

## Występowanie i geneza wód chlorkowych Soli

Lucyna Rajchel\*, Andrzej Zuber\*\*, Marek Duliński\*\*\*, Jacek Rajchel\*\*\*\*

**Occurrences and genesis of chloride waters in Sól (S Poland).** *Prz. Geol.*, 52: 1179–1186.

*S u m m a r y.* In Sól near Żywiec, within the Magura nappe, Polish flysch Carpathians, occurrences of springs with highly saline waters have been known from historical records. Five deep drillings performed in 1947–55 recorded waters of the Na–Cl type with TDS up to 44 g/dm<sup>3</sup>. All these waters were enriched in I, Br, B and had elevated Na/Cl ratios. Isotope composition of spring waters and the hydrochemical indicators of all waters suggest a dominant presence of dehydration water released from clay minerals during the burial diagenesis of flysch sediments. However, the salinity is mostly attributed to the remnants of sedimentary waters enriched and modified by ultrafiltration, with some addition of ions (e.g. Na<sup>+</sup>) released during the illitization of smectites in diagenetic process.

**Key words:** *Flysch Carpathians, brines, oxygen isotopes, hydrogen isotopes, diagenetic waters*

Solanki Soli stanowią — ze względu na wysoką mineralizację — jeden z najciekawszych obiektów występowania wód chlorkowych polskich Karpat fliszowych. W odróżnieniu od innych znanych wód tego typu, szczególnie dotkliwy był tu brak analiz izotopowych, które są najbardziej przydatne w określaniu ich pochodzenia. Celem niniejszej pracy jest próba wyjaśnienia genezy tych wód na podstawie analiz izotopowych i chemicznych, w tym archiwalnych danych chemicznych, uzyskanych z głębokich wierceń (ok. 190–1300 m), wykonanych w latach 1947–1955.

Miejscowość Sól jest położona na obszarze Beskidu Żywieckiego na wysokości 535–635 m n.p.m., w dolinie potoku Słanica, ok. 25 km na południe od Żywca. Pierwsze wzmianki o Soli pochodzą z XVII w., a nazwa miejscowości, jak i potoku, jest niewątpliwie związana z występującymi tu źródłami wód słonych.

Sól znajduje się w wykazach karpaccich miejscowości posiadających solanki i wymieniana jest przez Altha (1871), Szajnochę (1891) i Majewskiego (1917); natomiast informacje o solankach można znaleźć w pracach Rosłońskiego (1922), Komonickiego (1937), Dowgiałły i in. (1969), Michalika (1973), Hubickiej-Ptasińskiej (1982), Ostrowickiej (1982) oraz Michalika i Drobisza (1982).

Prowadzone jesienią 2003 r. badania terenowe pozwoliły zarejestrować obecny stan wierceń i źródeł. Potwierdzono obecność 3 odwiertów zagłowiczonych, dwu odwiertów zlikwidowanych i dwu źródeł o nazwach „Warzelniane” i „Słanica” (tab. 1). Nieopodal odwiertu Sól–2 znajduje się zagłowiczony odwiert Sól–8, wykonany w latach 1993–1994. Autorom nie udało się jednak o tym odwiercie uzyskać żadnych informacji. Ze źródeł pobrano próbki do badań fizykochemicznych wód oraz izotopowych w celu określenia ich genezy, ponieważ nie były one w tym zakresie analizowane.

Sól jest położona na obszarze płaszczowiny magurskiej w strefie facjalnej raczańskiej, zbudowanej z kredowo-paleogeńskich utworów fliszowych. Są to głównie piaskowce z wkładkami zlepieńców, łupków, łupków pstrych i margli, należących do warstw ropianieckich, łupków pstrych (formacja z Łabowej), hieroglifowych, podmagurskich i magurskich (Ryłko i in., 1992; Oszczytko, 1992).

Na podstawie wierceń wykonanych w rejonie Soli stwierdzono obecność paleogeńskich utworów niższej

**Tab. 1. Analizy fizykochemiczne wód ze źródła „Słanica” w Soli w mg/dcm<sup>3</sup>**

Table 1. Physico-chemical analyses of water from the „Słanica” spring in Sól mg/dcm<sup>3</sup>

Rok wykonania analizy <i>Analysed in the year</i>	1982c	2003d	2004d
<b>Mineralizacja</b> <i>TDS</i>	42 784	40 128	39 606
pH	7,2	9,0	7,7
t°C		6,5°C	11,2
Na <sup>+</sup>	15 500	15 094	15 177
K <sup>+</sup>	165	182	166
Li <sup>+</sup>	17,7	7,5	6,7
Ca <sup>2+</sup>	450	380	386
Mg <sup>+2</sup>	127	77	63
Ba <sup>+2</sup>	120	143	128
Sr <sup>+2</sup>	150	139	129
Fe <sup>+2</sup>	3,0	1,6	1,8
Mn <sup>+2</sup>	0,1	0,3	0,2
Cr <sup>+3</sup>		0,34	0,04
Cl <sup>-</sup>	24 901	22 811	22 617
Br <sup>-</sup>	125	143	118
I <sup>-</sup>	9,5	59,3	7,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	śląd <i>traces</i>	0,5	0,5
HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1003	1043	1290
HBO <sub>2</sub>	174	177	150
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	14,9	44	6,9
rNa/rCl	0,96	1,02	1,03
Cl/Br	199	160	192

c — Hubicka-Ptasińska (1982); d — analizy zostały wykonane w Zakładzie Hydrogeologii i Ochrony Wód AGH

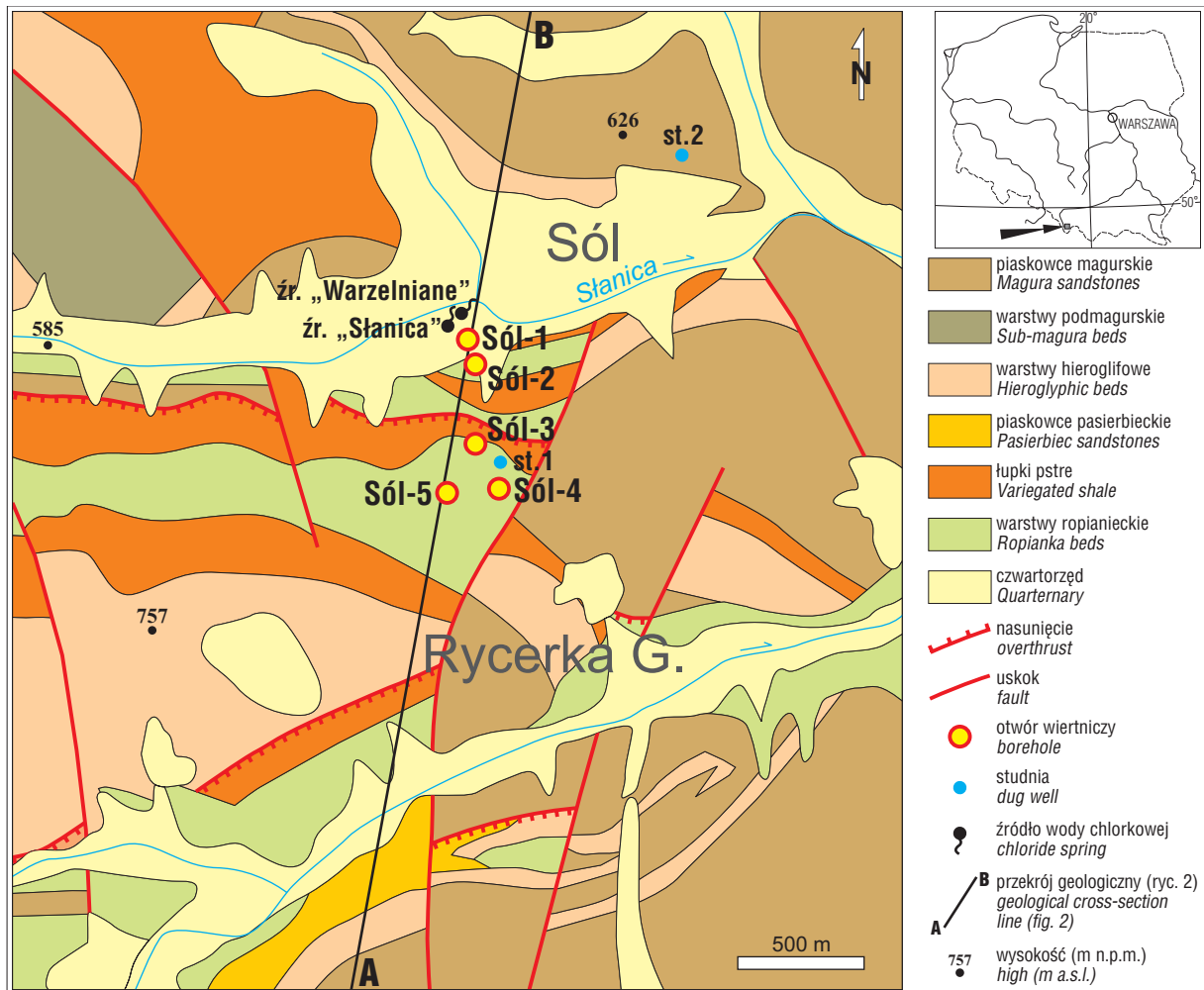
c — Hubicka-Ptasińska (1982); d — analysed in the Department of Hydrogeology and Water Protection, AGH — University of Science and Technology in Cracow

\*Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; rajchel@geolog.geol.agh.edu.pl;

\*\*Państwowy Instytut Geologiczny, Oddział Karpaccy, ul. Skrzatów 2, 31-560 Kraków;

\*\*\*Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, ul. Reymonta 19, Kraków;

\*\*\*\*Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; jrajchel@geolog.geol.agh.edu.pl;



Ryc. 1. Mapa geologiczna rejonu Soli (wg Ryłko i in., 1992 ze zmianami)  
 Fig. 1. Geological map of the Sol region; adapted from Ryłko et al. (1992)

strukturalnie jednostki grupy przedmagurskiej — prawdopodobnie grybowski (ryc. 1, 2). Jest ona reprezentowana przez łupki i piaskowce cienkoławicowe (warstwy hieroglifowe), czarne łupki i piaskowce z wkładkami zlepieńców (warstwy menilitowe) oraz łupki wapniste i piaskowce cienko- i średnioławicowe (warstwy krośnieńskie) (Kozikowski & Jednorowska, 1956; Ryłko i in., 1992). W rejonie badań tektoniczna powierzchnia stropowa tej jednostki wykazuje wyraźną elewację usytuowaną na rzędnej ok. 200 m n.p.m. (ryc. 2).

Obszar ten ma budowę fałdową, o generalnym przebiegu struktur WSW–ENE. Większość antyklin jest złuskowana, w strefach ich wypiętrzeń natomiast oraz w obrębie synklin występują drugorzędne deformacje fałdowe. Struktury te pocięte są wieloma uskokami poprzecznymi o kierunkach NNE–SSW (Ryłko i in., 1992).

#### Historia wód chlorkowych Soli

Na obszarze Soli wody chlorkowe są wyprowadzane na powierzchnię źródłami: „Warzelniane” i „Słanica”. Są to najbardziej zmineralizowane wody źródlane w Karpatach, jedyne z solanką, tzn. o mineralizacji od 35 g/dm<sup>3</sup>. Wody o wyższej mineralizacji są znane jedynie z wierzeń.

**Źródło „Słanica”** znajduje się na prawym brzegu potoku Słanica, w odległości ok. 3 m od szosy. Źródło jest ujęte kręgiem betonowym obudowanym drewnem i ogro-

dzone drewnianym płotkiem. Ma głębokość ok. 30 cm, z misy źródła wydobywają się nieustannie bąble metanu o średnicy do 3 cm. Woda z tego źródła to solanka Cl–Na, Br, I, B o mineralizacji 40,1 g/dm<sup>3</sup> (tab. 1). Jest ona czerpana do pojemników i wykorzystywana do celów balneoterapeutycznych przez ludność miejscową i przyjezdnych.

**Źródło „Warzelniane”** jest położone na prawym brzegu Słanicy, tuż przy szosie, kilka metrów od źródła „Słanica”. Obecnie jest ogrodzone i obudowane drewnem. Ma ono swoją bogatą historię, sięgającą co najmniej 1662 r. — ... *we wsi Soli w Państwie Żywieckim od granic Węgierskich sól warzono, zaciągnąwszy z Wieliczki górników, którzy wykopawszy studnie, dostali wód słonych i sól z nich warzyli...* (Komoniecki, 1937). W miejscu źródła wybito szyb ocembrowany drewnem o wymiarach 2,75 × 2,25 m i głębokości 14,5 m (Rosłoński, 1922). Warzenie jednak przerwano, gdyż sól „czerwieniała”. Prawdopodobnie było to spowodowane dopływem wody z utworów tarasowych, co zostało potwierdzone badaniem gęstości solanki na różnych głębokościach, wykazującym duże wystudzenie ku górze (Rosłoński, 1922). Lotna Brygada Straży Skarbowej zamknęła źródło w 1933 r., uniemożliwiając korzystanie z solanki mieszkańcom Soli i sąsiednich miejscowości (Michalik & Drobisz, 1982).

Wyniki analiz fizykochemicznych wykonane w 2003 r. w porównaniu z poprzednimi wskazywały na bardzo duże wystudzenie wód. W 2004 r. powtórzono opróbowanie,

pobierając wodę z różnych głębokości. Otrzymane wyniki potwierdziły zróżnicowanie mineralizacji wody i jej wysłodzenie przy powierzchni (tab. 2). Wysłodzenie przypowierzchniowej warstwy wody jest spowodowane dopływem do szybu wód infiltracyjnych, co już wcześniej sugerowali Rosłoński (1922) oraz Michalik i Drobisz (1982), a co zostało potwierdzone wynikami analiz chemicznych i izotopowych, dyskutowanymi w dalszej części pracy. Woda ze źródła „Warzelniane” to solanka Cl–Na, Br, I, B o mineralizacji ok. 36 g/dm<sup>3</sup> (tab. 2).

Źródła wód chlorkowych były świadomie niszczone i zasypywane kamieniem i drewnem w okresie rozbiorów Polski, gdyż stanowiły konkurencję dla przejętych przez władze austriackie kopalń soli w Wieliczce i Bochni (Majewski, 1917). Dlatego wiele źródeł opisywanych przez Altha (1871) i Szajnochę (1891) trudno jest obecnie zlokalizować, chociaż niektóre z nich po wielu latach udało się odkopać (Sołonka, Pawła Wielka).

Wody chlorkowe Soli są typu Cl–Na, Br, I, B, o mineralizacji ok. 40 g/dm<sup>3</sup>. Uwagę zwracają zawartości Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Br<sup>-</sup> i I<sup>-</sup> przekraczające znacznie stężenia obserwowane w innych silnie zmineralizowanych wodach chlorkowych polskich Karpat fliszowych (tab. 3).

Na terenie Soli w latach 1947–1953 wykonano 5 wierceń poszukiwawczych za ropą naftową w utworach płaszczowiny magurskiej i niżej leżących utworach jednostki przedmagurskiej. We wszystkich otworach stwierdzono obecność wód chlorkowo-sodowych, jodkowych (nie analizowano Br, HBO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li, Sr) w warstwach ropianieckich (inoceramowych) pstrych łupkach lub warstwach krośnieńskich i menilitowych (tab. 4).

**Otwór Sól-1** ma głębokość 193 m. Na głębokości 40 m stwierdzono ślady solanki, a na głębokości 191 m silny przypływ solanki termalnej o temperaturze 24°C z dużą

ilością gazu. Pojawienie się „kurzawki” uniemożliwiło dalsze wiercenie. Otwór zagłowiczono.

**Otwór Sól-2** ma głębokość 341,1 m. Poziomy solankonosne stwierdzono na głębokości 68, 241 i 280 m. W czasie wiercenia, wskutek obecności „kurzawki” na głębokości 281–341 m, nastąpił wybuch solanki i gazu. W takich warunkach dalsze wiercenie było niemożliwe, a więc odwiert zlikwidowano.

**Otwór Sól-3** ma głębokość 775,4 m. Przyptywy solanki z wybuchami gazu wystąpiły na głębokościach: 187,3, 277,8, 519, 529, 561, 595, 611, 621 i 622 m. Z otworu otrzymano samoczynnie wypływającą solankę, która była wykorzystywana do celów balneoterapeutycznych. Często jednak wybuchy nieregularnie dopływającego metanu oraz jego podpalanie doprowadziły do podjęcia decyzji o likwidacji otworu w 1978 r.

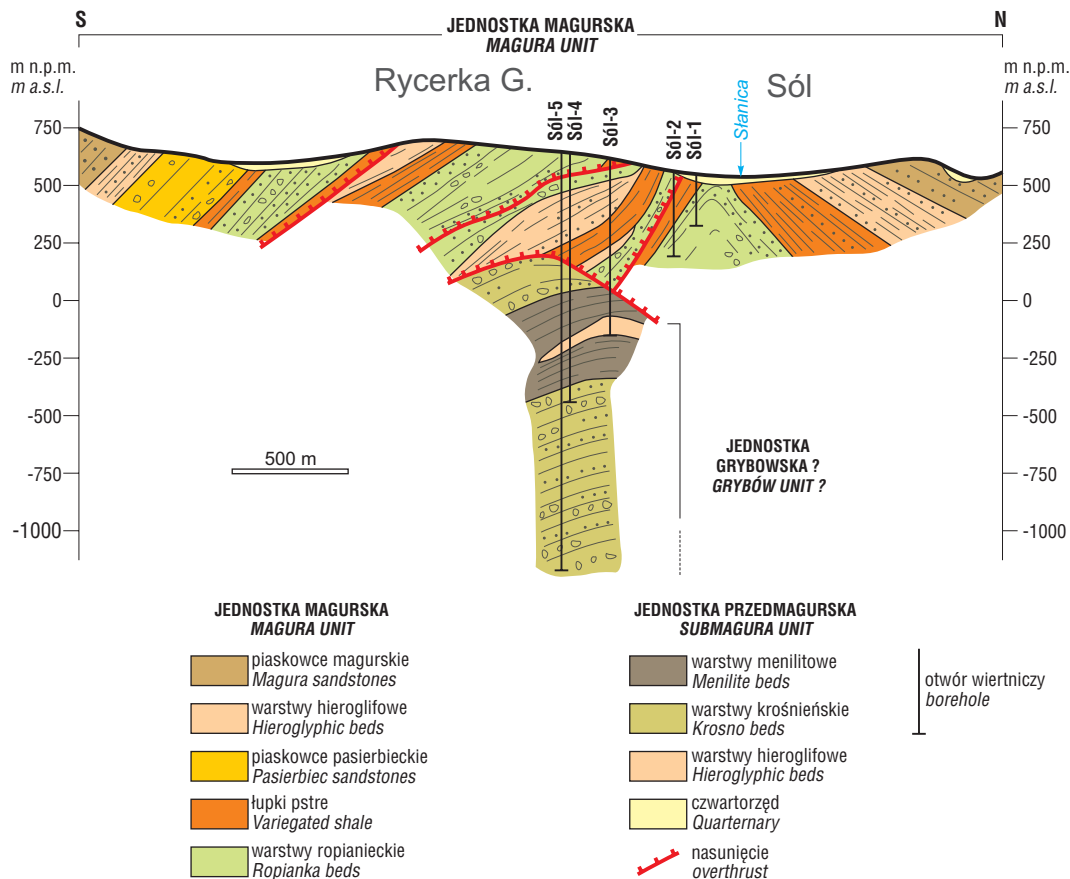
**Otwór Sól-4** ma głębokość 1071,6 m. Objawy solanki stwierdzono na głębokości 427 m, a na głębokości 562 m nastąpił silny wybuch solanki, wskutek czego otwór zagłowiczono.

**Otwór Sól-5** ma głębokość 1704 m. Na głębokości 1100 m stwierdzono obecność solanki, a na głębokości 1301,3 m bardzo silną erupcję solanki z gazem o temperaturze 39°C. Otwór zamknięto głowicą przeciwybuchową.

We wszystkich odwiertach, szczególnie w odwiertach 3 i 5, obserwowano dopływy dużych ilości metanu, który powodował wybuchy. Wskutek eksplozji metanu została zniszczona wieża wiertnicza otworu Sól-5.

#### Geneza solanek Soli na tle innych wód chlorkowych Karpat

Skład izotopowy wody w minerałach ilastych przy przechodzeniu smektytów w illity w czasie diagenety ule-



**Ryc. 2.** Przekrój geologiczny rejonu Soli (wg Ryłko i in., 1992 ze zmianami)  
**Fig. 2.** Geological cross-section of the Sól region; adapted from Ryłko et al. (1992)

**Tab. 2. Analizy fizyko-chemiczne wód ze źródła „Warzelniane” w Soli w mg/dcm<sup>3</sup>**  
 Table 2. Physico-chemical analyses of water from the „Warzelniane” spring in Soli mg/dcm<sup>3</sup>

Rok wykonania analizy <i>Date of analysis</i>	1894a	1922b	1982c	2003 d	2004d	2004d	2004d
Głębokość pobrania próbki <i>Sampling depth</i>	?	?	?	1,5	6	11	13
	m						
Mineralizacja <i>TDS</i>	36 556	35 737	9699	11 596	32 095	35756	36 115
pH			8,1	8,5	6,9	6,9	6,8
t°C				7,3	10	10	10
Na <sup>+</sup>	12 100	14 200	3432	4384	12 073	12 881	12 935
K <sup>+</sup>	2094		60	43,6	133	142	147
Li <sup>+</sup>	14,4	16,3	9	3,4	5,1	5,4	5,5
Ca <sup>2+</sup>	467	570,4	156	128	278	333	336
Mg <sup>+2</sup>	112	68,1	20	26,6	52,7	60,6	60,8
Ba <sup>+2</sup>			23	34	96	116	118
Sr <sup>+2</sup>			18	38	101	118	120
Fe <sup>+2</sup>			3,5	8,5	3,1	6,3	9,8
Mn <sup>+2</sup>			0,08	1,7	0,1	0,2	0,24
Cl <sup>+3</sup>				0,07	0,03	0,03	0,04
Cl <sup>-</sup>	21 320	20 178	5500	6604	18 562	21 213	21 525
Br <sup>-</sup>	82	44	30	26	99	115	120
I <sup>-</sup>	9,3	13	4	10	22	83	49
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		17,5	8,0	3,7	0,5	0,5	0,5
HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	728		390	494	1071	1071	1084
HBO <sub>2</sub>			43	48	125	135	133
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>			2,8	34	7,7	9,0	9,0
rNa/rCl	0,88	1,09	0,96	1,02	1,00	0,94	0,93

a — Szajnocha (1871); b — Rosłoński (1922); c — Hubicka-Ptasińska (1982); d — wykonane w Zakładzie Hydrogeologii i Ochrony Wód AGH, Kraków

a — Szajnocha (1871); b — Rosłoński (1922); c — Hubicka-Ptasińska (1982); d — analysed at the Department of Hydrogeology and Water Protection, AGH — University of Science and Technology, Cracow

**Tab. 3. Zestawienie wybranych parametrów chemicznych wód chlorkowych z obszaru Karpat**  
 Table 3. Selected chemical parameters of chloride waters from the Carpathians

Miejscowość, wiercenie lub źródło <i>Locality, borehole or spring</i>	Analizowane w roku <i>Analysed in the year</i>	Głębokość <i>Depth [m]</i>	Mineralizacja <i>TDS g/dm<sup>3</sup></i>	Γ	Br <sup>-</sup>	Ba <sup>+2</sup>	Sr <sup>+2</sup>
				mg/dm <sup>3</sup>			
Rabka, odwiert nr 16* <i>borehole nr. 16*</i>	1965	293	17,3	12,4	118	n.a.	n.a.
Poreba Wielka, odwiert „Poreba” <i>borehole „Poreba”</i>	1954	1600	21,7	9,1	27,2	15,0	14,5
Krosno, odwiert „Mc Allan 11” <i>borehole „Mc Allan 11”</i>	1948	627	43,6	31,3	51,5	14,1	61,5
Rymanów, źródło „Klaudia” <i>spring „Klaudia”</i>	1975	4,5	8,2	3,0	13,3	n.a.n.a.	12,5
Wysowa, źródło „Aleksandra” <i>spring „Aleksandra”</i>	1975	100	26	5,3	21,9	3,0	1,4
Sól, źródło „Słanica” <i>spring „Słanica”</i>	2003	0,3	40,1	59,3	142,9	143,4	138,8
Sól, źródło „Warzelniane” <i>spring „Warzelniane”</i>	2004	13	36,2	49,4	120,2	118,1	120,5

\*wg Dowgiało i in., 1969; n.a.— nie analizowano; \*after Dowgiało et al., 1969; n.a.— not analysed

ga silnym zmianom wskutek wymiany izotopowej z wodą porową oraz dehydratacji. Temu procesowi towarzyszy także zmiana składu izotopowego zawartej w porach morskiej wody sedymentacyjnej od ok. 0‰ do ok. 78‰ dla tlenu i ok. -25 ‰ dla wodoru (Yeh, 1980; Suchecki & Land, 1983). Te zmiany zachodzą w miarę postępującej diagenety zagłębiających się sedymentów morskich, zwłaszcza poniżej 3 km. Zmianom tym towarzyszy proces ultrafiltracji (Suchecki & Land, 1983; Longstaffe, 1986), który słabo zmienia skład izotopowy wody (Coplen & Hanshaw, 1973), ale silnie zmienia jej skład chemiczny, prowadząc do zwiększenia zasolenia mieszaniny wody sedymentacyjnej i dehydratacyjnej lub wody dehydratacyjnej, pozostającej w porach po całkowitym wyparciu wody sedymentacyjnej. Oczywiście, w przypadkach uwalniania się dużych ilości wody, następuje proces wysładzania się wody porowej. Z powyższych powodów, wody dehydratacyjne charakteryzują się znacznymi różnicami w zasoleniu, przy zachowaniu podobnych składów izotopowych. Wędrówka wód dehydratacyjnych do powierzchni w wyniku ciśnienia geostaticznego, zachodząca najczęściej wzdłuż płaszczyzn uskokowych, zazwyczaj skutkuje mieszaniami z lokalnymi wodami infiltracyjnymi i wysładzaniem. Ten proces charakteryzuje się liniowymi zależnościami na wykresach <sup>18</sup>O-<sup>2</sup>H i <sup>18</sup>O-Cl<sup>-</sup> (lub <sup>2</sup>H-Cl<sup>-</sup>), gdzie dwoma końcowymi składnikami są chlorkowa woda dehydratacyjna i słodka woda infiltracyjna. W niektórych rejonach komponenta dehydratacyjna pojawia się blisko

powierzchni ziemi, jak np. w Wysowej (Aleksandra), Szczawnicy (Magdalena), Szczawicy (Szczawa II) i Rabce (Rabka-18) (Leśniak, 1980; Dowgiało, 1980; Zuber & Grabczak, 1985), a w rejonach głębokiego zasięgu wód infiltracyjnych nie stwierdzono zazwyczaj bezpośrednio obecności komponenty dehydratacyjnej, ze względu na brak wystarczająco głębokich wierceń.

Próbę wyjaśnienia genezy solanek występujących w Soli można podjąć kierując się rezultatami wspomnianych wyżej badań oraz w nawiązaniu do innych wód chlorkowych występujących powszechnie w Karpatkach fliuszowych, które to wody były izotopowo badane głównie przez wymienionych wyżej autorów. Pomijamy tutaj dyskusję wcześniejszych poglądów,

**Tab. 4. Wyniki analiz chemicznych wód mineralnych z otworów wiertniczych w Soli w mg/dcm<sup>3</sup>**Table 4. Chemical analyses of mineral water from boreholes in Sól mg/dcm<sup>3</sup>

Dane Data	Odwiert Borehole				
	Sól-1	Sól-2	Sól-3	Sól-4	Sól-5
Rok wykonania analizy Analysed in the year	1947	1949	1950	1982	1955
Mineralizacja TDS	28 798	43 488	43 177	22 348	44 292
Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup>	10 170	15 095	15 919	8578	16 560
Ca <sup>2+</sup>	817	327	92,0	92,0	501
Mg <sup>+2</sup>	110	236	258	0,6	120
Fe <sup>+2</sup> + Al <sup>3+</sup>	27,7	śląd traces	2,5	8,0	śląd traces
Cl <sup>-</sup>	17 377	24 111	25 528	13 133	26 198
I <sup>-</sup>	7,0	15,0	17,0	10,5	12,1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	9,0	śląd traces	24,7	śląd traces	śląd traces
HCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	257	659	933	370	909
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	23,7	45,3	31,9	18,7	18,7

\*analizy pochodzą z bazy danych Zakładu Stratygrafii i Geologii Regionalnej AGH

\*analyses taken from the data base of the Department of Stratigraphy and Regional Geology, AGH — University of Science and Technology in Cracow

ponieważ skład chemiczny rozpuszczonych składników dopiero w powiązaniu ze składem izotopowym tlenu i wodoru w cząsteczkach wody pozwala bardziej wiarygodnie określać genezę różnego typu solanek. Według Leśniaka (1980) i Dowgiałły (1980), szczawy chlorkowe i niektóre inne słone wody polskich Karpat fliszowych (np. wody Rabki) są wodami poligenetycznymi, tzn. mieszaninami kilku różnych wód. Według tej hipotezy są one regionalnymi mieszaninami wód metamorficznych, tzn. uwolnionych w procesach metamorficznych, z morskimi wodami sedymentacyjnymi fliszu i/lub niżejległych sedymentów miocenu z ewentualną domieszką jakichś wód paleoinfiltracyjnych. Tak powstałe mieszaniny następnie ulegają wtórnemu mieszaniu z lokalnymi młodymi wodami infiltracyjnymi, zazwyczaj zawierającymi tryt. Zuber i Grabczak (1985, 1987) natomiast przedstawili argumenty za jednorodnym pochodzeniem zasolonej komponenty jedynie z dehydratacji, co spotkało się z krytyką ze strony Dowgiałły i Leśniaka (1986). Nieco później, przy omawianiu genezy wód typu zuber w Krynicy, Zuber (1987) zasugerował możliwość pochodzenia wód dehydratacyjnych w Karpatach fliszowych z procesów diagenetycznych, co zostało bliżej udokumentowane przez Oszczypkę i Zuber (2002).

Głównym argumentem przeciwko tzw. hipotezie poligenetycznej jest podobieństwo składów izotopowych w różnych rejonach Karpat i świata, mimo

znacznych różnic w stężeniach Cl<sup>-</sup> oraz brak przejawów metamorfizmu w większości rejonów występowania podobnych wód. Mieszanie się różnych wód, w różnych rejonach świata, w sposób doprowadzający do takich samych ostatecznych składów izotopowych, jest po prostu niemożliwe. Wprawdzie, ze względu na dużą liczbę niekontrolowanych parametrów można przy pomocy hipotezy poligenetycznej wytłumaczyć dowolny skład chemiczny i izotopowy wody, ale takie postępowanie nie jest naukowo uzasadnione. Mimo tych krytycznych uwag, należy uznać znaczenie poznawcze danych doświadczalnych i hipotezy Leśniaka (1980) i Dowgiałły (1980), które wykluczyły bezpośredni udział wody sedymentacyjnej fliszu oraz wykazały obecność komponenty dehydratacyjnych w większości wód chlorkowych w polskich Karpatach fliszowych.

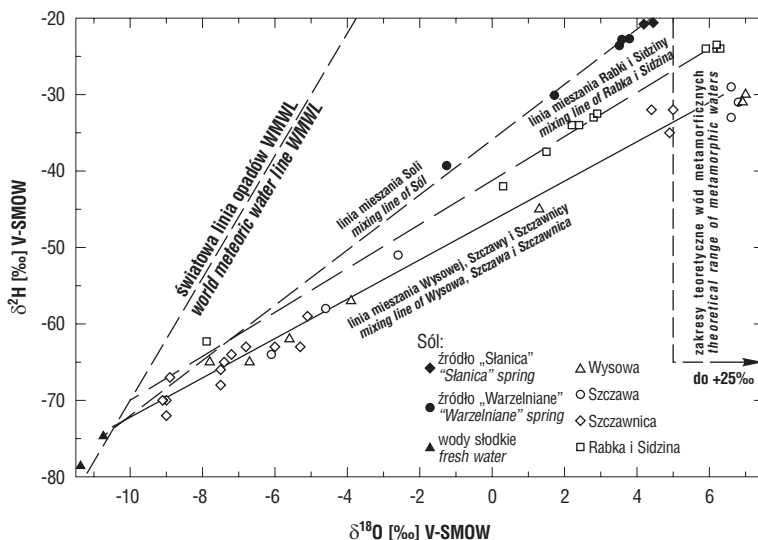
Rozpatrzenie genezy solanek rejonu Soli jest utrudnione ze względu na brak danych izotopowych dotyczących wód z odwiertów. Z tego powodu rozważania zawarte w niniejszej pracy są oparte jedynie na analizach izotopowych wód dopływających do powierzchni oraz na pewnych podobieństwach do innych słonych wód. Składy izotopowe solanek z Soli są pokazane w tab. 5 oraz na ryc. 3 na tle kilku innych typowych wód chlorkowych polskich Karpat fliszowych (Oszczytko & Zuber, 2002). Na rycinie tej jest widoczne podobieństwo składu izotopowego solanek Soli do najcięższych izotopowo wód Rabki, Szczawnicy, Szczawy i Wysowej oraz występowanie charakterystycznych linii mieszania się tych wód z lokalnymi wodami infiltracyjnymi charakteryzującymi się wartościami <sup>18</sup>O i <sup>2</sup>H, wynoszącymi odpowiednio ok. -10‰ i -70‰ oraz w wielu przypadkach zawierającymi tryt (Leśniak, 1980; Zuber & Grabczak, 1985). Zależności <sup>18</sup>O-Cl<sup>-</sup> tych samych wód pokazane są na ryc. 4, z widocznymi dużymi różnicami stężenia Cl<sup>-</sup> w wodach o najwyższych wartościach <sup>18</sup>O, wynoszących ok. +6,7 ‰, reprezentujących niewątpliwie składnik nieinfiltracyjny mieszających się wód. Łatwo zauważyć, że dla takiej wartości <sup>18</sup>O, stężenie Cl<sup>-</sup> w solance z otworu Sól-5 odpowiada przedłużeniu linii

**Tab. 5. Dane izotopowe wód chlorkowych i słodkich z Soli**

Table 5. Isotope data of saline and fresh waters from Sól

Miejsce poboru/głębokość Localisation/depth	Data Date	δ <sup>18</sup> O[‰]	δ <sup>2</sup> H[‰]	Tryt [T.U.]	Cl <sup>-</sup> [mg/dm <sup>3</sup> ]		
Źródło „Slanica” „Slanica” spring	23.11.03	+4,43	-20,1	n.a./n.a.	22811		
	01.05.04	+4,47	-21,2		22617		
		+4,19	-20,8				
Źródło „Warzelniane,” „Warzelniane” spring	23.11.03	+3,51	-25,3	n.a./n.a.	n.a.		
		-1,26	-40,4		6604		
		1,5 m	-1,26		-38,7	3,7±0,4	
		6 m	01.05.04		+1,72	-30,1	18 562
		11 m	01.05.04		+3,58	-22,8	21 213
13 m	01.05.04	+5,79	-22,6	0,0±0,3	21 525		
Studnia kopana 1 Dug well 1	01.05.04	-10,74	-74,7	11,3±0,6	5,5		
Studnia kopana 2 Dug well 2	01.05.04	-11,37	-78,6	0,3±0,3	3,1		

n.a. — nie analizowano; n.a. — not analysed



**Ryc. 3.** Składy izotopowe wód Soli na tle wód chlorkowych Wysowej, Szczawy, Szczawnicy oraz Rabki i Sidziny, a także światowej linii opadów (WMWL)  
**Fig. 3.** Isotope compositions of waters in Sól in relation to chloride waters of Wysowa, Szczawa, Szczawnica as well as Rabka and Sidzina and the world meteoric water line (WMWL)

mieszania, wyznaczonej przez punkty uzyskane z analiz wód słonych źródeł Soli. Z tego powodu, jest wysoce prawdopodobne, że woda z otworu Sól-5 charakteryzuje się taką właśnie wartością  $^{18}\text{O}$ . Następnie, dla  $^{18}\text{O} = +6,7\text{‰}$ , posługując się linią mieszania wód Soli z ryc. 3, otrzymujemy się  $^2\text{H} = -12\text{‰}$ , co ostatecznie definiuje hipotetyczny skład izotopowy najbardziej zasolonej wody tej miejscowości.

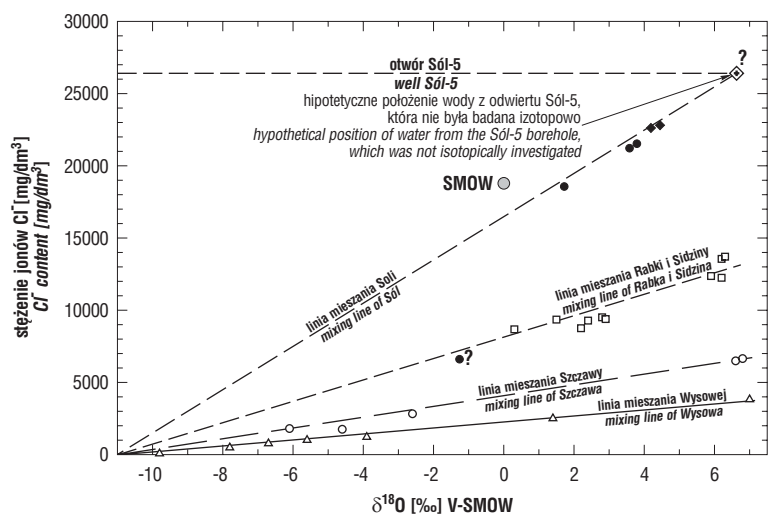
Otrzymana powyżej hipotetyczna krańcowa wartość  $^{18}\text{O}$  mieści się w zakresie wartości przewidywanych teoretycznie przez wielu autorów (np. Taylor, 1974). Wartość  $^2\text{H}$  natomiast wynosząca  $-12\text{‰}$ , jest wyraźnie powyżej podanej przez Taylora (1974) górnej teoretycznej granicy składów izotopowych wód, uwalnianych w procesach metamorficznych ( $-20\text{‰}$ ), ale nie przekracza zakresu wód dehydracyjnych wg Shepparda (1986), który podał jako górną granicę  $^2\text{H} = 0\text{‰}$ .

Na ryc. 5 są pokazane składy izotopowe słonych wód Soli w porównaniu z najbardziej słonymi wodami Rabki, Szczawy i Wysowej oraz z wodą oceaniczną, której skład izotopowy nie ulegał zasadniczym zmianom w ciągu ostatnich 250 mln lat, a przypuszczalnie nawet od prekambriu (Sheppard, 1986). Obie ryc. 4 i 5, wykluczają jakiś istotny udział wody morskiej w utworzeniu się solanek Soli poprzez mieszanie się wody dehydracyjnej z nieprzeobrażoną izotopowo morską wodą sedymentacyjną, np. miocenu, czyli taką jak występuje w Dębowcu i Zabłociu (Dowgiałło, 1973) oraz Łączycy (Zuber i in., 1997). Hipotetyczny skład izotopowy wody w otworze Sól-5 może być rezultatem krańcowego odparowania wody morskiej, ale wtedy zasolenie powinno kilkukrotnie przewyższać wartość obserwowaną. Na podstawie wszystkich powyższych argumentów można wykluczyć bezpośrednie morskie pochodzenie omawianych solanek oraz można stwierdzić, że w solankach Soli dominuje woda dehydracyjna, natomiast próba wyjaśnienia genezy wysokiego zasolenia podana jest poniżej.

W literaturze polskiej wysokie zasolenia wód wglębnych są zazwyczaj przypisywane wodom sedymentacyjnym wzbogaconym przez odparowanie lub ługowanie ewaporatów. Jednak w literaturze światowej, wspomniane wyżej procesy ultrafiltracji (odwróconej osmozy, filtracji membranowej) są uważane za najważniejsze w doprowadzaniu do wysokiego zasolenia oraz bardzo ważne dla formowania się składu chemicznego tych wód. Wzrost zasolenia wód porowych w sedymentach ilastych jest wynikiem łatwiejszego przechodzenia molekuł wody przez naturalne membrany tworzone przez pakiety minerałów ilastych w stosunku do większości jonów. Natomiast zmiany składu chemicznego wynikają ze zróżnicowanych zdolności poszczególnych molekuł, czy jonów do przechodzenia przez membrany (np. Billings i in., 1969; Kharaka & Berry, 1973; Fleischer i in., 1977). Poglądy te, zapoczątkowane w latach trzydziestych ubiegłego wieku, były ugruntowane wieloma badaniami laboratoryjnymi i terenowymi, omówionymi szczegółowo przez Grafa (1988), który rozpatrzył także czynniki

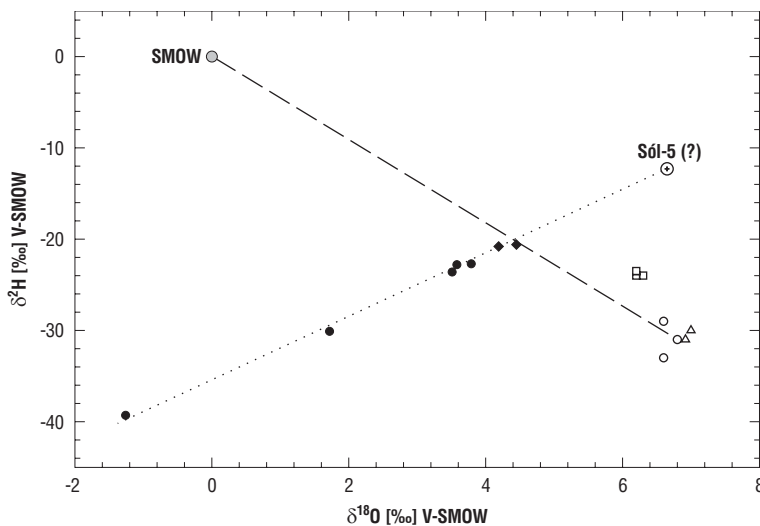
powodujące powstawanie ciśnień przewyższających ciśnienia osmotyczne, a więc umożliwiających zaistnienie odwrótej osmozy.

Generalnie, w przypadkach częściowego lub całkowitego wyparcia sedymentacyjnej wody morskiej przez wody dehydracyjne, stosunki jonowe ulegają wyraźnej zmianie zarówno wskutek uwalniania  $\text{Na}^+$  w procesie ilityzacji smektytów (Boles & Franks, 1979), jak i w wyniku filtracji membranowej, zachodzącej przy migracji wyciskanej wody przez pakiety ilaste (Kharaka & Berry, 1973). Oszczytko i Zuber (2002) omówili przykłady dokumentujące, że wody dehydracyjne uwalniane przez minerały ilaste w procesie ilityzacji charakteryzują się zazwyczaj stosunkiem molowym Na do Cl ponad 1 i stosunkiem B/Cl znacznie wyższym niż wszystkie inne wody słone. Wartości tych stosunków pokazane w tab. 1 i 2 nie są tak jednoznaczne jak we wcześniejszych przykładach, omówionych przez wspomnianych autorów, jednak są wyższe od wartości



**Ryc. 4.** Zależność  $\text{Cl}^{-18}\text{O}$  dla wód Soli na tle innych dyskutowanych wód (symbole jak na ryc. 3)

**Fig. 4.**  $\text{Cl}^{-18}\text{O}$  diagram of waters in Sól in relation to other discussed waters (symbols as in Fig. 3)



**Ryc. 5.** Najcięższa izotopowo solanka Soli pokazana jako hipotetyczny rezultat mieszania się najbardziej zasolonych wód Szczawy i Wysowej (symbole jak na ryc. 3) z nieprzeobrażoną wodą morską. Pokazany jest także przypuszczalny skład izotopowy wody z odwiertu Sól-5 wg hipotezy pokazanej na ryc. 4

**Fig. 5.** The isotopically heaviest brine of Sól shown as the result of hypothetical mixing of end members of Szczawa and Wysowa with unaltered seawater (symbols as in Fig. 3). Probable isotopic composition of the most saline water in Sól-5 is also shown according to the hypothesis explained in Fig. 4.

obserwowanych dla większości innych solanek obszaru Polski. Niższe wartości tych stosunków, w porównaniu do innych wód dehydracyjnych, mogą wskazywać, że skład chemiczny wód Soli jest zdominowany przez pozostałości wody morskiej. Ta dominacja składu chemicznego, jako pozostałości wód morskich, jest także wyraźnie potwierdzona bardzo wysokim zasoleniem wód Soli w porównaniu do innych wód dehydracyjnych w polskich Karpatach fliszowych. Równocześnie niskie wartości Cl/Br wykluczają pochodzenie wysokiego zasolenia z hipotetycznego ługowania ewaporatów.

Należy jeszcze wyjaśnić nieoczekiwaną odchyłkę od liniowej zależności procesu mieszania się wód słonych i infiltracyjnych, zaobserwowaną w szybiku źródła „Warzelniane”. Próbkę pobraną w 2003 r. na głębokości 1,5 m, miała wyraźnie zbyt niskie stężenie Cl<sup>-</sup> w stosunku do wartości oczekiwanej z linii mieszania się dwóch typów wód (ryc. 4). Można przypuszczać, że współczesna woda opadowa w górnych partiach szybika ulega mieszaniu z niżej znajdującą się solanką, przypuszczalnie głównie wskutek procesu dyfuzji molekularnej. Molekuły wody mają większą wartość współczynnika dyfuzji molekularnej niż jony Cl<sup>-</sup>, co w przypadku dominacji procesu dyfuzji powoduje niezgodność obserwowaną na ryc. 4. Dane trytowe, przedstawione w tab. 4, potwierdzają brak współczesnej wody infiltracyjnej na większych głębokościach szybika oraz pewien jej udział na głębokości ok. 6 m.

Próbki wód słodkich były pobrane dla potwierdzenia składu izotopowego komponenty infiltracyjnej. Woda słodka ze źródła 1 okazała się być wodą współczesną, tzn. zasilaną po rozpoczęciu wybuchów termojądrowych w atmosferze w 1952 r. i jej położenie na ryc. 3 uwiarygodnia przebieg linii mieszania. Nieoczekiwanie okazało się jednak, że woda z nowo wykopanej studni jest pozbawiona trytu, a jej bardziej ujemny skład izotopowy sugeruje jej pochodzenia z zasilania w chłodniejszym klimacie, gdyż położenie tego ujęcia (ryc. 2) raczej wyklucza efekt wysokościowy, związany z możliwością położenia obszaru zasilania na znacznej wyższej wysokości nad poziomem morza, niż położenie obszaru zasilania źródła 1.

## Podsumowanie

Występowanie wód chlorkowych jest znane we wszystkich jednostkach tektonicznych Karpat oraz z ich podłoża. Charakteryzują się one zróżnicowaną ogólną mineralizacją, zawartością głównych i śladowych składników oraz składem izotopowym. W niektórych rejonach występują one blisko powierzchni lub nawet w postaci źródeł. Wśród objawów powierzchniowych wody Soli wyróżniają się najwyższymi stężeniami chlorków wszystkich źródeł w Karpatach. To wysokie zasolenie było wykorzystywane w przeszłości zarówno do celów leczniczych, jak i do produkcji soli, co nie zawsze było tolerowane przez władze.

Wody chlorkowe z podłoża Karpat są genetycznie związane z mioceńskimi oraz starszymi cyklami hydrogeologicznymi (Oszczypko, 1981). Natomiast geneza karpaccich wód chlorkowych jest skomplikowana i ciągle dyskusyjna. Badania składów izotopowych wykazały, że większość tych wód niewątpliwie reprezentuje mieszaniny zasolonych wód nieinfiltracyjnych z lokalnymi wodami infiltracyjnymi. W niniejszej pracy przedstawiono argumenty za jednorodnym pochodzeniem nieinfiltracyjnej składowej solanek Soli, związanym z dehydracją minerałów ilastych, zachodzącą w czasie diagenetyzacji osadów fliszowych, zgodnie z argumentami przedstawionymi wcześniej przez Oszczypkę i Zuberę (2002). Natomiast skład chemiczny jest przypuszczalnie zdominowany przez pozostałości wód sedymentacyjnych, wzbogaconych procesem ultrafiltracji, zachodzącym w czasie kompaktacji. W przypadku wód Soli, z dwóch przeciwstawnych procesów, tj. wydłuzania wód sedymentacyjnych przez wody dehydracyjne i wzbogacania w składniki chemiczne wskutek ultrafiltracji, dominującym okazał się ten drugi proces, doprowadzając do wysokiego zasolenia, przekraczającego znacznie zasolenie wody morskiej.

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie w Zakładach: Stratygrafii i Geologii Regionalnej (nr 11.11.140.890) i Geologii Ogólnej i Matematycznej (nr 11.11.140.159) oraz w Katedrze Fizyki Środowiska (nr 11.11.220.01).

## Literatura

- ALTH A. 1870 — Pogląd na źródła solne i naftowe, tudzież na warzelnie soli kuchennej w Galicyi i Bukowinie. Spraw. Kom. Fizjogr. AU, (druk 1971) 5: 49–93.
- BILLINGS G.K., HITCHON B. & SHAW D.H. 1969 — Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin, 2. Alkali metals. Chem. Geol., 4: 211–223.
- BOLES J. R. & FRANKS S.G. 1979 — Clay diagenesis in Wilcox sandstones of Southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstone cementation. J. Sed. Petrol., 49: 55–70.
- BORYSLAWSKI A., OSZCZYPKO N. & TOMAŚ A. 1980 — Chemical composition of Carpathian saline waters — a statistical analysis. Biul. Państw. Inst. Geol., 323: 57–87.
- COPLIN T.B. & HANSHOW B.B. 1973 — Ultrafiltration by a compacted clay membrane — I. Oxygen and hydrogen isotope fractionation. Geochim. Cosmochim. Acta, 37: 2295–2310.

- DOWGIAŁŁO J. 1973 — Wyniki badań składu izotopowego tlenu i wodoru w wodach podziemnych Polski południowej. Biul. Państw. Inst. Geol., 277: 319–334.
- DOWGIAŁŁO J. 1980 — Poligenetyczny model karpackich wód chlorkowych i niektóre jego konsekwencje. Współczesne Problemy Hydrogeologii Regionalnej, Jachranka: 277–290.
- DOWGIAŁŁO J., KARSKI A. & POTOCKI I. 1969 — Geologia surowców balneologicznych. Wyd. Geol.
- FLEISCHER E., GOLBERG M., GAT J.R. & MAGARITZ M. 1977 — Isotopic composition of formation waters from deep drillings in southern Israel. Geochim. Cosmochim. Acta, 41: 511–525.
- GRAF D.L. 1982 — Chemical osmosis, reverse chemical osmosis, and the origin of subsurface brines. Geochim. Cosmochim. Acta., 46: 1431–1448.
- HUBICKA-PTASIŃSKA M. 1982 — Charakterystyka chemiczna wód mineralnych z Soli. Sprawozdania z Pos. Kom. Nauk., Oddz. PAN w Krakowie: 149–150.
- KHARAKA Y.K. & BERRY F.A.F. 1973 — Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes — experimental investigations. Geochim. Cosmochim. Acta, 37: 2577–2603.
- KOMONIECKI A. 1937 — Dziejopis Żywiecki. Wydał i wstępem poprzedził Dr S. Szczotka, I, Żywiec.
- KOZIKOWSKI H. & JEDNOROWSKA A. 1956 — Badania geologiczne i mikropaleontologiczne w dolinie Ślancicy (Beskid Zachodni). Acta Geol. Pol., 6/4: 403–419.
- LEŚNIAK P. M. 1980 — The origin of the chloride waters at Wysowa, west Carpathians — chemical and isotopic approach. Acta Geol. Pol., 30/4: 519–550.
- LEŚNIAK P. M. & DOWGIAŁŁO J. 1986 — O genezie wód chlorkowych w Karpatach fliszowych — polemicznie. Prz. Geol., 34: 394–398.
- MAJEWSKI S. 1917 — Sól polska w początkach panowania austriackiego w Galicji. Czasopismo Górn.-Hutn., 1: 12–13; 3: 72–74; 5: 135–138; 6: 165–171.
- MICHALIK A. 1973 — Wody mineralne w Polskiej części Karpat Zachodnich. Biul. Państw. Inst. Geol., 277: 280–289.
- MICHALIK A. & DROBISZ 1982 — Wody mineralne w okolicy Żywca. Biul. Państw. Inst. Geol., 339: 83–102.
- OSTROWICKA H. 1982 — Wody mineralne Soli. Spraw. z Pos. Kom. Nauk., Oddz. PAN w Krakowie, 26: 147–148.
- OSZCZYPKO N. 1981 — Wpływ neogeńskiej przebudowy przedgórze Karpat na warunki hydrodynamiczne i hydrochemiczne zapadiska przedkarpackiego. Biul. Państw. Inst. Geol., 325: 5–87.
- OSZCZYPKO N. 1992 — Zarys stratygrafii płaszczowiny magurskiej. Przew. LXIII Zjazdu PTG, Koninki, 17–19 września 1992: 11–20.
- OSZCZYPKO N. & ZUBER A. 2002 — Geological and isotopic evidence of diagenetic waters in the Polish Flysch Carpathians. Geol. Carpath., 53: 257–268.
- ROŚLŃSKI R. 1922 — O źródłach mineralnych w Soli i Wysowej. Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol., 3: 1–5.
- RYŁKO W., ŻYTKO K. & RĄCZKOWSKI W. 1992 — Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski. Skala 1: 50 000. Warszawa.
- SHEPPARD S.M.F. 1986 — Characterization and isotopic variations in natural waters. Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. Reviews in Mineralogy (red. Valley J.W., Taylor H.P. Jr. & O'Neil J.R.) Vol. 16, Miner. Soc. Amer. Book Crafters, Inc., Chelsea, Michigan: 165–183.
- SZAJNOCHA W. 1891 — Źródła mineralne Galicji, pogląd na ich rozpołożenie, skład chemiczny i powstawanie. Rozprawy AU, 22: 1–111.
- SUCHECKI R.K. & LAND L.S. 1983 — Isotopic geochemistry of burial-metamorphosed volcanogenic sediments, Great Valley sequence, northern California. Geochim. Cosmochim. Acta, 47: 1487–1499.
- TAYLOR H.P. Jr. 1974 — The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. Econ. Geol., 69: 843–883.
- YEH H-V. 1980 — D/H ratios and late stage dehydration of shales during burial. Geochim. Cosmochim. Acta, 44: 341–352.
- ZUBER A. 1987 — O pochodzeniu wód typu zuber. 25 lat Górnictwa Uzdrowiskowego. Wyd. AGH, Kraków: 37–51.
- ZUBER A. & GRABCZAK J. 1985 — Pochodzenie niektórych wód mineralnych Polski południowej w świetle dotychczasowych badań izotopowych. Aktualne Problemy Hydrogeologii. Wyd. AGH, Kraków: 135–148.
- ZUBER A. & GRABCZAK J. 1987 — O genezie wód chlorkowych w Karpatach fliszowych — dalszy ciąg polemiki. Prz. Geol., 35: 366–372.
- ZUBER A., WEISE S.M., OSENBRÜCK K. & MATENKO 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.