

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE**

**Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Katedra Geologii Złożowej i Górniczej**

Paulina Dembska-Sięka

*Warunki formowania się składu chemicznego szczaw chlorkowych na obszarze
płaszczowiny magurskiej w rejonie Krynicy-Wysowej-Cigel'ki*

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Głównym celem pracy była identyfikacja ogółu procesów hydrogeochemicznych wpływających na skład chemiczny i warunki formowania się szczaw chlorkowych występujących w rejonie Krynicy-Wysowej-Cigel'ki, znajdującym się na pograniczu polsko-słowackiej części Karpat, w południowej części płaszczowiny magurskiej. Utwory fliszowe budujące obszar badań są silnie sfałdowane i pocięte przez liczne uskoki, spośród których niektóre przecinają podłoże Karpat. Skomplikowana budowa geologiczna wpływa na duże zróżnicowanie warunków krążenia wód. Rejon Krynicy-Wysowej-Cigel'ki znany jest z licznych wystąpień wód typu szczawy. Pod względem chemizmu i genezy na tle powszechnie występujących szczaw zwykłych, wyróżniają się szczawy chlorkowe, będące przedmiotem badań zrealizowanych w ramach niniejszej pracy.

W celu kompleksowej oceny genezy składu chemicznego szczaw chlorkowych ujmowanych w polsko-słowackiej strefie przygranicznej, wykorzystano różnorodne metody naukowe i posłużono się licznymi narzędziami, nie tylko z dziedziny hydrogeologii, lecz także z zakresu mineralogii, chemii i fizyki. Wszystkie wykorzystane do badań laboratoryjnych próbki zostały pobrane przez autorkę. Do analiz fizykochemicznych pobrano próbki wód z 11 źródeł i 30 odwiertów, natomiast z wytypowanych punktów pobrano próbki wód do badań izotopów stabilnych wodoru i tlenu, izotopów chloru, izotopów promieniotwórczych radu i uranu, a także próbki osadów, wytrącających się na wypływie wód, w celu identyfikacji ich składu mineralogicznego. Podczas prac terenowych autorka wykonała opis każdego punktu, zmierzyła parametry nietrwałe wód i stężenia wolnego CO₂ oraz wykonała dokumentację fotograficzną. Wyniki badań zostały wykorzystane do modelowania hydrogeochemicznego realizowanego przy pomocy programów *Phreeqc* i *Geochemist's Workbench Standard ver 8.0*.

Na podstawie szczegółowych badań fizykochemicznych stwierdzono, że wszystkie analizowane wody to szczawy lub wody kwasowęglowe, które już pod względem ilości rozpuszczonych w wodzie związków mineralnych znacznie się od siebie różnią. Mineralizacja badanych wód wynosi od 859,91 mg/dm³ do 28525,60 mg/dm³, a pH mieści się w przedziale od 5,3 do 7,5, przy czym większość analizowanych szczaw charakteryzuje się odczynem kwaśnym. Wspólną cechą omawianych w pracy szczaw jest występowanie jonu HCO₃⁻ jako podstawowego anionu oraz jonu Na⁺ jako podstawowego kationu. Stężenia HCO₃⁻ wahają się w granicach od 568,52 mg/dm³ do 15834,40 mg/dm³, natomiast stężenia Na⁺ wynoszą od 56,63 mg/dm³ do 8011,60 mg/dm³. Szczawy chlorkowe występujące w rejonie badań, odznaczają się wysokimi udziałami jonu Cl⁻. Jego stężenia mieszczą się w zakresie od 7,09 mg/dm³ do 4148,29 mg/dm³.

W badanych wodach, oprócz mineralizacji, składnikami swoistymi są wolny CO₂, którego stężenia wynoszą od 750 mg/dm³ do 3437 mg/dm³, oraz jod i żelazo. Stężenia jodu zawierają się w przedziale od 0,01 mg/dm³ do 5,41 mg/dm³ i przekraczają próg farmakodynamiczny, wynoszący dla tego pierwiastka 1 mg/dm³, w wodach z 14 ujęć. Natomiast stężenia żelaza mieszczą się w granicach od 0,22 mg/dm³ do 52,33 mg/dm³ i przekraczają wartość progową, wynoszącą 10 mg/dm³, również w 14 próbkach wód. Typ hydrogeochemiczny badanych szczaw zmienia się od HCO₃-Cl-Na przez HCO₃-Cl-Na-(Ca)-(Mg) i HCO₃-Na-(Ca)-(Mg) po HCO₃-Na.

Spośród pierwiastków promieniotwórczych w badanych szczawach występują naturalne izotopy radu i uranu. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że stężenia izotopów radu zmieniają się od 29 do 622 mBq/dm³ dla ²²⁶Ra i od 30 do 635 mBq/dm³ dla ²²⁸Ra. W większości analizowanych wód stężenia izotopów uranu są niskie i mieszczą się w granicach od progu wykrywalności, który wynosi tu 0,5 mBq/dm³, do 13 mBq/dm³ dla ²³⁸U i od 0,3 mBq/dm³ do 33,4 mBq/dm³ dla ²³⁴U.

Określony na podstawie wykonanych badań oraz wyników analiz archiwalnych skład izotopowy analizowanych szczaw wynosi od -9,6 do -0,1 ‰ dla δ¹⁸O oraz od -82,4 do -29,3 ‰ dla δ²H, a zawartość trytu mieści się w zakresie od 0 do 8,1 T.U. Szczawy z otworów *Aleksandra* w Wysowej i *CH-1* w Cigel'ce są najbardziej zbliżone do typowych wód diagenetycznych, ponieważ odznaczają się największym wzbogaceniem w izotop ¹⁸O i najwyższą zawartością chlorków. Stwierdzono, że mogą być one wodami „wyjściowymi” dla pozostałych szczaw występujących w rejonie badań, które znajdują się w różnych stadiach etapu elizyjnego, tzn. na etapie zastępowania wód diagenetycznych przez wody infiltracyjne.

Nowatorskim elementem pracy są analizy stosunków izotopowych chloru ³⁷Cl/³⁵Cl, które po raz pierwszy zostały wykonane dla szczaw występujących w rejonie badań. We wszystkich analizowanych wodach wartości δ³⁷Cl oraz stężenia Cl⁻ są niższe niż w wodzie morskiej, uznawanej za substancję wyjściową dla omawianych wód podziemnych. Może to być spowodowane procesami

zachodzącymi podczas diagenety np. wymianą jonową czy dyfuzją przez słabo przepuszczalne warstwy ilaste, lub dopływem wód infiltracyjnych. Biorąc pod uwagę budowę geologiczną obszaru, a szczególnie bliskość strefy subdukcji, z której uwalniany jest CO₂, nasycający badane wody, nie można wykluczyć, że jednym z czynników odpowiadających za niskie wartości $\delta^{37}\text{Cl}$ (< -1 ‰), stwierdzone w wodach z otworów: *Zuber I* i *Zuber III* w Krynicy, *Z-3** w Zubrzyku oraz *Alžbeta* w Bardejovskich Kúpelach, mogą być roztwory uwalniane ze stref subdukcji.

Na podstawie archiwalnych wyników analiz fizykochemicznych z lat 1916 -2014 oraz wyników badań własnych dotyczących szczaw wykorzystywanych w balneoterapii tj. ujmowanych w Krynicy, Żegiestowie i Wysowej autorka wykonała analizę zmienności składu chemicznego wód. Analizy przeprowadzono za pomocą kart kontrolnych pojedynczych pomiarów zawartości jonów głównych, decydujących o typie hydrogeochemicznym wody (> 20 % mval) oraz stężeń składników swoistych. Zaobserwowano, że większość analizowanych parametrów mieści się w granicach dopuszczalnych wahań, jednakże najmniejszymi zakresami wahań charakteryzują się udziały jonów głównych, a największym wahaniom ulegały stężenia składników swoistych, w tym mineralizacja wód. Stwierdzono, że wody pochodzące z odwiertów *Zuber I-IV* w Krynicy, *Zofia II* w Żegiestowie i *Aleksandra* w Wysowej, charakteryzują się stabilną sumą rozpuszczonych składników przez cały okres eksploatacji. W przypadku pozostałych szczaw ujmowanych w Wysowej dla mineralizacji zaobserwowano istotny statystycznie trend malejący. Spadek mineralizacji, przy zmniejszającym się udziale jonów Cl⁻ i Na⁺ oraz wzroście stężeń HCO₃⁻ świadczyć może o zwiększającym się dopływie wód infiltracyjnych lub o zmniejszających się zasobach wód diagenetycznych.

Na drodze wypływu wód typu szczawy wytrącają się charakterystyczne osady, zwane rudawkami. Na podstawie przeprowadzonych analiz mineralogicznych osadów pobranych z wytypowanych punktów wydzielono trzy grupy osadów. Większość osadów została zaklasyfikowana jako żelaziste bądź żelazisto-węglanowe. Osady te są barwy rdzawej, a ich głównym składnikiem są wodorotlenki żelaza (ferrihydryt, goethyt), którym towarzyszą czasem minerały węglanowe (kalcyt, aragonit, dolomit, syderyt). Po raz pierwszy wyróżniono trzecią grupę, którą stanowią czyste osady węglanowe, zaobserwowano na rurach i głowicach odwiertów: *Z-3a* w Zubrzyku, *CH-1* w Cigel'ce i *Herkules* w Bardejovskich Kúpelach. Osady należące do tej grupy już makroskopowo wyróżniają się na tle pozostałych kremową barwą, natomiast analizy mineralogiczne wykazały, że obok podstawowych minerałów węglanowych w ich składzie obecne są rzadko występujące w przyrodzie minerały, takie jak nesquehonite czy monohydrokalcyt.

Duże znaczenie dla warunków formowania się składu chemicznego szczaw odgrywa dopływ subdukcyjnego CO₂. Jego obecność zwiększa agresywność wód w stosunku do skał przez które migruje, co wpływa na równowagę węglanową i mineralizację wód. Na podstawie przeprowadzonego modelowania stwierdzono, że CO₂ wpływa na stan termodynamiczny roztworu, w szczególności na

wartości SI określane dla minerałów węglanowych. Ponadto zaobserwowano, że wody o najwyższej mineralizacji tj. *Aleksandra* w Wysowej, *CH-1* w Cigel'ce, *Zuber I-IV* w Krynicy, *Z-6* w Złockiem i *Z-3** w Zubrzyku, wykazują przesylenie względem podstawowych minerałów węglanowych tj. aragonitu, kalcytu, dolomitu, magnezytu oraz syderytu. Przeprowadzono również obliczenia pozwalające określić zależność stężeń wolnego dwutlenku węgla ($\text{CO}_{2(g)}$) od rozpuszczonego w wodzie dwutlenku węgla ($\text{CO}_{2(aq)}$) i zaobserwowano, że maleje on wraz ze wzrostem mineralizacji wód. Ponadto w szczawach, których chemizm jest w istotny sposób kształtowany przez dopływ wód infiltracyjnych, stosunek $\text{CO}_{2(g)}$ do $\text{CO}_{2(aq)}$ jest wyższy niż w szczawach, w których przeważa składowa diagenetyczna.

Przeprowadzone badania potwierdziły tezę, że szczawy chlorkowe występujące w rejonie badań formują się w unikalnych warunkach gazowo-wodnych, a ich skład chemiczny i izotopowy ulegał zmianom w zależności od warunków panujących w górotworze oraz procesów, zachodzących na drodze przepływu wody i gazu. Stwierdzono, że w granicach obszaru badań występują szczawy trzech typów genetycznych: wody diagenetyczne, wody infiltracyjne oraz wody mieszane, czyli wody, które powstały w wyniku rozcieńczenia wód diagenetycznych przez wody infiltracyjne. Nie można wykluczyć, że na kształtowanie chemizmu karpackich szczaw chlorkowych wpływ miał również kontakt z roztworami uwolnionymi ze stref subdukcji, roztworami hydrotermalnymi oraz z wodami typu Cl-Na, występującymi w podłożu płaszczowiny magurskiej.

Szczawy występujące w rejonie badań to wody lecznicze, dlatego miejsca ich eksploatacji stały się podstawą do rozwoju działalności uzdrowiskowej. Spośród miejscowości położonych w rejonie badań 4 mogą obecnie szczycić się mianem uzdrowisk statutowych: Żegiestów-Zdrój, Krynica-Zdrój, Wysowa-Zdrój i Bardejovské Kúpele. Ponadto szczawy ujmowane w miejscowości Zubrzyk znajdują się w granicach gminy uzdrowiskowej Piwniczna-Zdrój, a wody eksploatowane w Andrzejówce i Złockiem położone są na terenie gminy uzdrowiskowej Muszyna-Zdrój. W przeszłości także Cigel'ka była znaną miejscowością uzdrowiskową. W licznych ośrodkach balneoterapeutycznych szczawy stosowane są m.in. do kąpieli leczniczych i krenoterapii. Ponadto wykorzystywane są również w przemyśle rozlewniczym do produkcji naturalnych wód mineralnych m.in. *Wysowianki*, *Muszynianki*, *Kryniczanki* oraz wód leczniczych np. *Zuber*, *Cigel'ská*, *Henryk*, *Jan* i *Józef*.