

Badania izotopowe $\delta^{18}\text{O}$, δD oraz $\delta^{37}\text{Cl}$ w wybranych wodach mineralnych Podkarpacia

Ireneusz Baran¹, Anna Baran¹, Stanisław Chmiel², Andrzej Pelc³, Stanisław Hałas³



I. Baran



A. Baran



S. Chmiel



A. Pelc



S. Hałas

Isotopic investigation of $\delta^{18}\text{O}$, δD and $\delta^{37}\text{Cl}$ of selected mineral waters in the Subcarpathian area. *Prz. Geol.*, 63: 172–178.

A b s t r a c t. The paper presents new results of stable isotope ratios ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$ and $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) in a few representative mineral waters of the Subcarpathian area. The observed temporal variability of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^2\text{H}/^1\text{H}$ in waters has thrown a new light onto the origin of these waters. Analysis of $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ in chlorine ion is indicative of its origin, at least it was possible to exclude a contamination by chloro-organic compounds. The possibility of tracing of migration of this pollution type by simultaneous analysis of chlorine and carbon isotopes is discussed. The results are discussed on the background of geological structures of the aquifers and their hydrogeological conditions.

Keywords: stable isotopes, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$ and $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$, mineral waters, chlorine ion, chemical composition

Oznaczenia składu chemicznego i izotopowego wód mineralnych największych uzdrowisk Podkarpacia – Iwonicza-Zdroju, Rymanowa-Zdroju i Horyńca-Zdroju były wykonywane przez wielu autorów, począwszy od lat 70. XX w. (Dowgiałło, 1973; Ciężkowski i in., 1996; Duliński, 2005; Baran & Hałas, 2010, 2011; Rajchel i in., 2011; Duliński i in., 2013). Obecne możliwości badań składu izotopowego różnych pierwiastków (Cl, S, N), z wykorzystaniem najnowszych metod pomiarowych, pozwalają na potwierdzenie hipotez o pochodzeniu badanych wód oraz określają ich jakość (m.in. Porowski, 2004; Baran & Hałas, 2010, 2011; Duliński i in., 2013).

Wykonane oznaczenia $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ w wybranych wodach mineralnych i leczniczych Podkarpacia stanowią jeden z głównych elementów ich kompleksowej analizy. Są one kontynuacją pionierskich oznaczeń $\delta^{37}\text{Cl}$, wykonanych w wodach chlorkowo-sodowych w rejonie Rzeszowa (Baran i in., 2012). Innowacyjność tych badań wiąże się z zastosowaniem nowej metody pomiarowej, której podstawą jest spektrometria mas jonów ujemnych (Hałas & Pelc, 2009). Dzięki uzyskanej bardzo dobrej dokładności pomiarowej (rzędu ok. 0,01‰) są możliwe precyzyjne analizy otrzymanych wyników, co jest niezwykle istotne ze względu na bardzo mały przedział zmienności stosunków izotopowych chloru w przyrodzie (ok. 2‰).

Analizy izotopowe chloru znajdują zastosowanie przede wszystkim w geologii i hydrogeologii, do rozpoznawania pochodzenia i śledzenia cyrkulacji wód podziemnych. Jon chlorkowy nie ulega sorpcji oraz wiernie odwzorowuje ruch

strumienia wody. Ze względu na wyjątkową stabilność w środowisku wodnym, jest uważany za idealny znacznik w badaniach hydrogeologicznych i środowiskowych (Herzeg & Edmunds, 2000). Badania stosunków izotopowych chloru pozwalają na rozpoznanie pochodzenia jonu chlorkowego w wodach, a także zweryfikowanie go pod kątem zanieczyszczenia antropogenicznymi substancjami zawierającymi chlor (Eggenkamp, 2014).

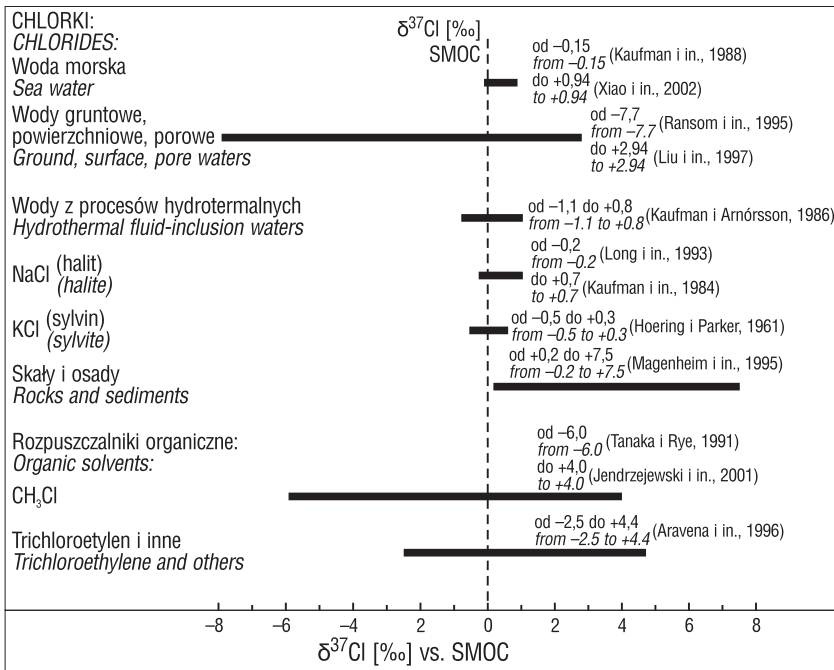
Analizując skład izotopowy chloru w wodzie, można interpretować jej pochodzenie, odnosząc się do zakresów zmienności przedstawionych np. przez Coplena i in. (2002) (ryc. 1). Woda morska zawiera jon chlorkowy charakteryzujący się wartością $\delta^{37}\text{Cl} = 0\text{‰}$ (SMOC – *Standard Mean Ocean Chloride*) i jest ona głównym zbiornikiem chloru na Ziemi. Pomierzony zakres zmian $\delta^{37}\text{Cl}$ w środowiskach wodnych wynosi zwykle od ok. -5 do ok. -2‰ (White, 2010).

W wyniku kilku procesów fizycznych stosunek izotopowy $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ może być w mniejszym lub większym stopniu modyfikowany. Efekty dyfuzji zachodzące w obszarach kontaktu wód morskich i meteorycznych w utworach słabo przepuszczalnych powodują istotne zmiany $\delta^{37}\text{Cl}$ (Coleman, 2004). Zróżnicowanie stosunku $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ w środowisku wód podziemnych może występować zarówno w procesach strącenia, jak i wymiany jonowej (Eggenkamp i in, 1995). Jony Cl^- wód podziemnych pochodzą najczęściej z ługowania minerałów solonośnych i wód reliktowych oraz in-gresji wód morskich. Stosunek izotopowy $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ był wykorzystany w określeniu pochodzenia i ewolucji sola-

¹ Instytut Inżynierii Technicznej, Państwowa Wyższa Szkoła Techniczno-Ekologiczna im. ks. Bronisława Markiewicza w Jarosławiu, ul. Czarnieckiego 16, 37-500 Jarosław.

² Zakład Hydrologii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Al. Kraśnicka 2d, 20-718 Lublin.

³ Zakład Spektrometrii Mas, Instytut Fizyki UMCS, pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin; stanislaw.halas@umcs.pl.



Ryc. 1. Zakresy zmienności składu izotopowego chloru w wybranych związkach chemicznych (wg Coplena i in., 2002; zmodyfikowana)

Fig. 1. Ranges of isotope composition variability of chlorine in selected compounds (after Coplen et al., 2002; modified)

nek (Eastoe i in., 2001) oraz genezy chloru w złożach ewaporatów (Eastoe & Peryt, 1999).

W wodach gruntowych jon chlorkowy może również pochodzić z zanieczyszczeń bytowych lub przemysłowych (Słownik hydrogeologiczny, 2002). Coraz częściej w wodach gruntowych wykrywa się powszechnie używane różnego typu rozpuszczalniki, związki chlorowcopochodne, jak np. alkany chlorowane (dichlorometan, tetrachloroetan C_2Cl_4), czy eteny chlorowane (trichloroeten C_2HCl_3 , tetrachloroeten). Substancje te są toksyczne, niebezpieczne dla zdrowia człowieka ze względu na ich właściwości rakotwórcze i mutagenne. Ulegają one powolnemu rozkładowi w wodach. W warunkach tlenowych podczas migracji wodnej podlegają biodegradacji i sorpcji lub też mogą ulatniać

się z wody przy kontakcie z atmosferą. W pozbawionej tlenu wodzie podziemnej mogą tworzyć się bardziej toksyczne związki, które są w różny sposób metabolizowane (Wytyczne WHO, 1998). Związki te oraz ich pochodne z łatwością przemieszczają się w środowisku wodnym i trudno je usunąć w typowych zakładach uzdatniających wodę pitną.

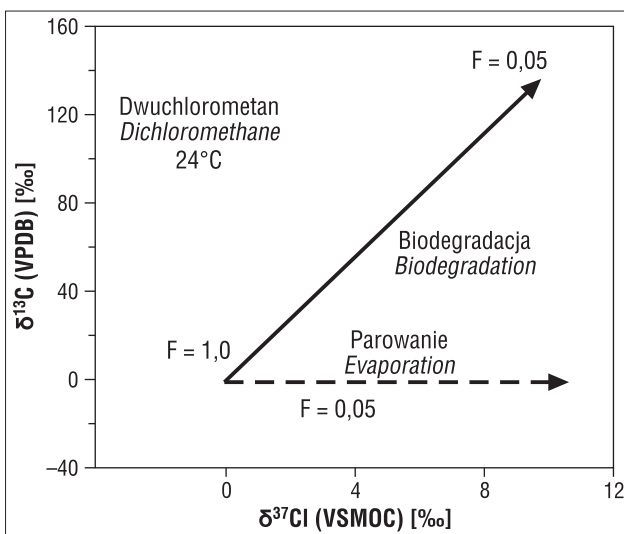
W celu ich wykrycia oraz skutecznego monitorowania stanu jakości wód, coraz częściej wykonuje się oznaczenia stosunku izotopowego chloru. Jest to możliwe, ponieważ chlorki pochodzące z substancji organicznych mają odmienny skład izotopowy niż np. chlorki związków chlorowcopochodnych (Stewart & Spivack, 2004). Jak pokazują badania, największe efekty izotopowe zaobserwowano w substancjach zanieczyszczających środowisko wód podziemnych (van Warmerdam i in., 1995).

Podczas procesów syntezy i produkcji chlorowęglowodorów uwidacznia się wyraźne frakcjonowanie węgla i chloru, ponieważ wiązanie Cl-C jest faworyzuje izotop ^{37}Cl . Takie zróżnicowanie umożli-

wia precyzyjną identyfikację źródła i producenta, a także monitorowanie procesu naprawczego (Huang i in., 1999). Procesy odparowywania nasyconych chlorowanych węglowodorów można odróżnić od biodegradacji, używając $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{37}\text{Cl}$ jako znaczników. Na rycinie 2 przedstawiono zmienność składu izotopowego węgla i chloru podczas procesów parowania i biodegradacji przez bakterie w temp. 24°C . Zaznaczone na rysunku wartości F oznaczają stopień konwersji chlorometanu do CO_2 (Sturchio i in., 1998). Znaczny zakres frakcjonowania izotopów węgla w procesach biodegradacji (znacznie większa niż przy wytwarzaniu metanu) stanowi duże możliwości dla izotopowego monitorowania tego typu procesów.

BUDOWA GEOLOGICZNA I WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

Na podstawie map lokalizacji oraz dokumentacji budowy geologicznej ujęć badanych wód wielu autorów opisało warunki hydrogeologiczne panujące w warstwach wodonosnych (m. in. Cwanek i in., 1985, Chowaniec i in., 2002, Baran & Hałas, 2011). Obecność wód mineralnych w Iwoniczu-Zdroju, szczaw i wód kwasowęglowych w Rymanowie oraz wody typu Cl-Na w Rudawce Rymanowskiej, stwierdzono w czterech seriach piaskowców ciężkowickich odizolowanych od siebie warstwami łupków ilastych. Fałd Iwonicza-Zdroju-Rudawki Rymanowskiej jest jedną z najbardziej interesujących struktur hydrogeologicznych Polski południowo-wschodniej. Obszar ten obejmuje płaszczowinę śląską zewnętrznych Karpat fliszowych, gdzie na utworach paleoceńskich i górnokredowych leżą twory fliszu paleogeńskiego (eocen-oligocen). Horyzont wodonosny stanowi strefa przypowierzchniowa zbudowana głównie z piaskowców grubo- i średnioławicowych, zawierających zawodnione wkładki łupków (Chowaniec i in., 2002). Silne zaangażowanie głównego fałdu spowodowało wynie-



Ryc. 2. Zmienność składu izotopowego chlorometanu podczas biodegradacji i parowania (wg Sturchio i in., 1998)

Fig. 2. Variability of the isotope composition of chloromethane during biodegradation and evaporation (after Sturchio et al., 1998)

sienie jego jądrowej części i pojawienie się wychodni piaskowców, dając początek wodom zmineralizowanym i leczniczym na tym obszarze. Piaskowce pośród utworów fliszowych wyróżniają się największą porowatością i stąd wynikają ich właściwości kolektorskie dla wód zmineralizowanych. Skomplikowane warunki geologiczne, obecność różnego rodzaju podłużnych i poprzecznych fałdów, wpływają na nieciągłości poziomów wodonośnych, ułatwiając dopływ wód infiltracyjnych do odwiertów.

Wody siarczkowe i siarczanowe Horyńca-Zdroju, dominują obok wód chlorkowych w zapadlisku przedkarpackim. Region uzdrowiska tworzący łagodną nieckę jest wypełniony młodszymi utworami neogeńskimi i warstwą utworów czwartorzędowych. Neogen reprezentuje kompleks utworów miocenu (wapień i gipsy oraz ily krakowieckie). Poziom wodonośny Horyńca, z którego pobiera się badaną wodę leczniczą Róża III, jest związany przede wszystkim z wapieniami i piaskami neogeńskimi – mioceńskimi (Baran & Hałas, 2010).

CHARAKTERYSTYKA BADANYCH WÓD

Charakterystykę hydrochemiczną ujęć wód mineralnych i leczniczych obszaru fałdu Iwonicza-Zdroju –Rudawki Rymanowskiej oraz wody siarczkowej Róża III z Horyńca-Zdroju przedstawiono w tabeli 1.

Wody mineralne i lecznicze antykliny Iwonicza-Zdroju –Rudawki Rymanowskiej charakteryzują się mineralizacją od 0,76 do 29,6 g/dm³. Ich skład chemiczny ukształtował się w strefie bardzo powolnego przepływu wód podziemnych. W składzie chemicznym omawianych wód dominują jony chlorkowe, sodowe i wodorowęglanowe, które są związane także z obecnością w tych wodach węglowego CO₂. Ponadto zawierają dość wysokie stężenia jodu, bromu oraz boru. Typ hydrochemiczny tych wód zmienia się wraz ze wzrostem mineralizacji w sekwencji od HCO₃-Cl-Na, a następnie Cl-HCO₃-Na po Cl-Na – charakterystyczny dla wód słonych i solanek (tab. 1). W Iwoniczu-Zdroju badania izotopowe prowadzono w 6 źródłach ujmujących wody mineralne i lecznicze. Skład chemiczny tych wód wskazuje na pewne zróżnicowanie mineralizacji, natomiast typ wody pozostaje taki sam. Najwyższą mineralizację 29,6 g/dm³ posiada woda z ujęcia Rudawka 11a, charakteryzująca się odmiennym składem chemicznym (wydobywana z I piaskowca ciężkowickiego położonego na głębokości 393 m) (Duliński i in., 2013).

Wody mineralne i lecznicze Rymanowa-Zdroju charakteryzują się relatywnie wysoką mineralizacją, stosunkowo rzadko występującym typem hydrochemicznym Cl-HCO₃-Na i temperaturą ok. 8°C. Do analiz izotopowych wybrano próbkę wody „Tytus”, typu chlorkowo-wodorowęglanowo-

Tab. 1. Skład chemiczny badanych wód chlorkowych z rejonu Karpat i zapadliska przedkarpackiego. Wyniki zaczerpnięto z pracy Ciężkowski i in. (1996) oraz z analiz fizykochemicznych wykonanych dla Uzdrawiska Iwonicz-Zdrój

Table 1. Chemical composition of the saline waters in the Carpathians and their foredeep. Data derived from Ciężkowski et al. (1996) and analyses performed for the spa of Iwonicz-Zdrój

Odwiert Drilling	Mineralizacja ogólna Total dissolved solids [g/dm ³] Typ wody Type of water Temperatura Temperature [°C]	Głębokość Depth [m]	HCO ₃ ⁻	Na ⁺	Br ⁻	B ⁻	Γ	pH
			[mg/dm ³]					
Elin 7	5,88 Cl-HCO ₃ -Na, Br, I, B 14,7	230,0	1590	1940	6,29	22,63	1,63	7,19
Klimkówka 27	12,91 Cl-HCO ₃ -Na, Br, I, B, HBO ₂ 10,0	485,0	6170	3900	11,30	6,94	3,26	7,19
Iza 19	0,76 HCO ₃ -Cl-Na, F, B, HBO ₂ 10,2	120,0	476	143	0,05	2,26	0,05	7,41
Karol 2	1,57 HCO ₃ -Cl-Na, Fe, Mn, F, HBO ₂ 11,6	39,55	730	390	0,53	0,40	0,14	7,49
Iwonicz II	5,52 Cl-HCO ₃ , B, Br, I 16,0	394	1511	1808	6,19	20,31	1,47	7,68
Zofia 6	12,5 Cl-HCO ₃ -Na, Br, I, B 13,2	333	3980	4222	16,70	42,40	3,84	6,92
Tytus	8,0 Cl-HCO ₃ -Na, Fe, Br, I, B 8,0	4,5	1556	2500	13,00	n.m.	3,10	6,30
Róża III	0,51 HCO ₃ -SO ₄ -Ca-Mg-Na, H ₂ S 7,6	29	396,5	53	0,00	0,00	0,00	7,10
Rudawka 11a	29,6 Cl-Na 14,8	393	5283	10487	39,50	27,20	13,30	7,11

-sodową, która jest zaliczana do szczaw (zawartość wolnego dwutlenku węgla wynosi 1,2 g/dm³) (Rajchel i in., 2011).

Reprezentatywną dla Horyńca-Zdroju jest woda Róża III typu HCO₃-SO₄-Ca-Mg-Na, H₂S. Genezę siarkowodoru w badanym regionie wiąże się z występowaniem gipsów w utworach neogeńskich (Hałas i in., 2002), a seria ewaporatowa jest wieku miocenijskiego i chronologicznie odpowiada utworom gipso-anhydrytowym z miejscowości Kuczery k. Horyńca (Bukowski & Szaran, 1997; Parafiniuk & Hałas, 1997; Peryt i in., 1998, 2002).

METODYKA POMIARÓW SKŁADU IZOTOPOWEGO

Badania izotopowe δ³⁷Cl

Do badań pobrano próbki wód w kranach na głowicy odwiertu i szczelnie zamknięto w litrowych butelkach. Oznaczenia δ³⁷Cl wykonano w Zakładzie Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, gdzie została opracowana i przetestowana innowacyjna metoda pomiaru stosunków izotopowych chloru przez Hałasa & Pelca (2008, 2009). Dzięki skonstruowaniu nowego typu spektrometru i wykorzystaniu spektrometrii mas jonów ujemnych uzyskano dużą dokładność pomiarów (ok. 0,01‰). Zastosowano źródło jonów, w którym w wyniku wychwytu elektronu z żarzonego włókna ze stopu ren/molibden (stop mało aktywny chemicznie i o niskiej pracy wyjścia) generowane są jony ujemne Cl⁻. Ponadto duża czułość meto-

dy badań stosunków izotopowych chloru pozwoliła na stosowanie mniejszych ciśnień analizowanego gazu w układzie dozującym – ok. 10 Tr.

Do analizy stosunków izotopowych chloru niezbędna jest konwersja zawartego w wodzie chloru do postaci gazowego chlorometanu. Pierwszy etap konwersji wiąże się z procesem wytrącania z wody chlorku srebra przy użyciu AgNO₃. Następnie przeprowadza się reakcję wymiany AgCl z jodometanem, w wyniku czego powstaje chlorometan (CH₃Cl), który następnie jest kriogenicznie odseparowany od pozostałych produktów reakcji. Otrzymany chlorometan ma identyczny skład izotopowy jak chlor w badanej próbce wody zawierającej jon chlorkowy (Hałas & Pelc, 2009).

Badania izotopowe δ¹⁸O i δD

Pomiary zostały wykonane względem wzorca międzynarodowego VSMOW na analizatorze laserowym PICARRO L2120 w Zakładzie Hydrologii Wydziału Nauk o Ziemi UMCS w Lublinie. Próbki wody do badań pobrano z kranu na głowicy odwiertów i dostarczono do laboratorium w szczelnie zamkniętych butelkach. Dokładność analizy składu izotopowego wody wynosiła ±0,1‰ dla δ¹⁸O i ±0,4‰ dla δD.

WYNIKI BADAŃ IZOTOPOWYCH I Dyskusja

W świetle wykonanych dotychczas badań, składy izotopowe wód Iwonicza–Rymanowa zostały ukształtowane w

Tab. 2. Wyniki oznaczeń składu izotopowego oraz zawartość trytu i jonu chlorkowego w badanych wodach mineralnych Iwonicza-Zdroju, Rymanowa-Zdroju i Horyńca-Zdroju

Table 2. The results of isotope analysis and contents of tritium and chlorine ion in the mineral waters of the spas of Iwonicz-Zdrój, Rymanów-Zdrój and Horyniec-Zdrój

Ujęcie Borehole	Data pomiaru Measurement date	δ ¹⁸ O	δD	δ ¹³ C [^]	δ ³⁷ Cl	Tryt* Tritium	Cl ⁻
		[‰]				[10 ⁻¹⁸ /dm ³]	[mg/dm ³]
Elin 7	11.12.1995*	-7,1	-59,8	-5,04	-0,29	6,3 ±0,5	2230,0
	05.07.2004***	-7,3	-61,0			3,8 ±0,4	1780,0
	19.09.2012^^	-7,4	-59,4			2,7 ±0,3	1947,0
	03.2014**	-7,2	-63,1			n.m.	n.m.
Klimkówka 27	11.12.1995*	-5,6	-46	-6,76	-0,38	0,4	2560,0
	03.2014**	-5,3	-48,6			n.m.	n.m.
Iza 19	11.12.1995*	-10,2	-70,5	-6,62	n.m.	9,2 ±0,6	45,1
	05.07.2004***	-10,3	-72,0			5,9 ±0,4	42,7
	19.09.2012^^	-10,0	-69,5			2,8 ±0,3	66,6
	03.2014**	-10,3	-73,0			n.m.	n.m.
Karol 2	11.12.1995*	-9,6	-68,0	-8,34	n.m.	15,9	191,0
	03.2014	-10,4	-72,4			n.m.	n.m.
Iwonicz II	11.12.1995*	-6,9	-61,0	n.m.	-0,22	2,8	2398,0
	03.2014**	-7,8	-63,7			n.m.	2067,0
Zofia 6	11.12.1995*	-2,7	-46,0	-9,12	n.m.	2,3	5366,0
	03.2014	-2,7	-48,0			n.m.	n.m.
Tytus	1995*	-6,1	-60,0	8,37	n.m.	0,3	3519,0
	03.2014**	-6,2	-60,9			n.m.	n.m.
Róża III	1995*	-10,3	-70,0	-11,5	n.m.	0,0	14,7
	2013 ⁺						
	03.2014**	n.m.	n.m.			n.m.	-0,22
Rudawka 11a [#]	2001	4,3	-20,1	n.m.	n.m.	<0,3	13 530,0

*Ciężkowski i Zuber (1995), **niniejsza praca / this work, ^Baran & Hałas (2011), ***Duliński (2005), ^^Duliński i in. (2013), #Porowski (2004), ⁺Palcu i in. (2012), n.m. – brak pomiarów / not analysed

wyniku mieszania wód infiltracyjnych w różnych proporcjach z wodami wysoko zmineralizowanymi, cięższymi izotopowo, o charakterze diagenetycznym. Wyniki oznaczenia izotopów stabilnych tlenu i wodoru wskazują na znaczny udział wód współczesnej infiltracji w badanych odwiertach Iwonicza. Nieco inny skład izotopowy ma woda Tytus z Rymanowa-Zdroju, będąca typową szczawą. Wyniki oznaczeń wykonanych w ramach niniejszej pracy: $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}(\text{H}_2\text{O})$ i $\delta^{37}\text{Cl}$ oraz dane archiwalne $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}(\text{H}_2\text{O})$, $\delta^{13}\text{C}$ (TDC), trytu i jonu chlorkowego zestawiono w tabeli 2.

Uzyskane wyniki oznaczeń składu izotopowego $\delta^{37}\text{Cl}$ oraz $\delta^{13}\text{C}$ dla wszystkich badanych wód nie wskazują na zanieczyszczenia antropogeniczne. Wyniki $\delta^{13}\text{C}$ badanych źródeł mieszczą się w przedziale charakterystycznym dla wód głębiniowych. Wyjątek stanowi woda Tytus, która podlegała procesom diagenetycznym z udziałem dwutlenku węgla, prowadzącym do wzbogacenia jonu węglanowego w ciężki izotop węgla. Jest to efekt bakteryjnego rozkładu materii organicznej, którego produktami są metan i dwutlenek węgla.

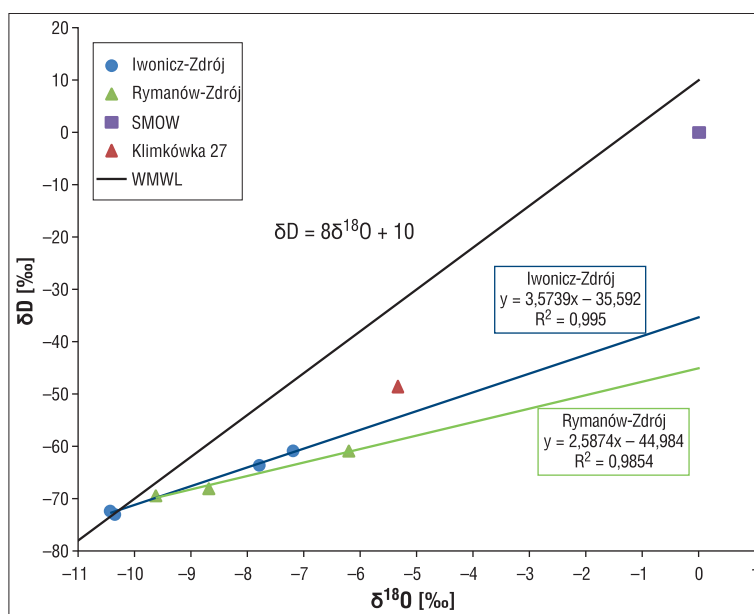
Na wykresie zależności $\delta^{18}\text{O}$ od δD (ryc. 3) punkty oznaczeń składu izotopowego wód Iwonicza i Rymanowa układają się liniowo wzdłuż prostej biegnącej od składu izotopowego wód infiltracyjnych w kierunku cięższych wartości z nachyleniem mniejszym niż światowa linia wody meteorycznej (WMWL – *World Meteoric Water Line*). Proste regresji wyznaczają linie mieszania wód współczesnych z wodami reliktowymi. Przedstawione zależności liniowe wskazują na dwuskładnikowe mieszanie się wód w badanym regionie. Nie można jednak wykluczyć istnienia trzeciej składowej (co sugerują Duliński i in., 2013), o nieco niższych wartościach δD , ponieważ linie mieszania przecinają oś δD poniżej punktów reprezentujących składy izotopowe wód współczesnej infiltracji. Jak do tej pory, na podstawie oznaczeń składu izotopowego oraz wysokości obszaru zasilania, nie udało się jednak potwierdzić tej hipotezy.

Najbliżej światowej linii opadów znajdują się wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ wód płytkich Karol 2 i Iza 19, które odznaczają się najniższymi wskaźnikami mineralizacji (TDS) oraz składem izotopowym charakterystycznym dla współczesnych wód infiltracyjnych. Położenie wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ poniżej linii wód meteorycznych (Elin 7, Zofia 6, Klimkówka 27) dowodzi, że są to wody infiltracyjne, które w mniejszym lub większym stopniu ulegają procesom mieszania z wodami reliktowymi (Baran & Hałas, 2011). Z ujęć tych wydobywa się mieszanina wód w różnych proporcjach – uformowanych na dużych głębokościach oraz wód infiltracyjnych. Wodę Rudawka 11a wyróżniają dwie ważne cechy: ma najbardziej dodatni skład izotopowy oraz najwyższą mineralizację. Z tego powodu przyjmuje się, że reprezentuje ona wody diagenetyczne badanego obszaru (Duliński i in., 2013).

Ilości jonów chlorkowych, dominujących w badanych wodach są liniowo zależne od zawar-

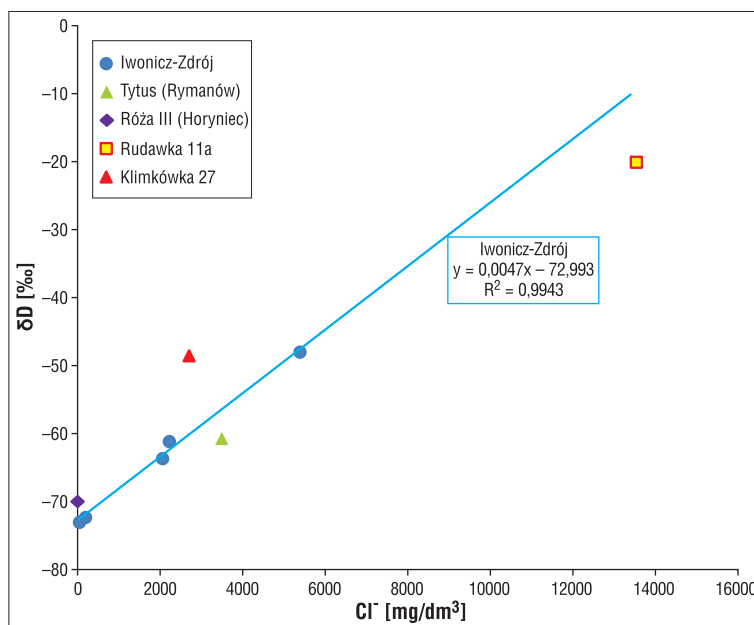
tości izotopów stabilnych wodoru i tlenu. Jak pokazano na wykresie (ryc. 4), w Iwoniczu mamy przypadek mieszania prostego, a próbę określenia udziału wód infiltracyjnych przedstawiono w zależności zawartości Cl^- od mineralizacji (TDS) (ryc. 5).

W wodzie Róża III z Horyńca-Zdroju potwierdzono zachodzące procesy bakteryjnej redukcji siarczanów do siarkowodoru (Baran & Hałas, 2010), a wykonane oznaczenia ^{14}C , ^4He oraz stężenia Ne, Ar, Kr, Xe wskazują na środkowoholocenijski wiek tej wody (Palcu i in., 2012). Skład izotopowy $\delta^{18}\text{O}$ i δD w wodzie Róża III nie uległ



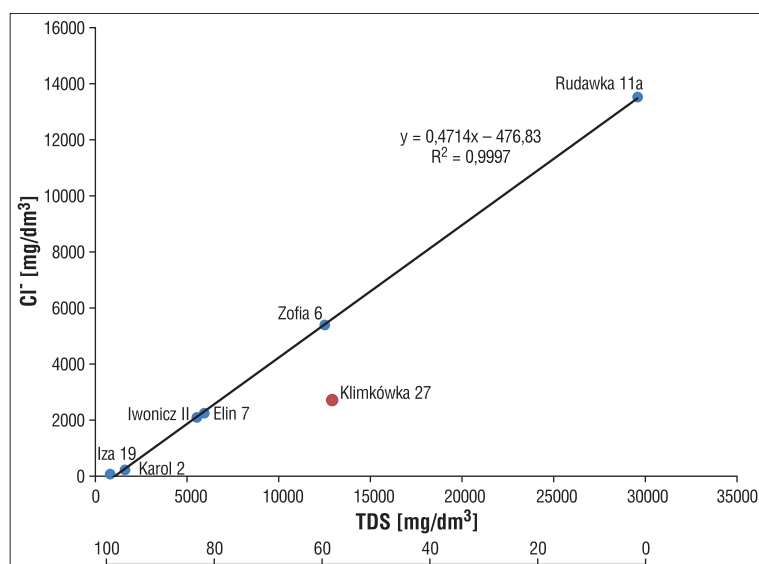
Ryc. 3. Zależność składu izotopowego wodoru δD od składu izotopowego tlenu $\delta^{18}\text{O}$ w badanych wodach Podkarpacia w porównaniu ze światową linią wody meteorycznej

Fig. 3. Relationship between isotope composition of hydrogen δD and oxygen $\delta^{18}\text{O}$ in the waters from the Podkarpackie Province compared with WMWL



Ryc. 4. Zależność pomiędzy składem izotopowym wodoru a stężeniem chlorków w badanych wodach Podkarpacia

Fig. 4. Relationship between isotope composition of hydrogen and chlorine ion concentration in the waters from the Podkarpackie Province



Ryc. 5. Zależność zawartości Cl^- od mineralizacji (TDS) w wodach Iwonicza-Zdroju i Rudawki Rymanowskiej (bez wody z ujęcia Klimkówka 27) na podstawie danych z tabeli 1 i 2. Skala umieszczona pod wykresem przedstawia orientacyjny procentowy udział wód zwykłych w badanych wodach

Fig. 5. Relationship between contents of chlorine ion and total dissolved solids (TDS) in the waters of Iwonicz-Zdrój and Rudawka Rymanowska (excluding water of the Klimkówka 27 well) based on data from Tables 1 and 2. The scale placed under the graph shows the approximate percentage of normal waters in the studied waters

zmianie od 1995 r. (Ciężkowski i in., 1996) i mieści się w zakresie typowym dla wód holocenijskich. Należy dodać, że budowa geologiczna zapewnia im naturalną ochronę przed wpływem wód infiltracyjnych i zanieczyszczeń antropogenicznych.

Zgodnie z metodą przedstawioną przez Ogilviego (np. Macioszczyk, 1978) – jeżeli skład chemiczny danej wody powstaje w rezultacie mieszania się dwóch wód o różnej mineralizacji, to zależność między mineralizacją wody nowo powstałej a zawartością w niej każdego z jonów ma charakter liniowy. Jeżeli na osi odciętych zaznaczy się ogólną mineralizację [mg], a na osi rzędnych zawartość np. jonów Cl^- [mg], to punkty oznaczające zawartość określonego jonu w wodzie powstałej w wyniku ich mieszania w różnych proporcjach powinny ułożyć się wzdłuż prostej lub blisko niej. Istniejące odchylenia punktów od prostej mogą być spowo-

dowane zróżnicowaniem chemizmu wód rozcieńczających, dopływających z różnych kierunków. Proces ten można wstępnie określić ilościowo, umieszczając pod wykresem skalę procentową.

Ilustracją tej metody jest wykres (ryc. 5), na którym przedstawiono zmienność zawartości jonu chlorkowego w wodach Iwonicza-Zdroju i wodzie z ujęcia Rudawka 11a. Jak pokazuje wykres, wraz z głębokością systematycznie wzrasta stężenie Cl^- , a jednocześnie wzrasta jego udział w ogólnej mineralizacji wody.

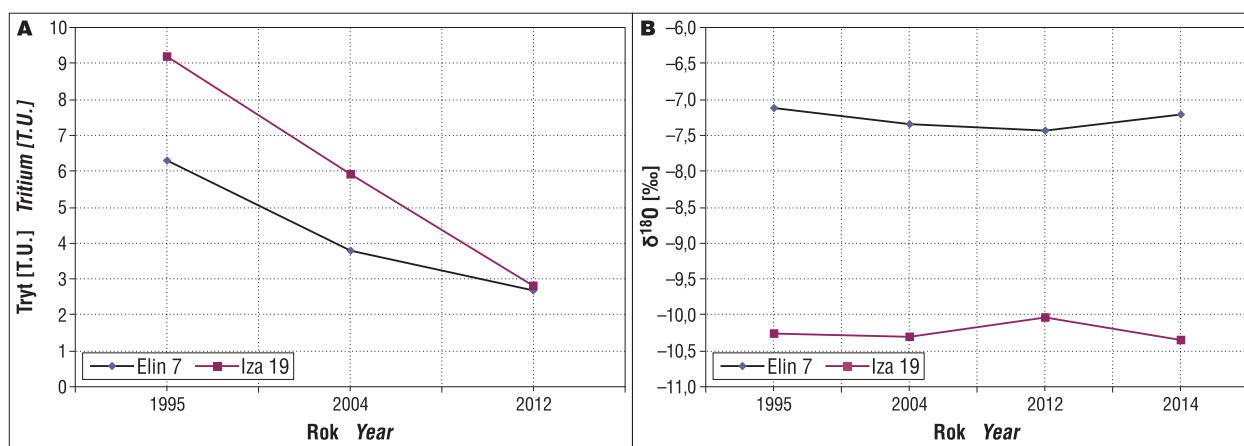
Badania stężeń chlorków w ujęciach iwoniczkich wskazują na postępujące wydłużanie tych wód. Fakt ten, jak również zmiany składów izotopowych i obecność znacznych stężeń trytu w ujęciach Elin 7, Iza 19 i Karol 2 (tab. 2), wskazują na istnienie silnej więzi hydraulicznej tych wód z wodami współczesnymi i wyczerpywanie się zasobów składowej nieinfiltracyjnej (Baran, 2013).

Analizując dane dotyczące obecności trytu (archiwalne – Ciężkowski & Zuber, 1995) w wodach Iwonicza, można potwierdzić procentowy udział wód z przepływów lokalnych (współczesnych) na przykładzie dwóch wód eksploatowanych z odwiertów Elin 7 i Iza 19. Wyniki zmian zawartości trytu w tych wodach (ryc. 6) wskazują na wymuszony dopływ wody zasilanej

po 1952 r., a zatem na współczesną infiltrację. Zaawansowanie tego procesu oraz eksploatacja wody złożowej powodują przesunięcie się składu izotopowego, od wartości cięższych do lżejszych. Dość duży udział składowej infiltracyjnej potwierdza niska mineralizacja tych wód. Śladowe ilości trytu w wodzie Tytus wskazują, że składowa infiltracyjna pochodzi najprawdopodobniej sprzed 1952 r.

Jednocześnie analizując skład izotopowy i stężenia chlorków, można wnioskować o nadwyżce wód pozbawionych trytu w stosunku do udziałów wód diagenetycznych i podobieństwo tych wód do typowych szczaw chlorkowych. Jeżeli istnieje jeszcze trzecia składowa wód to albo już nie jest uwalniana z głęboko położonych warstw, albo też jej powstawanie nie równoważy zwiększonej eksploatacji.

Przedstawione powyżej wyniki badań wskazują na dużą wrażliwość omawianych warstw wodonośnych na zmienność warunków zasilania i eksploatacji.



Ryc. 6. Zmiany zawartości trytu (A) oraz składu izotopowego (B) w wybranych wodach Iwonicza-Zdroju

Fig. 6. Changes of the tritium content (A) and isotopic composition (B) of selected waters in the spa Iwonicz-Zdrój

PODSUMOWANIE

Oznaczenia składu izotopowego chloru wskazują, że reprezentatywne wody mineralne i lecznicze uzdrowisk Podkarpacia są wolne od szkodliwych związków chlorowcopochodnych. Ponadto otrzymane wartości znaczników $\delta^{37}\text{Cl}$ analizowane wraz z archiwalnymi danymi $\delta^{13}\text{C}$ wykluczają występowanie procesów odparowywania nasyconych chlorowanych węglowodorów w badanych wodach.

Otrzymane wyniki oznaczeń tlenu i wodoru ($\delta^{18}\text{O}$ i δD) w wodach Iwonicza-Zdroju i Rymanowa-Zdroju odbiegają od wartości typowych dla wód infiltracyjnych, wskazując charakterystyczne przesunięcie w kierunku składu izotopowego wód diagenetycznych. Na podstawie pomiarów składu izotopowego i stężenia chlorków w wodach Iwonicza określono różnicowany udział składowej diagenetycznej. Głównym czynnikiem wpływającym na kształtowanie się składu izotopowego wód Iwonicza Zdroju były procesy mieszania (widoczny wzrost TDS i stężenia Cl^- w kierunku cięższych wartości $\delta^{18}\text{O}$ i δD (H_2O)). Najprawdopodobniej mieszanemu uległy reliktywne wody morskie lub ascendujące zasolone wody dehydratacyjne.

Ochrona jakości wód mineralnych i leczniczych skłania do okresowych pomiarów izotopowych, a w razie potrzeby na podjęcie odpowiednich środków zaradczych w celu wyeliminowania źródła zanieczyszczenia. Kontynuacja rozpoczętych oznaczeń izotopów stabilnych chloru umożliwi w przyszłości identyfikację ewentualnych źródeł zanieczyszczeń oraz monitoring ich dopływu do systemów wód podziemnych.

Autorzy dziękują dr. Piotrowi Jezierskiemu z Uniwersytetu Wrocławskiego oraz anonimowemu recenzentowi za cenne uwagi, których uwzględnienie przyczyniło się do zwiększenia poprawności tekstu pracy.

LITERATURA

BARAN A. 2013 – Badania składu izotopowego wybranych wód Podkarpacia, praca doktorska. Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki UMCS w Lublinie.

BARAN A. & HAŁAS S. 2010 – Isotope study of therapeutic waters from Horyniec Spa, SE Poland. *Isotop. Environ. Health Stud.*, 46: 454–462.

BARAN A. & HAŁAS S. 2011 – Badania izotopowe wód mineralnych Iwonicza-Zdroju i Lubatówki. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 444: 5–14.

BARAN A., PELC A., CHMIEL S. & HAŁAS S. 2012 – Pochodzenie mineralnych wód chlorkowo-sodowych w rejonie Rzeszowa w świetle badań izotopowych ($\delta^{18}\text{O}$, δD , $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{37}\text{Cl}$) i chemicznych. *Prz. Geol.*, 60 (12): 657–664.

BUKOWSKI K. & SZARAN J. 1997 – Zawartość izotopów tlenu i siarki w anhydrytach z serii solonośnej Wieliczki i Bochni. *Prz. Geol.*, 45 (8): 816–818.

CHOWANIEC J., WITEK K. & PRAŻAK J. 2002 – Objasnienia do Mapy Hydrogeologicznej Polski w skali 1 : 50 000, Rymanów 1040, Państw. Inst. Geol., Warszawa.

CIEŻKOWSKI W. & ZUBER A. 1995 – Stabilne izotopy tlenu i wodoru w zwykłych wodach podziemnych centralnej części Karpat polskich, Współczesne problemy hydrogeologii, t. VII, cz. 2, Kraków–Krynica.

CIEŻKOWSKI W., KABAT T., LIBER-MADZIARZ E., PRZYLIBSKI T., TEISSEYRE B., WIŚNIEWSKA M. & ZUBER A. 1996 – Określenie obszarów zasilania wód leczniczych pochodzenia infiltracyjnego w Polsce na podstawie badań izotopowych. Zakład Badawczo-Usługowy „Zdroje”, Wrocław, 10: 6–12.

COLEMAN M. 2004 – Chlorine stable isotope investigations of ground-water solutes: some answers and many more questions. [W:] *Isotopes in the hydrological cycle and environment*, Book of abstracts, Unesco, Paris, 63.

COPLEN T.B., HOPPLE J.A., BÖHLKE J.K., PEISER H.S., RIEDER S.E., KROUSE H.R., ROSMAN K.J.R., DING T., VOCKE R.D., JR., REVESZ K.M., LAMBERTY A., TAYLOR P. & DE BIÈVRE P. 2002 – Compilation of minimum and maximum isotope ratios of selected elements in naturally occurring terrestrial materials and reagents. U.S. G. S. Water-Resources Investigations Report 01-4222: <http://pubs.usgs.gov/wri/wri014222/>.

CWANEK J., KĘDZIERSKI A., KUZORA W., KWAŚNICKI K., LINKOWSKI R., LOOSE-KUZORA M., LUBAŚ J., MICHALAK J., PAPIERKOWSKI J., PAPIERKOWSKI S., PIĄTKOWSKI S., RAJCHEL J., ROSS J., WALTER-CRONECK K. & WRÓBLEWSKI Z. 1985 – Iwonicz Zdrój, monografia. Przeds. Państw. „Uzdrowisko Iwonicz”, t. 2, Kraków.

DOWGIAŁŁO J. 1973 – Wyniki oznaczeń tlenu i wodoru w wodach podziemnych Polski południowej. *Biul. Inst. Geol.*, 277: 319–338.

DULIŃSKI M. 2005 – Pomiarzy stężenia uranu i stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w wodach mineralnych i leczniczych Karpat dla celów określenia ich zgodności z normami światowymi oraz analizy procesów migracji i mieszania wód podziemnych. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa.

DULIŃSKI M., RAJCHEL L., CZOP M., MOTYKA J. & RAJCHEL J. 2013 – Badania izotopowe wód mineralnych rejonu Iwonicz–Rymanów. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 456: 127–132.

EASTOE C.J. & PERYT T. 1999 – Multiple sources of chlorine in Badenian evaporites. *Carpathian Mountains: stable chlorine isotope evidence*. *Terra Nova*, 11: 118–123.

EASTOE C.J., LONG A., LAND L.S. & KYLE J.R. 2001 – Stable chlorine isotopes in halite and brine from the Gulf Coast Basin: brine genesis and evolution. *Chem. Geol.*, 176: 343–360.

EGGENKAMP H. 2014 – The geochemistry of stable chlorine and bromine isotopes. Springer, Heidelberg.

EGGENKAMP H.G. M., KREULEN R., VAN GROOS A.F. & KOSTER A. 1995 – Chlorine stable isotope fractionation in evaporites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 5169–5175.

HAŁAS S. & PELC A. 2008 – Spektrometr mas do analizy izotopowej. Patent Nr 211908 z dnia 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.

HAŁAS S., RAJCHEL L., RAJCHEL J. & SZARAN J. 2002 – Sulfur isotopic composition of H_2S and from mineral springs in the Polish Carpathians. *Isotop. Environ. Health Stud.*, 38 (4): 277–284.

HERCZEG A.L. & EDMUNDS W.M. 2000 – Inorganic ions as tracers [W:] Cook P.G. & Herczeg A.L. (red.), *Environmental tracers in subsurface hydrology*, Kluwer Academic Publishers, Boston: 31–77.

HUANG L., STURCHIO N.C., ABRAJANO T. JR., HERATY L.J. & HOLT B.D. 1999 – Carbon and chlorine isotope fractionation of chlorinated aliphatic hydrocarbons by evaporation. *Organic Geochem.*, 30: 777–785.

MACIOSZCZYK A. 1978 – Hydrogeochemia, Wyd. Geol., Warszawa.

PALCU L., BARAN A., BARAN I. & HAŁAS S. 2012 – Noble gas constraints on genesis of therapeutic waters from SE Poland. *Mineralogia, Spec. Pap.*, 39: 113.

PARAFINIUK J. & HAŁAS S. 1997 – Sulfur- and oxygen-isotope composition as the genetic indicator for celestite from the Miocene evaporites of the Carpathian Foredeep. *Slovak Geol. Mag.*, 3: 131–134.

PERYT T.M., PERYT D., SZARAN J., HAŁAS S. & JASIONOWSKI M. 1998 – O poziomie anhydrytowym badaniu w otworze wiertniczym Ryszkowa Wola 7 k. Jarosławia. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 379: 61–78.

PERYT T.M., SZARAN J., JASIONOWSKI M., HAŁAS S., PERYT D., POBEREZHSKY A., KAROLI S. & WÓJTOWICZ A. 2002 – S and O isotopic composition of the Middle Miocene Badenian sulfates in the Carpathian Foredeep. *Geol. Carpath.*, 53: 391–398.

RAJCHEL L., CZOP M., MOTYKA J. & RAJCHEL J. 2011 – Skład chemiczny wód mineralnych i leczniczych rejonu Iwonicza Zdroju i Rymanowa. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 445: 549–560.

POROWSKI A., 2004 – Isotopic evidence of the origin of mineralized waters from the Central Carpathian Synclinorium, SE Poland. *Environ. Geol.*, 44: 661–669.

SŁOWNIK HYDROGEOLOGICZNY 2002 – Praca zbiorowa pod red.: Dowgiałły J., Kleczkowskiego A., Macioszczyka T. & Rózkowskiego A., wyd. II, Państw. Inst. Geol., Warszawa.

STEWART M.A. & SPIVACK A.J. 2004 – The stable-chlorine isotope compositions of natural and anthropogenic materials. *Rev. Mineral. Geochem.*, 55: 231–254.

STURCHIO N.C., CLAUSEN L., HERATY L.J., HUANG L., HOLT B.D. & ABRAJANO T.A. Jr. 1998 – Chlorine isotope investigation of trichloroethene in an aerobic aquifer. *Env. Sci., and Technol.*, 32, Washington.

VAN WARMERDAM E.M., FRAPE S.K., ARAVENA R., DRIMMIE R.J., FLATT H. & CHERRY J.A. 1995 – Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents. *Appl. Geochem.*, 10: 547–552.

WHITE D.E. 2010 – *Geochemistry*. Wiley Blackwell, www.imwa.info/white-geochemistry.html.

WYTYCZNE WHO dotyczące jakości wody do picia, Tom 1., Zalecenia, Wyd. Zarząd Główny PZLiTS, nr 749, Warszawa, 1998.

Praca wpłynęła do redakcji 24.07.2014 r.
Akceptowano do druku 5.11.2014