  | 19,6                                 | 0,87                               | 285                              |
| Woda rozpuszczająca sól chlorkowo-sodową<br><i>Water dissolving NaCl salt</i>  | do około 118                         | ~1,0                               | ~300–10 000                      |

rNa<sup>+</sup>/rCl<sup>-</sup> — stosunek molowy (*molar ratio*)

wiadającym równowadze termodynamicznej z atmosferą. Natomiast w wodzie mineralnej Dobrowody zmierzono stężenie nadmiarowe całkowitego He nowo opracowaną metodą chromatografii gazowej (Pusz i in., 2007). Całkowite stężenie He jest dobrym przybliżeniem stężenia <sup>4</sup>He, gdyż stosunek <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He wynosi 14 010<sup>-8</sup> w atmosferze, malejąc do około jednej setnej tej wartości w skorupie ziemskiej i wynosząc około 8 razy powyżej tej wartości dla gazów z płaszcza ziemskiego. Dla wód młodych, o średnim wieku poniżej 100 lat, konieczne jest poprawianie nadmiaru <sup>4</sup>He przez odjęcie wartości wynikającej z nadmiaru rozpuszczonego powietrza.

Z powodu ograniczeń natury technicznej próbkę na analizę stężenia pobrano z otworu GT-1 bez pobrania równoległej próby do oznaczeń chromatograficznych Ne i Ar (Lasa i in., 2002, 2004). Oznaczenia Ne i Ar pozwalają określić wartości NGT (z ang. *Noble Gas Temperature* — temperatura gazów szlachetnych) oraz ewentualnie stwierdzić zaistnienie pewnego odgazowania próbki przed poborem, które mogło spowodować zniżenie zmierzonego stężenia helu. W przypadku wód siarczkowych takie odgazowanie bywa spowodowane wydzielaniem się H<sub>2</sub>S z wody przy jej dopływie do powierzchni, a podana w tabeli wartość stężenia helu w Dobrowodzie może być zaniżona w stosunku do rzeczywistej wartości. Z tego powodu celowe jest wykonanie szerszych oznaczeń gazów szlachetnych, po ustabilizowaniu się warunków eksploatacyjnych i zaistnieniu sprzyjających warunków technicznych.

Stężenie <sup>4</sup>He w wodach podziemnych wzrasta wraz z wiekiem wody wskutek rozpadu promieniotwórczego pierwiastków z szeregów uranowych i torowego zawartych w materiale skalnym wodonosca oraz wskutek możliwego dopływu dyfuzyjnego He z utworów podłoża lub nawet z magmy (Zuber, 2007a). Ewentualne pochodzenie helu z magmy w rejonie Buska Zdroju może być wykluczone zarówno w oparciu o przesłanki geologiczne, jak i o wartości <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He wynoszące (4,20,3)10<sup>-8</sup>, natomiast stwierdzono dominujące znaczenie istnienia tzw. strumienia skorupowego, czyli dopływu dyfuzyjnego helu z głębszych warstw (Zuber i in., 1997). Określanie liczbowe

wieku wód podziemnych metodą helową nie jest łatwe, można jednak jakościowo stwierdzić, że wszystkie przytoczone stężenia <sup>4</sup>He<sub>exc</sub> i He<sub>exc</sub> obserwowane w badanych wodach mineralnych przekraczają o około dwa do trzech rzędów wielkości stężenia typowe dla wód zasilanych w okresie holocenu.

W tabeli 3 zestawione są najważniejsze dane gazów szlachetnych wód mineralnych Buska Zdroju. Wysokie stężenia <sup>4</sup>He<sub>exc</sub> i <sup>40</sup>Ar<sub>exc</sub> (stosunek <sup>40</sup>Ar/<sup>36</sup>Ar zaczyna przewyższać wartość atmosferyczną — 295,5 — dopiero dla wód wyraźnie starszych niż 10 tys. lat) oraz oszacowane z nich wartości wieku wód jednoznacznie potwierdzają przytoczoną powyżej hipotezę dotyczącą interglacjalnego zasilania zasolonych wód siarczkowych Buska. W odniesieniu do solanek Buska zawartych w wapieniach jurajskich określają ich zasilanie na okres pomiędzy ostatnią regresją morską w miocenie i zimniejszym klimatem plejstocenu. Te oszacowania nie odnoszą się bezpośrednio do wody w Dobrowodzie, jednak ze względu na identyczny skład izotopowy wody i zbliżone stężenie He do wartości obserwowanych w wodach siarczkowych Buska, można wiarygodnie przyjąć podobny wiek wody związany z opadami w okresie ostatniego interglacjalu.

W tabeli 3 przytoczone są również wartości NGT, wyliczone ze zmierzonych stężeń Ne, Ar, Kr i Xe (Zuber i in., 1997). Stężenia tych gazów wynikają z ich rozpuszczania się zachodzącego na kontakcie atmosfera–woda w procesie zasilania wód podziemnych, a ponieważ rozpuszczalność gazów jest funkcją temperatury, w sprzyjających warunkach reprezentują one temperatury panujące w przeszłości na obszarze zasilania (Zuber, 2007b). Otrzymane temperatury są jakościowo zgodne z oszacowaniami wieków wód uzyskanymi ze stężeń <sup>4</sup>He i <sup>40</sup>Ar, gdyż płytkie wody siarczkowe Buska Zdroju mają wieki związane najprawdopodobniej z ostatnim interglacjalnym, a głębsze solanki mają wieki odpowiadające opadom przedplejstoceńskim, kiedy to po ostatniej regresji morskiej panowały klimaty znacznie cieplejsze niż klimat interglacjalów. Należy jeszcze wspomnieć, że składy izotopowe wód mineralnych rejonu Solca Zdroju są podobne do składów izotopowych

**Tab. 2. Wybrane dane izotopowe wód rejonu badań**  
Table 2. Selected isotope data of waters in the study area

| Miejsce, typ wody, daty, głębokość otworu [m]<br><i>Site, date(s), depth of well [m]</i>                              | $\delta^{18}\text{O}$<br>[‰] | $\delta^2\text{H}$<br>[‰] | Tryt<br>[T.U.] | $^{14}\text{C}$<br>pmc | $^4\text{He}_{\text{exc}}$<br>$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ |
|---|------------------------------|---------------------------|----------------|------------------------|---|
| ujęcie Nurek <sup>a)</sup> , woda zwykła, 1983–1985; ~150<br><i>Well Nurek, fresh water, 1983–1985;</i>               | -10,3                        | -70                       | ~15            | 35,1                   | (<0,02) <sup>d)</sup>   |
| Busko <sup>b)</sup> , wody siarczkowe, 1970–1993, ~20–150<br><i>Busko, sulphide water, 1970–1993, ~20–150</i>         | -9,6 ÷ -10,1                 | -68 ÷ -73                 | 0,0            | 0,0±1,0                | 121–154   |
| Las Winiarski <sup>b)</sup> , woda siarczkowa, 2006, 135–157<br><i>Las Winiarski, sulphide water, 2006, 135–157</i>   | -10,3                        | -73,4                     | 0,0            | n.m.                   | n.m.  |
| Dobrowoda, woda siarczkowa, 2007, 162–300<br><i>Dobrowoda, sulphide water, 2007, 162–300</i>                          | -9,8                         | -71,5                     | 0,0            | 0,9±1,0                | 95±5<br>( $\text{He}_{\text{exc}}$ )                          |
| GZW <sup>c)</sup> , sedimentacyjne solanki badenu, 1973–1997<br><i>USCB, Badenian sedimentation brines, 1973–1997</i> | ~0,0                         | ~ -3                      | 0,0            | 0,0±1,0                | n.m.  |

<sup>a)</sup> Zuber i in., 1997; <sup>b)</sup> Szczepański & Porwisz, 2007; <sup>c)</sup> Pluta & Zuber, 1995; <sup>d)</sup> oczekiwana wartość (*expected value*); n.m. — nie mierzono (*not measured*)

solanek Buska, czyli z dużym prawdopodobieństwem można im również przypisać wiek związany z zasilaniem wodami opadowymi przed plejstocenem, ale po miocenie (Zuber i in., 1997).

Wszystkie analizy chemiczne i izotopowe badanych wód siarczkowych wykazują bardzo zbliżone wartości, co oznacza ich zdumiewającą jednorodność zarówno w profilu głębokościowym, jak i na dotychczas zbadanym obszarze. Brak stratyfikacji pionowej nie jest wynikiem uśrednienia przy próbkowaniu, gdyż mimo bliskiego sąsiedztwa, poszczególne otwory w Busku Zdroju znacznie różnią się całkowitymi głębokościami oraz głębokościami usytuowania filtrów (Pilich i in., 1979). Na przykład otwór Busko-8a zafiltrowany jest na głębokości 9,3–50,0 m, a otwór Busko-20 na głębokości 269–290 m (Zuber i in., 1997).

Przyjmując oszacowane wyżej wieki i meteoryczne pochodzenie wód za wiarygodne, zasolenie i siarczany w badanych wodach mogą pochodzić jedynie z ługowania utworów chemicznych badenu, oczywiście z możliwością wtórnych zmian związanych głównie z wymianą kationową między wodą i minerałami ilastymi oraz redukcją siarczanów (Zuber i in., 1996, 1997). Potwierdzeniem tej hipotezy są pokazane na ryc. 4 zależności  $\text{Cl}^-$ - $^2\text{H}$  dla wód

mineralnych rejonów Buska i Solca z poziomymi przebiegami zależności  $^2\text{H}$  od stężenia  $\text{Cl}^-$ . W przypadku mieszania się z morskimi wodami sedimentacyjnymi linie te byłyby silnie narastające. Dla wód holocenijskich i interglacialnych w przybliżeniu istnieje jedna linia ze względu na bardzo zbliżone klimaty, prowadzące do podobnych wartości składu izotopowego wód opadowych. Dla wód przedplejstocenijskich obserwuje się różne linie przypuszczalnie wskutek znacznego zróżnicowania ciepłych klimatów w długim okresie czasu między regresją morza miocenijskiego i początkiem plejstocenu. Linie te przedstawione są na ryc. 4 jako pasmo linii o ograniczonej szerokości.

Na rycinie 4 pokazane są także wyniki analiz dwóch przejawów powierzchniowych wód mineralnych. Skład izotopowy wody ze źródła w Owczarach, z obecnością trytu i znacznym zasoleniem, sugeruje mieszanie się zwykłej wody współczesnej z zasoloną wodą interglacialną. Natomiast w szybie gadawskim, według składu izotopowego i zasolenia wody, także przy obecności trytu i  $^{14}\text{C}$  (Grabczak i in., 1987; Zuber i in., 1997), występuje woda przedplejstocenijska, mieszająca się z wodą współczesną zgodnie z pokazaną linią mieszania się wód lub z wodą podobną do wody w Owczarach, co można sobie wyobrazić prowadząc

**Tab. 3. Wybrane dane gazów szlachetnych ( $^4\text{He}_{\text{exc}}$  and  $^{40}\text{Ar}_{\text{exc}}$  w  $10^{-6} \text{ N cm}^3/\text{g}$ ), wartości NGT ( $^{\circ}\text{C}$ ), oszacowane wieki w mln lat i okresy zasilania wód mineralnych Buska zestawione według danych Zubera i in. (1997)**

Table 3. Selected noble gas data ( $^4\text{He}_{\text{exc}}$  and  $^{40}\text{Ar}_{\text{exc}}$  in  $10^{-6} \text{ STP cm}^3/\text{g}$ ), NGT values ( $^{\circ}\text{C}$ ), estimated ages (Ma) and recharge periods compiled from data of Zuber et al. (1997)

| Otwór, typ wody<br><i>Well, water type</i>                     | $^4\text{He}_{\text{exc}}/\text{wiek}$<br>$^4\text{He}_{\text{exc}}/\text{age}$ | $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ | $^{40}\text{Ar}_{\text{exc}}/\text{wiek}$<br>$^{40}\text{Ar}_{\text{exc}}/\text{age}$ | NGT/okres zasilania<br><i>NGT/recharge period</i> |
|--|---|---------------------------------|---|---|
| Płytkie otw., w. siarczk.<br><i>Shallow wells, sulphide w.</i> | 120–154/<br>0,09–0,27   | 301,3±0,7                       | 8,8±0,2/<br>0,16–0,48   | 5,5±0,7/interglacialny<br><i>Interglacial</i>     |
| B-15, solanka<br><i>B-15, brine</i>                            | 354/~2  | 309,5±0,5                       | 17,0±1,7/~5,5   | 20,2±1,5/przedplejst.<br><i>Pre-Pleistocene</i>   |
| B-19, solanka<br><i>B-19, brine</i>                            | 444/~2  | 359                             | 50/5,5–12   | 27,7±4,7/przedplejst.<br><i>Pre-Pleistocene</i>   |

przez punkt Gadawy inne hipotetyczne linie mieszania się ascendujących wód głębokich z wodami płytkimi o różnym zasoleniu. Na rycinie 4 nie pokazano nieistniejącego już źródła w Baranowie, które drenowało wodę o składzie izotopowym podobnym do składu głębokich solanek Buska (Dowgiąło, 1973).

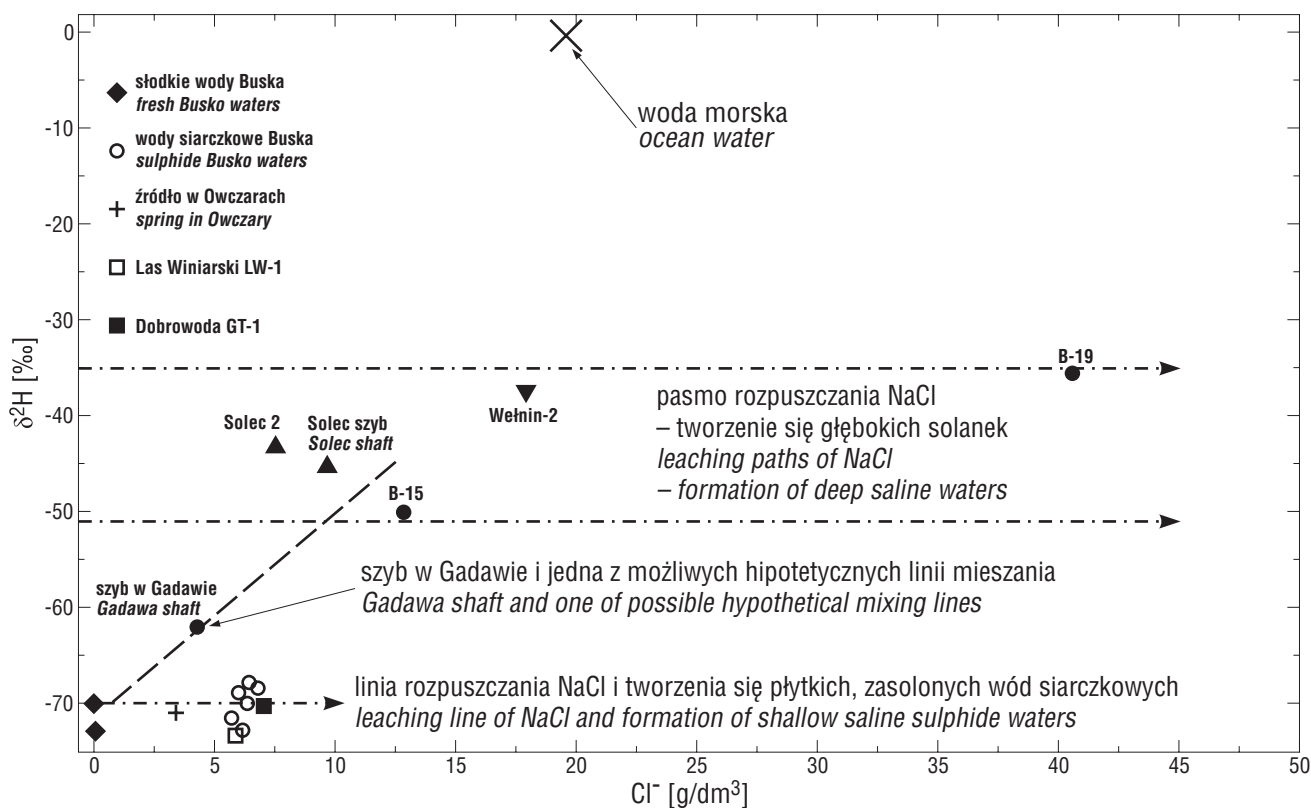
### Podsumowanie i wnioski

Według większości autorów wody mineralne Buska Zdroju zasilane są na NW od Buska w paśmie wójczo-wsko-pińczowskim. Podobnie Szczepański i Porwisz (2007) podają obszar zasilania ujęcia Lasu Winiarskiego na N lub NW od ujęcia. Jednak sądząc z morfologii obszaru i pozycji wód interglacialnych w stosunku do wód przedplejstoceńskich pokazanych na ryc. 1, można przypuszczać, że wody mineralne dopływają do obszaru badań raczej z zachodu. W każdym przypadku obszar lub obszary zasilania są poza obecnym zasięgiem facji siarczanowej, co oznacza, że początkowy jej zasięg i ewentualny zasięg warstwy lub przewarstwień solnych znajdowały się znacznie dalej na zachód i północny zachód.

Dane hydrochemiczne i izotopowe wskazują, że wszystkie zasolone wody siarczkowe wieku plejstoceńskiego stanowią jeden duży system, niezwykle jednorodny pod względem chemicznym i izotopowym. Jednak budowa blokowa omawianego obszaru, spowodowana licznymi uskokiemi, powoduje, że system ten dzieli się na słabo hydraulicznie połączone podsystemy. Sezonowe zmiany wielkości eksploatacji wód mineralnych Buska Zdroju nie

wykazują wpływu na zwierciadło wody w Lesie Winiarskim, co sugeruje istnienie odrębnego podsystemu wody mineralnej w stosunku do podsystemu Buska (Szczepański & Porwisz, 2007). Podobnie struktura geologiczna rejonu Dobrowody sugeruje znaczną niezależność tego podsystemu od podsystemu Buska Zdroju.

Istnienie w północnej części zapadliska przedkarpacciego dużych zasobów silnie zasolonych wód pochodzących z opadów atmosferycznych po ostatniej regresji morskiej w badanie wyjaśnia wątpliwości dotyczące źródła zasolenia. W świetle danych izotopowych odrzucone muszą być wcześniejsze hipotezy, wiążące te zasolenia z wodą sedymentacyjną miocenu lub nawet z wodami wcześniejszych sedymentacji, w przypadkach głębszych horyzontów. Jednak wiązanie zasolenia z pierwotnym istnieniem licznych inkluzji i przewarstwień solnych w gipsach (Zuber i in., 1996, 1997 — na podstawie danych Kwiatkowskiego, 1972, 1974) wydaje się nie być wystarczająco uzasadnione ilościowo, zwłaszcza biorąc pod uwagę wydajny samowypływ w Dobrowodzie oraz wcześniejsze istnienie w rozpatrywanym rejonie źródeł wód silnie zasolonych. Dlatego, wbrew przyjętym poglądom (np. Garlicki, 1971, 1979), można wysunąć alternatywną hipotezę, że na omawianym obszarze, a dokładniej nawet znacznie poza obecnie przyjętą północno-zachodnią granicą zapadliska, oprócz facji siarczanowej, istniała także facja solna, która nie była dobrze odizolowana przez osady ilaste od późniejszych wód infiltracyjnych. Spowodowało to jej kompletne wylugowanie,



Ryc. 4. Zależności  $\text{Cl}^-$ - $\delta^2\text{H}$  wód podziemnych rejonu badań z zaznaczonymi hipotetycznymi liniami rozpuszczania według Zubera i in. (1996, 1997) z uzupełnieniami (woda rozpuszczająca NaCl ulega wzbogaceniu w  $\text{Cl}^-$  bez zmiany składu izotopowego; w trudnej do przewidzenia przyszłości wody słone będą ulegały wysłodzeniu ze zmianą składów izotopowych w kierunku wód współczesnych)

Fig. 4.  $\text{Cl}^-$ - $\delta^2\text{H}$  relations of groundwaters in the study area with indicated hypothetical leaching lines after Zuber et al. (1996, 1997) with new data (leaching of NaCl leads to the enrichment in  $\text{Cl}^-$  without any change in the isotopic composition; in unpredictable future, saline waters will be undergoing refreshing with isotope composition changing in the direction of modern waters)

a jedynym reliktem tej facji jest istnienie dużych ilości silnie zasolonych wód pochodzenia atmosferycznego.

Dodatkowym argumentem przemawiającym za powyższą hipotezą mogą być składy izotopowe wód krystalizacyjnych gipsów zapadliska przedkarpackiego (Hałas, 1982; Hałas & Krouse, 1982). Poszczególne badane próbki, mimo morskiego pochodzenia tych gipsów, charakteryzują się równowagą izotopową nie z wodą morską, lecz z opadowymi wodami infiltracyjnymi umiarkowanych i zimnych klimatów plejstoceniowych oraz ciepłych klimatów przedplejstoceniowych. Oznacza to, że cały kompleks gipsów mioceniowych został dobrze przepłukany przez późniejsze wody atmosferyczne, które w różnych okresach czasu wyługowały zarówno przewarstwienia i inkluzje solne, jak i warstwy soli przypuszczalnie zalegające na gipsach według zaproponowanej wyżej hipotezy. Jest oczywiste, że z tych wód opadowych jedynie mały ułamek procenta mógł ulec zachowaniu w głębszych utworach. Ta stosunkowo niewielka ilość zachowanych wód opadowych zawiera także niewielką ilość pierwotnego zasolenia. Trudno przypuszczać, aby inkluzje i drobne przewarstwienia solne dostarczyły tyle materiału, żeby jego drobny ułamek wystarczył na wysokie zasolenie wód mineralnych występujących w utworach miocenu, kredy i jury o znacznej miąższości, rozciągających się na dużym obszarze (ryc. 1).

W rejonie Dobrowody stwierdzono nieoczekiwane istnienie rowu lub zagłębienia tektoniczno-erozyjnego w utworach kredowo-jurajskich, wypełnionego materiałem piaszczystym miocenu, co stanowi o dużych zasobach dyspozycyjnych wody mineralnej. Mimo identyczności chemicznej i izotopowej z wodą siarczkową Buska Zdroju, woda mineralna w tym rejonie jest raczej niezależna hydraulicznie od wód siarczkowych Buska. Za taką hipotezą przemawia także przedplejstoceniowy wiek solanki zawartej w utworach jurajskich w rejonie Buska Zdroju, podczas gdy woda w Dobrowodzie zawarta zarówno w utworach miocenu, jak i kredy i jury nie wykazuje obecności domieszki solanki wieku przedplejstoceniowego.

Woda mineralna w Dobrowodzie jest naturalnie chroniona przed zanieczyszczeniami antropogenicznymi wskutek istnienia nieprzepuszczalnego nadkładu, w przeciwieństwie do wód siarczkowych Buska Zdroju, które charakteryzują się swobodnym zwierciadłem wody, co ogranicza możliwość zwiększenia ich eksploatacji, gdyż przy zwiększonym obniżeniu zwierciadła wody do części filtrowej najpłytszego otworu zaczyna dopływać zanieczyszczona woda zwykła (Zuber i in., 1996, 1997).

Reasumując, wody siarczkowe rejonu Buska Zdroju, w tym woda z Dobrowody, pochodzą z opadów z czasu ostatniego interglacjału. Na kierunku ich napływu należy oczekiwać występowania coraz to młodszych i mniej zasolonych wód. Wody te nie mogą być odseparowane od współczesnej infiltracji przez nieprzepuszczalne osady morskie, a więc w sensie hydraulicznym są odnawialne. Jednak ich zasolenie i mineralizacja są nieodnawialne, gdyż powstały poza obecnym obszarem zapadliska, będąc reliktem nieistniejącej już facji siarczanowej, a być może także solnej, na bliżej nierozpoznanym obszarze zasilania.

## Literatura

- CHOWANIEC J., OLSZEWSKA B. & PORWISZ B. 2008 — Wstępne wyniki badań geologicznych otworu Dobrowoda G-1 w rejonie Buska Zdroju. Sprawozdania z posiedzeń Naukowych PIG, Warszawa (w druku).
- CZARNOCKI J. 1926 — O pochodzeniu wód mineralnych w Busku i okolicach. Posiedz. Nauk. PIG, 14, Warszawa.
- DOWGIAŁŁO J. 1973 — Wyniki badań składu izotopowego tlenu i wodoru w wodach podziemnych Polski południowej. Biul. Inst. Geol., 277: 319–338.
- GARLICKI A. 1971 — Facial map of the Tortonian evaporite horizon in Poland. Acta Geol. Acad. Sci., Hungaricae, 15: 111–115.
- GARLICKI A. 1979 — Sedymentacja soli mioceniowych w Polsce. Prace Geol. No. 119. Komisja Nauk Geol. PAN, Kraków.
- GRABCZAK J., SZCZEPAŃSKI A. & ZUBER A. 1987 — Uwagi na temat genezy wód mineralnych Buska i Solca. [W:] 25 lat górnictwa uzdrowiskowego. AGH, Kraków: 91–99.
- HAŁAS S. 1982 — Badania izotopowe siarczanów, węglanów oraz wody krystalizacyjnej gipsów w utworach miocenu Przedkarpacia. Prz. Geol., 30: 73–77.
- HAŁAS S. & KROUSE H.R. 1982 — Isotope abundances of water of crystallization of gypsum from the Miocene evaporate formation, Carpathian Foredeep, Poland. Geoch. Cosmochim. Acta, 46: 293–296.
- KWIATKOWSKI S. 1972 — Sedymentacja gipsów w miocenie południowej Polski. Prace Muzeum Ziemi, 19: 4–94.
- KWIATKOWSKI S. 1974 — Osady gipsu mioceniowego południowej Polsce. Biul. Inst. Geol., 280: 299–344.
- KULIKOWSKA J. 1976 — O pochodzeniu wód mineralnych w rejonach Buska i Solca i możliwości zwiększenia ich zasobów. Problemy Uzdrowiskowe, nr 6/8 (104/106): 191–222.
- KULIKOWSKA J. 1979 — Pochodzenie i warunki przepływu wód mineralnych w rejonie Buska i Solca. Maszynopis pracy doktorskiej. Instytut Nauk Geologicznych PAN, Warszawa.
- LASA J., MOCHALSKI P. & ŁOKAS E. 2002 — Determination of argon in air and water. Chemia Analityczna, 47: 839–845.
- LASA J., MOCHALSKI P. & PUSZ J. 2004 — Evaluation of a pulse-discharge helium detector for the determination of neon concentrations by gas chromatography. J. Chromatogr. A, 1035: 261–264.
- ŁYCZEWSKA J. 1975 — Zarys budowy geologicznej pasma wódczowsko-pińczowskiego. Biul. Inst. Geol., 283: 151–183.
- PAZDRO Z. 1983. — Hydrogeologia ogólna. Wyd. Geol., Warszawa.
- PILICH A., KULIKOWSKA J. & MADEYSKI A. 1979 — Ujęcia wód mineralnych i słabo zmineralizowanych w Polsce. Instytut Balneoklimatyczny, Warszawa.
- PLUTA I. & ZUBER A. 1995 — Origin of brines in the Upper Silesian Coal Basin (Poland) inferred from stable isotope and chemical data. Appl. Geochem., 10: 447–460.
- PUSZ J., LASA J. & ŚLIWKA I. 2007 — Metoda chromatografii gazowej w pomiarach stężenia helu w wodach podziemnych. [W:] Szczepański A., Kmiecik E. & Żurek A. (red.) Współczesne problemy hydrogeologii, t. XIII, cz. 2, Wyd. Geol., Geof. i Ochr. Środ. AGH, Kraków: 303–311.
- ROSLŃSKI R. 1936 — Słone i siarczkowe źródła w Solcu i jego rejonie. Posiedz. Nauk. PIG, 45: 45–47.
- SZCZEPAŃSKI A. & PORWISZ B. 2007 — Lecznice wody siarczkowe z miejscowości Las Winiarski k. Buska Zdroju. [W:] III krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Geologia stosowana i ochrona środowiska. PPU DCF, Kielce: 97–112.
- WINID B. & WITCZAK S. 2004 — Bromine concentration in mine waters from the Wieliczka Salt Mine as an indicator of their origin and migration of flow paths in the salt deposit. Ann. Soc. Pol. (Roczn. PTG), 74: 277–283.
- ZUBER A. 2007a — Metoda helowa datowania wód podziemnych. [W:] Szczepański A., Kmiecik E. & Żurek A. (red.) Współczesne problemy hydrogeologii, t. XIII, cz. 2, Wyd. Geol., Geofiz. i Ochr. Środ. AGH, Kraków: 381–388.
- ZUBER A. 2007b — Atmosferyczne gazy szlachetne. [W:] Zuber A., Różański K. & Ciężkowski W. (red.) Metody znacznikowe w hydrogeologii — poradnik metodyczny. Wyd. Politechn. Wrocław, Wrocław: 298–302.
- ZUBER A. & GRABCZAK J. 1985 — Pochodzenie niektórych wód mineralnych Polski południowej w świetle dotychczasowych badań izotopowych. [W:] Aktualne problemy hydrogeologii. Wyd. AGH, Kraków: 135–148.
- ZUBER A., WEISE S.M., OSENBRÜCK K., MATEŃKO T. & GRABCZAK J. 1996 — Kompleksowe zastosowanie metod hydrochemicznych, izotopowych i gazów szlachetnych dla określania genezy i wieku wód mineralnych. [W:] Problemy hydrogeologiczne południowo-zachodniej Polski. Dolnośląskie Wyd. Edukacyjne, Wrocław: 361–367.
- ZUBER A., WEISE S.M., OSENBRÜCK K. & MATEŃKO T. 1997 — Origin and age of saline waters in Busko Spa (Southern Poland) determined by isotope, noble gas and hydrochemical methods: evidence of interglacial and pre-Quaternary warm climate recharges. Appl. Geochem., 12: 643–660.

Praca wpłynęła do redakcji 4.07.2008 r.  
Po recenzji akceptowano do druku 15.01.2009 r.