

Zmienność parametrów izotopowych i chemicznych w wybranych wodach mineralnych Piwnicznej-Zdroju

Marek Duliński¹, Lucyna Rajchel², Agnieszka Felter³

Variability of isotopic and chemical parameters in selected mineral waters of the Piwniczna Spa. *Prz. Geol.*, 63: 700–704.

Abstract. Time series of investigations of selected mineral waters in the Piwniczna Spa prove the occurrence of progressive negative changes indicated by results of tritium concentration and chemical composition measurements. In some boreholes a systematic decrease of mineralization in time is observed – sometime taking the form of a drastic disappearance. According to available data this is caused by the opening of new migration paths for gaseous geogenic CO₂ and, increased inflow of modern (tritium containing) waters to several wells. The latter possibility is especially visible in a case of P-5 and P-6 boreholes. Based on analytical results the necessity of regular observations of selected boreholes is postulated.

Keywords: stable isotopes, tritium, chemical composition, lumped parameter models

Uzdrowisko Piwniczna-Zdrój jest położone w Karpatach zewnętrznych na obszarze jednostki magurskiej, w strefie faćjalnej krynickiej. Obszar jest zbudowany głównie z piaszczysto-ilastych utworów fliszowych wieku od kredy (senon) do paleogenu (eocen). Są to pstry łupki, warstwy szczawnickie, piaskowce z Życzanowa, warstwy z Zarzecza, piaskowce z Piwnicznej, warstwy z Kowańca i warstwy magurskie. Utwory te występują w obrębie wielkiej synkliny Radziejowej o ukierunkowaniu z NWW na SEE. Rejon Piwnicznej stanowi swoisty węzeł tektoniczny, w którym krzyżuje się kilka dyslokacji tektonicznych nieciągłych i występują złusowania drugorzędnych siodeł (Golonka & Rączkowski, 1983, 1984).

Na obszarze Piwnicznej, położonej w rejonie doliny Popradu, udokumentowano wody mineralne typu szczawy i wody kwasowęglowe. Wody uznane za lecznicze są udośćpnione z piaskowców z Piwnicznej i warstw z Zarzecza 12 odwiertami o głębokości od 60 do 177 m. Mineralizacja wód waha się od 0,97 do około 6 g/dm³, przy zawartości CO₂ od 290 mg/dm³ do 2930 mg/dm³. Z punktu widzenia klasyfikacji hydrochemicznej reprezentują one typy: HCO₃–Mg–Na+CO₂+Fe; HCO₃–Ca–Mg+CO₂; HCO₃–Mg–Ca+CO₂+Fe; HCO₃–Ca–Mg–Na+CO₂; HCO₃–Ca–Na–Mg+CO₂; HCO₃–Na–Mg–Ca+CO₂. Różnorodność typów hydrochemicznych jest związana z czasem przebywania w systemie wodonośnym, ze zróżnicowaną budową geologiczną (litologia i tektonika) oraz zróżnicowanym dopływem CO₂. W wyniku dłuższego oddziaływania wodą-skała wody charakteryzują się większą mineralizacją oraz zmianą typu hydrochemicznego spowodowaną zwiększoną zawartością jonów sodu i/lub magnezu (Rajchel, 2012).

Wody typu szczawy są wykorzystywane do butelkowania naturalnej wody mineralnej o handlowej nazwie „Piwniczanka”, która cieszy się ogromną popularnością ze względu na wyjątkowe walory lecznicze. Jest ona również wykorzystywana w domu zdrojowym „Limba” do krenoterapii i kąpeli leczniczych (Rajchel & Rajchel, 2005).

Badania składu izotopowego wód podziemnych w Karpatach polskich zainicjował na początku lat 70. ubiegłego

stulecia Dowgiałło (1973). Objęły one m.in. wody z otworów P-1 oraz P-2 w Piwnicznej Zdroju. W następnych latach zarówno wody z tych odwiertów, jak i wody z odwiertów nowopowstających na obszarze górniczym Piwnicznej-Zdroju były przedmiotem analiz składu izotopowego i stężenia trytu wykonywanych na zlecenie: Zakładu Badawczo-Uługowego „Zdroje” we Wrocławiu, Zakładu Butelkowania Naturalnych Wód Mineralnych (ZBNWM) „Piwniczanka”, Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego, oraz w ramach badań naukowych prowadzonych w Zespole Fizyki Środowiska Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH.

Pod koniec 2014 r. w ramach badań własnych wykonano serię pomiarów składu izotopowego tlenu i wodoru, stężenia trytu oraz składu chemicznego wód mineralnych z wybranych ujęć: P-5, P-6, P-8, P-9 i P-14. Ich lokalizację oraz położenie ujęć bezpośrednio z nimi sąsiadujących przedstawiono na tle mapy na ryc. 1. Uzyskane wyniki stężenia trytu, szczególnie w wodach z ujęć P-5 i P-6 wskazały na potrzebę dokładniejszej analizy niektórych ujęć pod kątem szerzej pojętego chemizmu wód, zwłaszcza w kontekście prac prowadzonych w 2010 r. w masywie Kicarza, stanowiącego obszar zasilania wód mineralnych Piwnicznej-Zdroju.

METODY ANALITYCZNE

Pomiary stężenia głównych kationów w analizowanych wodach mineralnych wykonano metodą spektrometrii mas z jonizacją w płazmie sprzężonej indukcyjnie – ICP-MS. Skład izotopowy tlenu i wodoru zmierzono metodą spektrometrii mas. Skład izotopowy tlenu $\delta^{18}\text{O}$ wyznaczano poprzez pomiar gazowego CO₂ wyekwilibrowanego uprzednio izotopowo z badaną wodą przy zastosowaniu metody zbliżonej do tej, opisananej przez Epstein & Mayeda (1953). W pomiarach składu izotopowego wodoru $\delta^2\text{H}$ wykorzystano gazowy wodór uwolniony w reakcji redukcji wody na metalicznym cynku w temperaturze 500°C (Kendall & Coplen, 1985). Zawartość trytu ^3H w próbkach

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; marek.dulinski@fis.agh.edu.pl.

² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; rajchel@geol.agh.edu.pl.

³ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; afel@pgi.gov.pl.

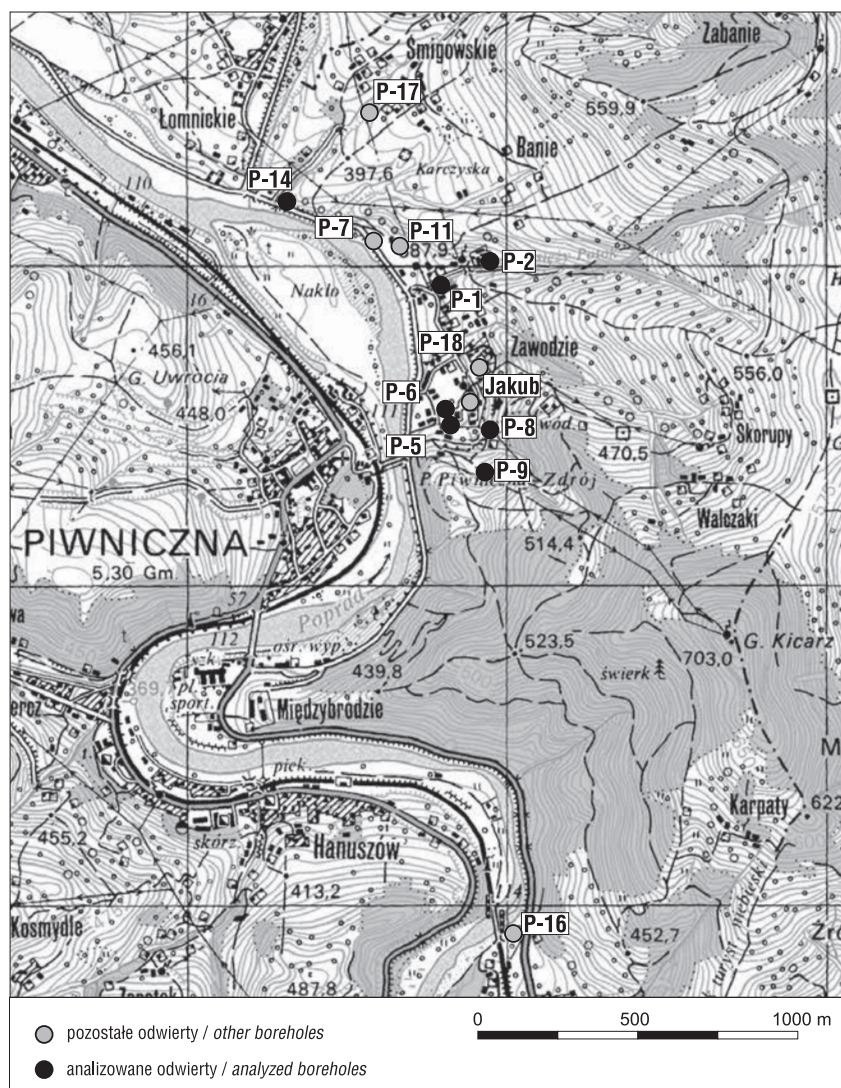
wody oznaczono za pomocą techniki ciekłych scyntyatorów (Florkowski & Grabczak, 1973). Przed pomiarami próbki wód poddano wzbogaceniu elektrolitycznemu, zgodnie z procedurą opisaną przez Kuca & Grabczaka (2005). Niepewność pomiarów (pojedyncze odchylenie standardowe) składu izotopowego wynosi $\pm 0,1\text{‰}$ dla $\delta^{18}\text{O}$ oraz $\pm 1\text{‰}$ dla $\delta^2\text{H}$. Wyniki pomiarów przedstawiono względem międzynarodowego wzorca V-SMOW.

WYNIKI BADAŃ

Rezultaty badań składu izotopów trwałych tlenu i wodoru, stężenia trytu oraz wybranych parametrów fizykochemicznych badanych wód zestawiono w tabeli 1. W tabeli tej podano również wyniki wcześniejszych oznaczeń dla opróbowanych ujęć. Dodatkowo zamieszczono wyniki dla wód z ujęć P-1 i P-2, dla których dostępność wcześniejszych oznaczeń stężenia trytu pozwala na dopasowanie modeli komorowych (Małozewski & Zuber, 1996). W tabeli tej podano również indeksy nasycenia względem CaCO_3 obliczone na podstawie analiz chemicznych wód z zastosowaniem programu Phreeqc-2 (Parkhurst & Appelo,

1999). Ich podwyższone wartości stowarzyszone z równoległym wzrostem odczynu pH sugerują częściowe odgazowanie CO_2 z badanych wód, który to proces skutecznie maskuje rzeczywiste koncentracje nieorganicznego węgla w roztworach wodnych. Lokalizacja efektu odgazowania pozostaje otwartym problemem w przypadku wód z odwiertów w Piwnicznej-Zdroju. Proces ten może przebiegać zarówno w obrębie rur wydobywczych, jak i w trakcie niewłaściwego pobierania próbek przeznaczonych do analiz laboratoryjnych (brak kompletu oznaczeń bezpośrednio na ujęciach: stężenia jonów wodorowęglanowych, CO_2 przy użyciu aparatu karat, pomiarów pH i temperatury). Wyniki prezentowane w tabeli 1 wskazują na występowanie procesu odgazowania, lecz nie pozwalają na określenie, w którym momencie poboru próbki wody (transport do laboratorium?) do niego dochodzi. Stanowi to poważne utrudnienie w interpretacji wyników.

Wyniki pomiarów stężenia trytu sprzed 2010 roku były już przedmiotem analizy przy zastosowaniu modeli komorowych (Porwisz i in., 2011). W ramach niniejszej pracy powtórzono obliczenia, wykorzystując program FLOWPC (Małozewski & Zuber, 1996). Wyniki tych obliczeń nieco



Ryc. 1. Lokalizacja badanych odwiertów oraz ujęć sąsiednich (Rajchel, 2012)
Fig. 1. Location of investigated boreholes and wells in their vicinity (Rajchel, 2012)

Tab. 1. Skład izotopowy, stężenie trytu oraz wybranych składników chemicznych w niektórych wodach mineralnych Pivnicznej-Zdroju. Stężenia jonów wyrażono w mg/dm³
 Table 1. Stable isotope composition, tritium and selected chemical components of mineral waters of the Pivniczna-Zród. Concentrations of individual ions are expressed in mg/dm³

| Ujęcie Borehole | Data poboru próbek wody do analiz izotopowych Sampling date of water analyses | $\delta^{18}\text{O}$ (‰) V-SMOW | $\delta^2\text{H}$ (‰) V-SMOW | Tryt Tritium [T.U.] | Data analizy chemicznej Date of chemical analysis | Temp./pH [°C/-] | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | CO _{2w} rozpuszczony dwutlenek węglu dissolved carbon dioxide | SI _c indeks nasycenia względem CaCO ₃ saturation index with respect to CaCO ₃ |
|-----------------------|--|--|-------------------------------------|---------------------------|--|--------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|---|---|
| P-1 | 3.07.70 ^a | -10,60 | -74,8 | n.m. | 1970 | 12,5/6,80 | 179 | 142 | 376 | 6,2 | 30,0 | 2355 | 2668 | 0,82 |
| | 31.01.95 ^b | -10,45 | -75,6 | 2,0 ± 0,5 | 1995 | 10,0/6,26 | 168 | 131 | 340 | 7,0 | 5,7 | 2288 | 1743 | 0,21 |
| | 14.11.95 ^b | -10,53 | -74,1 | 1,3 ± 0,5 | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. |
| | 17.04.98 ^c | n.m. | n.m. | 1,5 ± 0,5 | 1998 | 9,9/6,72 | 149 | 127 | 344 | 7,9 | 7,8 | 2136 | 2095 | 0,65 |
| | 2.10.09 ^{d,e} | -10,56 | -74,3 | 1,6 ± 0,4 | 2009 | n.m./6,14 | 161 | 129 | 242 | 13 | 13,0 | 1734 | n.m. | -0,14 |
| 10.04.14 ^d | -10,77 | -77,0 | 0,2 ± 0,3 | 2014 | 10,8/n.m. | 160 | 120 | 330 | 1,7 | 1,7 | 2260 | 1802 | 0,15 | |
| P-2 | 3.07.70 ^a | -11,10 | -78,0 | n.m. | 1970 | 11,3/6,59 | 108 | 88 | 299 | 8,8 | 24,0 | 1639 | 1996 | 0,41 |
| | 25.11.80 ^c | -10,70 | -74,0 | n.m. | 1980 | 11,2/n.m. | 105 | 91 | 268 | 8,9 | 16,0 | 1547 | 2272 | 0,15 |
| | 31.01.95 ^b | -11,05 | -79,5 | 2,0 ± 0,5 | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. |
| | 14.11.95 ^b | -11,10 | -78,0 | 0,9 ± 0,5 | 1996 | 10,5/6,37 | 199 | 141 | 394 | 11,0 | 8,6 | 2471 | 1770 | 0,40 |
| | 17.04.98 ^c | n.m. | n.m. | 1,6 ± 0,5 | 1998 | 10,8/6,66 | 184 | 136 | 345 | 11,0 | 4,4 | 2411 | 2490 | 0,64 |
| P-5 | 25.08.94 | -10,14 | -71,1 | n.m. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. |
| | 31.01.95 ^b | -10,08 | -72,7 | 15,6 ± 0,8 | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. |
| | 14.11.95 ^b | -10,24 | -73,0 | 13,5 ± 0,7 | 1996 | 10,0/6,23 | 160 | 150 | 229 | 25,0 | 43,0 | 1831 | 1601 | -0,06 |
| | 17.04.98 ^c | n.m. | n.m. | 13,3 ± 0,8 | 1998 | 10,1/6,82 | 143 | 110 | 218 | 28,0 | 40,0 | 1538 | 1743 | 0,46 |
| | 2.10.09 ^{d,e} | -10,19 | -72,7 | 6,7 ± 0,5 | 2009 | 11,2/6,34 | 66 | 51 | 113 | 20,0 | 27,0 | 729 | 703 | -0,50 |
| 5.12.13 ^d | -10,24 | -72,5 | 9,0 ± 0,6 | 2013 | 14,0/6,50 | 51 | 51 | 160 | 12,0 | 32,0 | 765 | <620 | -0,15 | |
| 5.12.14 ^e | -10,30 | -72,3 | 7,8 ± 0,5 | 2014 | 9,9/6,60 | 42 | 39 | 139 | 34,0 | 36,0 | 695 | <600 | -0,19 | |
| P-6 | 25.08.94 ^b | -10,42 | -73,2 | n.m. | 1993 | n.m./n.m. | 295 | 196 | 268 | 21,0 | 28,0 | 2577 | 2880 | 0,37 |
| | 31.01.95 ^b | -10,11 | -70,7 | 16,9 ± 0,9 | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. |
| | 14.11.95 ^b | -9,95 | -70,9 | 15,6 ± 0,8 | 1996 | 10,0/6,39 | 106 | 117 | 237 | 25,0 | 36,0 | 1556 | 1035 | 0,07 |
| | 17.04.98 ^c | n.m. | n.m. | 13,6 ± 0,8 | 1998 | 9,4/6,71 | 153 | 127 | 227 | 28,0 | 53,0 | 1709 | 2174 | 0,39 |
| 5.12.14 ^e | -10,18 | -71,3 | 8,0 ± 0,4 | 2014 | 10,0/6,50 | 47 | 44 | 156 | 23,0 | 70,0 | 772 | <600 | -0,22 | |
| P-8 | 2.10.09 ^{d,e} | -11,17 | -81,4 | 1,4 ± 0,4 | 2009 | 9,6/n.m. | 752 | 347 | 206 | 27,0 | 8,5 | 4461 | 2332 | 0,39 |
| | 5.12.13 ^d | -10,88 | -77,5 | 2,1 ± 0,3 | 2013 | 14,0/6,50 | 710 | 330 | 270 | 19,0 | 1,8 | 3870 | 2213 | 0,52 |
| | 5.12.14 ^e | -11,02 | -79,8 | 1,8 ± 0,3 | 2014 | 9,2/6,46 | 350 | 333 | 148 | 25,0 | 3,0 | 3116 | 400 | 0,11 |
| P-9 | 2.10.09 ^{d,e} | -10,71 | -76,5 | 3,9 ± 0,4 | 2009 | 9,8/6,22 | 365 | 186 | 167 | 17,0 | <3,0 | 2576 | 2881 | -0,10 |
| | 5.12.13 ^d | n.m. | n.m. | 4,6 ± 0,4 | 2013 | 14,0/6,30 | 460 | 230 | 280 | 10,0 | 2,8 | 3320 | 2930 | 0,31 |
| | 5.12.14 ^e | -10,37 | -73,4 | 5,7 ± 0,4 | 2014 | 9,2/6,48 | 133 | 88 | 146 | 13,0 | 14,0 | 1264 | 1267 | -0,11 |
| P-14 | 4.07.07 ^c | -10,37 | -73,6 | 4,2 ± 0,3 | 2007 | n.m./6,43 | 54 | 43 | 132 | 8,1 | 26,0 | 716 | 786 | -0,36 |
| | 10.02.09 ^c | -10,32 | -72,0 | 5,2 ± 0,4 | 2009 | 10,7/6,35 | 28 | 28 | 160 | 11,0 | 26,0 | 688 | 589 | -0,37 |
| | 5.12.13 ^d | n.m. | n.m. | 5,9 ± 0,4 | 2013 | 14,5/6,60 | 69 | 47 | 150 | 11,0 | 23,0 | 850 | 802 | -0,02 |
| | 10.04.14 ^d | n.m. | n.m. | 7,1 ± 0,5 | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. | b.d. |
| | 5.12.14 ^e | -10,35 | -72,6 | 5,0 ± 0,4 | 2014 | 10,4/6,36 | 79 | 49 | 135 | 15,0 | 14,0 | 867 | n.m. | -0,36 |

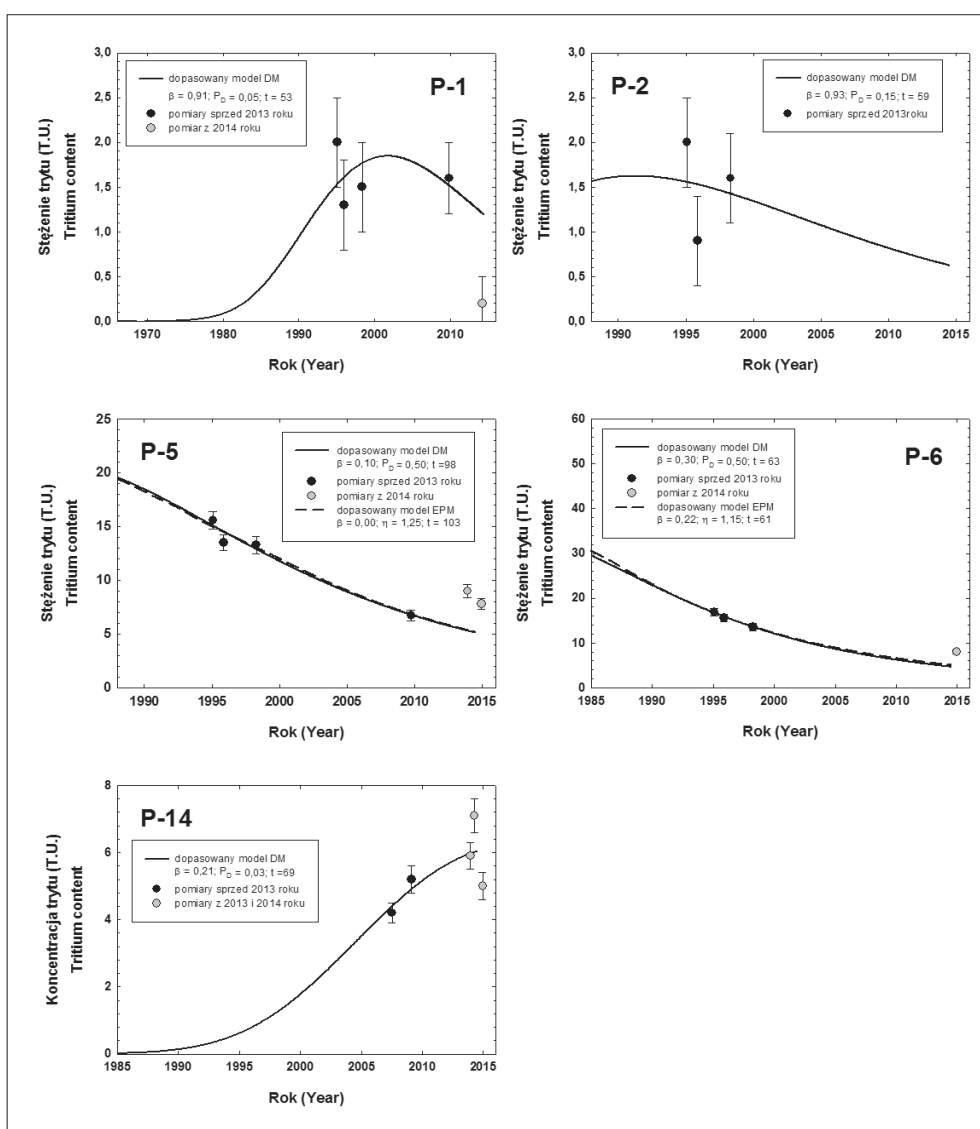
^a Dowgiatlo (1973). ^b Ciężkowska i in. (1996). ^c ZBNWM „Pivniczanka”. ^d PIG-PIB. ^e WFJIS AGH. n.m. – nie mierzono / not measured. b.d. – brak danych / no data.

różnią się od opublikowanych przez Porwisza i in. (2011), szczególnie w przypadku wód z odwiertów P-5 i P-6. Częściowo różnice te wynikają z zastosowania uaktualnionej funkcji wejścia trytu – do 2014 r. włącznie, oraz z użycia w obliczeniach wartości współczynnika infiltracji równej 0,5. We wcześniejszych obliczeniach modelowych stosowano współczynnik infiltracji na poziomie 0,7. Jednak analiza 40-letniego zapisu składu izotopowego opadów w Krakowie w powiązaniu z obserwowanymi składami młodych wód podziemnych wyraźnie sugeruje zbliżone udziały składowych infiltracji zimowej i letniej. Na rycinie 2 przedstawiono w formie graficznej zarówno krzywe wynikające z dopasowanych modeli do wcześniejszych rezultatów, jak i punkty reprezentujące najnowsze dane pomiarowe. Z rysunku tego wynika, że w przypadku wód z odwier-

tów P-1, P-5 i P-14 występują niepokojące procesy modyfikujące stężenie trytu w wodzie.

W wodzie z odwiertu P-1 obserwujemy wyraźny spadek zawartości trytu, nie korespondujący z wcześniejszymi oznaczeniami. Około 90% wody w tym ujęciu stanowi składowa pozbawiona trytu. Uzyskany w 2014 r. wynik sugeruje zwiększenie udziału tej składowej w eksploatawanej wodzie. Analiza chemiczna potwierdza taką hipotezę. W 2014 r. obserwujemy bowiem drastyczny spadek stężenia jonów SO_4^{2-} przy równoczesnym wzroście stężenia molekuł zawierających węgiel, co powinno wiązać się ze zwiększonym udziałem głębszych wód migrujących do ujęcia.

W wodzie z otworu P-5 w latach 2013 i 2014 zaobserwowano wyraźny wzrost aktywności trytu w porównaniu



Ryc. 2. Rezultaty dopasowania modeli komorowych do danych sprzed 2010 r. oraz wyniki oznaczeń trytu z lat 2013 i 2014. β – udział wody pozbawionej trytu, P_D – tzw. parametr dyspersyjny (odwrotność liczby Pecleta), η – stosunek całkowitej objętości wody w systemie do objętości wody opisanej eksponencjalnym rozkładem linii przepływu, t – wiek trytowy (lata). DM – model dyspersyjny, EPM – model eksponencjalno-liniowy

Fig. 2. Lumped parameter models fitted to analytical data from before AD 2010. β – the fraction of tritium-free component, P_D – the dispersion parameter (being the reciprocal of the Peclet number), η – the ratio of the total volume of water in the system to the volume with the exponential distribution of transit times, t – tritium age (years). DM – dispersion model, EPM – exponential-piston flow model

z przewidywaniami wynikającymi z modeli komorowych wyznaczonych na podstawie wcześniejszych danych. Obydwa oznaczenia jednoznacznie wskazują na zwiększony dopływ wody o wyższej zawartości trytu. Z dopasowanych modeli wynika, że średni wiek wody dopływającej do tego ujęcia był rzędu 100 lat. Wyniki z 2014 r. świadczą o uruchomieniu nowej drogi dopływu, zawierającej wodę współczesną. Z uwagi na brak oznaczeń nie wiadomo, jak w okresie ostatnich kilku lat ewoluowała koncentracja trytu w wodzie z odwiertu P-5. Natomiast, jak wynika z tabeli 1, stężenie składników chemicznych w ciągu ostatnich kilkunastu lat systematycznie malało. Stanowi to mocne potwierdzenie wniosku płynącego z danych trytowych o zwiększonym udziale wód współczesnej infiltracji, czego efektem jest obserwowane stopniowe wysładzanie eksploatowanej wody. Silny spadek stężenia molekuł węglowych potwierdza tezę o dopływie wód słodkich pozbawionych CO₂ lub sugeruje uruchomienie nowych dróg migracji gazowego CO₂, omijających dopływające do odwiertu wody.

Trzy analizy stężenia trytu wykonane dla wody z odwiertu P-14 w latach 2013 i 2014 wykazały duży rozrzut. Nie znajduje on żadnego uzasadnienia na gruncie składu chemicznego i dlatego wskazana jest dalsza obserwacja wody z tego ujęcia.

W wodzie z odwiertu P-6 również zaobserwowano zawyższone stężenie trytu ponad wartość wynikającą z modelu dopasowanego do wcześniejszych oznaczeń. W przeciwieństwie do danych dla wody z odwiertu P-5, układ punktów reprezentujących istniejące oznaczenia trytu pozwala na aktualizację modeli komorowych. Niemniej należy stwierdzić, że ujęcie to wymaga dalszej obserwacji. Przemawia za tym wyraźny spadek w czasie stężenia molekuł węglowych, który tak jak w wodzie z ujęcia P-5 sugeruje dopływ wód słodkich, ewentualnie modyfikację dróg migracji gazowego CO₂.

Dla wód z odwiertów P-8 i P-9 dysponujemy trzema oznaczeniami trytu, co teoretycznie powinno umożliwić, chociaż przybliżone, dopasowanie modelu numerycznego. Podjęte w tym zakresie próby zakończyły się jednak niepowodzeniem. Także w tych wodach obserwuje się w ostatnich dwóch latach wyraźny spadek mineralizacji, w tym stężenia molekuł węglowych, co jak poprzednio może świadczyć o wysładzaniu wód i/lub otwarciu nowych dróg migracji gazowego CO₂.

WNIOSKI

Przedstawione wyniki oznaczeń stężenia trytu i podstawowych składników chemicznych świadczą, że w złożu wód mineralnych Piwnicznej-Zdroju zachodzą w ostatnich latach niekorzystne zmiany. Związane są one ze stopniowym wysładzaniem wód przez zwiększony dopływ wód infiltracyjnych pozbawionych CO₂ i/lub zmianą dróg migracji tego gazu. Może to być spowodowane zwiększoną eksploatacją wód mineralnych typu szczawy, które formują się w unikatowych warunkach gazowo-wodnych lub zaburzeniami, głównie antropogenicznymi, wyjątkowo wrażliwego układu hydrodynamicznego związanego z współwystępowaniem w tym rejonie wód zwykłych i mineralnych. Na obecnym etapie trudno jest jednoznacznie wiązać

obserwowane zmiany zachodzące w wodach mineralnych z pracami prowadzonymi w obrębie góry Kiczar. Ale też nie można wykluczyć, że zmiany mineralizacji wód, notowane zwłaszcza w ostatnich latach, są ich efektem. W tak skomplikowanym systemie, w którym mamy do czynienia z krążeniem wód o różnej mineralizacji i różnym wieku oraz obecnością gazowego CO₂, niemożliwe jest bowiem przewidzenie skutków konkretnej działalności ludzkiej. Z tego powodu wody ze wszystkich ujęć na obszarze Piwnicznej-Zdroju powinny być dokładnie monitorowane. Sugerowane w tekście obserwacje wybranych odwiertów powinny być wykonywane corocznie, a nie jak dotychczas – sporadycznie, w odstępie nawet kilkunastu lat. W ich trakcie należy położyć szczególny nacisk na poprawne pomiary terenowe stężenia jonów HCO₃⁻, wolnego CO₂ oraz pH i temperatury wody. Tylko w takim przypadku jest możliwe precyzyjne określenie kierunków i szybkości zmian mineralizacji wód leczniczych na obszarze Piwnicznej-Zdroju

Niniejszą pracę sfinansował Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w ramach projektu „Prowadzenie Banku Danych Wód Podziemnych Zaliczonych do Kopalni (solanki, wody lecznicze i termalne)” oraz Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (MNiSW) w ramach badań statutowych w AGH nr 11.11.220.01 i nr 11.11.140.021.

LITERATURA:

- CIEŹKOWSKI 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. Zał. XX. Złoże wód leczniczych Piwnicznej-Zdroju. Zakład Badawczo-Usługowy „Zdroje”, Wrocław.
- DOWGIAŁŁO J. 1973 – Wyniki badań składu izotopowego tlenu i wodoru w wodach podziemnych Polski południowej. Biul. Inst. Geol., 277: 319–338.
- EPSTEIN S. & MAYEDA T. 1953 – Variation of ¹⁸O content of water from natural sources. Geochim. et Cosmochim. Acta, 4: 213.
- FLORKOWSKI T. & GRABCZAK J. 1973 – Scyntylicyjne pomiary naturalnego trytu w próbkach wody. Raport Nr 36/I, Instytut Techniki Jądrowej AGH, Kraków.
- GOLONKA J. & RACZKOWSKI W. 1983 – Szczegółowa mapa geologiczna Polski, ark. Piwniczna, skala 1 : 50 000. Wyd. Geol., Warszawa.
- GOLONKA J. & RACZKOWSKI W. 1984 – Objasnienia do Szczegółowej mapy geologicznej Polski, ark. Piwniczna, skala 1 : 50 000. Wyd. Geol., Warszawa.
- KENDALL C. & COPLEN T.B. 1985 – Multisample conversion of water to hydrogen by zinc for stable isotope determination. Anal. Chem., 57: 1437–1440.
- KUC T. & GRABCZAK J. 2005 – Elektrolityczne wzbogacanie izotopowe próbek wody w pomiarach ciekłoscyntylacyjnych. [W:] Krajowe Symp.: Technika Jądrowa w Przemśle, Medycynie, Rolnictwie i Ochronie Środowiska, Kraków.
- MAŁOSZEWSKI P. & ZUBER A. 1996 – Lumped parameter models for the interpretation of environmental tracer data. [W:] Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrology. IAEA-TECDOC-910, IAEA, Vienna: 9–58.
- PARKHURST D.L. & APPELO C.A.J. 1999 – User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. USGS, Water-Resources Investigations Report 99–4259.
- PORWISZ B., RADWAN J., CHOWANIEC J. & ZUBER A. 2011 – Wody podziemne Piwnicznej-Zdroju, ich wiek i obszary zasilania, według danych izotopowych. Biul. Państw. Inst. Geol., 445: 485–494.
- RAJCHEL L. 2012 – Szczawy i wody kwasowęglowe Karpat polskich. Wyd. AGH, Kraków.
- RAJCHEL L. & RAJCHEL J. 2005 – Zasoby, chemizm i wykorzystanie wód mineralnych Piwnicznej. [W:] Współczesne Problemy Hydrogeologii, Toruń, 12: 577–581.