

BADANIA IZOTOPOWE WÓD MINERALNYCH IWONICZA-ZDROJU I LUBATÓWKI

ISOTOPIC INVESTIGATION OF MINERAL WATERS OF IWONICZ-ZDRÓJ AND LUBATÓWKA

ANNA BARAN¹, STANISŁAW HAŁAS²

Abstrakt. Badania izotopowe są cennym uzupełnieniem wielu badań wód antykliny iwonickiej. W celu potwierdzenia hipotez dotyczących pochodzenia tych wód, w ramach niniejszego artykułu wykonano badania izotopowe $\delta^{13}\text{C}$ wodorowęglanów.

Do identyfikacji pochodzenia azotanów w wodach Iwonicza-Zdroju wykorzystano metody izotopowe z zastosowaniem podwójnego markera, jakim jest $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w jonach NO_3^- . Ponieważ azotany pochodzące z różnych źródeł mają zróżnicowane składy izotopowe, można dzięki temu monitorować stan jakości wód oraz śledzić procesy przemian związków azotu zachodzące w warstwie wodonośnej. Badania składu izotopowego azotanów w wybranych wodach Podkarpacia wykonano po raz pierwszy na potrzeby niniejszej pracy. Oceniono również panujące w warstwie wodonośnej warunki redukcyjno-utleniające ze względu na ich istotny wpływ na przebieg procesów hydrogeochemicznych i migrację pierwiastków.

Słowa kluczowe: wody mineralne i lecznicze, analizy izotopowe, wodorowęglany, azotany, Iwonicz-Zdrój, Lubatówka.

Abstract. Isotope studies are a very important supplement to various studies of the Iwonicz Anticline waters. Isotope studies of bicarbonate ion $\delta^{13}\text{C}$ were conducted to prove the hypotheses about the origin of the waters.

On the other hand, isotope methods with double markers ($\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in NO_3^- ion) were used to identify the origin of nitrates in the Iwonicz-Zdrój waters. Because nitrates from different sources have different isotope compositions, it is possible to test the quality of water and to identify alteration processes of nitrate compounds in the aquifer. For these purposes, the studies of nitrates isotope composition were conducted for the first time in selected waters of Podkarpackie Province. The authors have also identified reducing-oxidizing conditions in the aquifer because they influence hydrogeochemical processes and migration of elements.

Key words: mineral and therapeutic waters, isotope analyses, bicarbonates, nitrates, Iwonicz-Zdrój, Lubatówka.

WSTĘP

W uzdrowisku Iwonicz-Zdrój i miejscowości Lubatówka wydobywa się wody zmineralizowane, solankowe i termalne, wykorzystywane w balneologii. Obszar badań położony jest w centralnym synklinorium karpackim, w Polsce południowo-wschodniej, w obrębie tzw. antykliny iwonickiej. Do dnia dzisiejszego wydobywa się tu ropę naftową. Budo-

wa geologiczna antykliny została dobrze rozpoznana dzięki m.in. licznym otworom, służącym poszukiwaniu ropy naftowej i gazu ziemnego. W wielu publikacjach (np. Cwanek i in., 1985; Wdowiarz, 1985) i w pracach cytowanych w tych publikacjach, omówiono skład chemiczny wód towarzyszących złożom ropy naftowej oraz budowę geologiczną

¹ Instytut Inżynierii Technicznej, Państwowa Wyższa Szkoła Techniczno-Ekonomiczna im. ks. Bronisława Markiewicza w Jarosławiu, ul. Czarnieckiego 16; 37-500 Jarosław; e-mail: annabaran1212@o2.pl

² Zakład Spektrometrii Mas, Instytut Fizyki UMCS, pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin; e-mail: stanislaw.halas@umcs.lublin.pl

i warunki hydrogeologiczne panujące w złożu. Skład chemiczny, stosunki jonowe oraz skład izotopowy tych wód zostały zbadane i zinterpretowane z uwzględnieniem najnowszych osiągnięć w dziedzinie hydrogeochemii przez Porowskiego (2001, 2006).

Publikacje dotyczące pochodzenia wód zmineralizowanych antykliny iwonickiej, a także całego obszaru centralnego synklinorium karpackiego, nie uwzględniały dotychczas szczegółowych badań izotopowych węglanów i azotanów rozpuszczonych w tych wodach. W ramach niniejszej pracy przeprowadzono analizy $\delta^{13}\text{C}$ wodorowęglanów wód mineralnych Iwonicza-Zdroju i Lubatówki. Badania składu chemicznego i wykonane analizy izotopowe potwierdzają hipotezę, iż w obrębie antykliny iwonickiej występują dwa rodzaje wód: 1) wody infiltracyjne współczesnego cyklu hydrologicznego; 2) mniej lub bardziej zmineralizowane mieszaniny wód infiltracyjnych i wód o innym pochodzeniu, najprawdopodobniej związanych z wodami dehydratacyjnymi bądź diagenetycznie zmienionymi wodami reliktowymi (Oszczypko, Zuber, 2002; Porowski, 2006). Z obserwacji i analiz wynika, iż długi czas kontaktu takich wód z ośrodkiem skalnym wpływa bezpośrednio na ich mineralizację, wzbogacenie w składniki pochodzące z procesów ługowania, sorpcji i wymiany jonowej na drodze kontaktu woda-skała. Wykorzystując model wymiany izotopowej pomiędzy wodą a skałą, Porowski (2006) potwierdził hipotezę, iż proces dehydratacji minerałów ilastych może odgrywać zasadniczą rolę w formowaniu się składu izotopowego badanych wód.

W przypadku ekonomicznie użytecznych złóż wód mineralnych i leczniczych Iwonicza-Zdroju bardzo ważne są

badania prowadzone w ramach kontroli ich jakości. Badania te są istotne ze względu na złożoną budowę geologiczną terenu – liczne uskoki i szczeliny (fig. 1) oraz podwyższone koncentracje różnych substancji chemicznych (głównie azotanów) w wodach podziemnych (WIOŚ Rzeszów, 2002).

W ramach niniejszej pracy wykonano kolorymetryczne oznaczenia stężenia azotanów w wodach mineralnych ujmowanych w Iwoniczu-Zdroju. Do badań pobrano próbki wód odznaczających się podwyższoną zawartością azotanów. Analizy izotopowe zostały wykonane z użyciem podwójnego markera $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w jonach NO_3^- . Badania składu izotopowego związków azotu za pomocą spektrometru mas pozwalają wykryć ewentualne źródła zanieczyszczeń punktowych (ścieki, odpady komunalne) oraz rozproszonych (nawozy sztuczne, naturalne) i dokonać identyfikacji procesów modyfikujących związki azotowe (Aravena, Robertson, 1998). Podstawowe procesy związane z obiegiem azotu w glebie i wodach podziemnych (asymilacja, czyli wiązanie azotu, mineralizacja, nitrifikacja i denitrifikacja) znacząco wpływają na skład izotopowy rozpuszczonych azotanów. Dlatego też azotany pochodzące z mineralnych związków azotu glebowego mają odmienny skład izotopowy, aniżeli np. azotany ze ścieków.

Zawartość związków azotu i ich rodzaj w wodach podziemnych są często interpretowane przez hydrogeologów jako jeden z podstawowych wskaźników zanieczyszczenia wód (Fritz, Fontes, 1980; Kendall, 1998; Chang i in., 2004). Podejście takie wymaga każdorazowo przeprowadzenia szerszej analizy i interpretacji. Oprócz badań chemicznych i izotopowych należy uwzględnić warunki redukcyjno-utleniające panujące w badanej warstwie wodonośnej.

BUDOWA GEOLOGICZNA I WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

Uzdrowisko Iwonicz-Zdrój znajduje się w obrębie tzw. antykliny iwonickiej – jednego z wielu fałdów centralnego synklinorium karpackiego w Polsce południowo-wschodniej. Synklinorium znajduje się w obrębie płaszczowiny śląskiej polskich Karpat zewnętrznych. Antyklina rozciąga się od Nowego Żmigrodu na północnym zachodzie poprzez Lubatówkę, Iwonicz-Zdrój i Rymanów-Zdrój (Ciężkowski i in., 1996). Zbudowana jest z kredowo-paleogeńskich utworów fliszowych. Poziom wodonośny stanowi strefa przypowierzchniowa zbudowana głównie z piaskowców grubo- i średnioławicowych, zawierających zawodnione wkładki łupków (Chowaniec i in., 2002). Skomplikowane warunki geologiczne, obecność różnego rodzaju podłużnych i poprzecznych fałdów, wpływają na nieciągłość poziomów wodonośnych.

Profil rozpoczynają utwory kredowe w facji warstw istebniańskich, należące do kredy górnej i paleocenu, noszące regionalną nazwę łupków i piaskowców czarnorzeczich.

Wyżej występuje kompleks piaskowcowo-łupkowy o łącznej miąższości około 500 m, który dzieli się na cztery warstwy piaskowców i łupków (fig. 2). Najniższy z nich – IV piaskowiec ciężkowicki, wykształcony w postaci piaskowców różnoziarnistych z wkładkami łupków, zawiera horyzonty roponośne. Wody z tych piaskowców nigdy nie były eksploatowane na potrzeby lecznictwa. Od następnego kompleksu piaskowcowego IV poziom oddzielony jest warstwą łupków zielonoszarych (tzw. łupków pstrych). Osady paleocenu kończą się kompleksem osadów III piaskowca ciężkowickiego. Są to piaskowce gruboławicowe, średnio- i gruboziarniste, poprzedzielane sporadycznie wkładkami szarych łupków. Opisany kompleks oddziela od II poziomu piaskowców ciężkowickich warstwa łupków pstrych o znacznej przewodzie dolnoeocieńskich iłołupków czerwonych. II piaskowiec ciężkowicki nie różni się zasadniczo od III, zawiera jedynie mniej wkładek łupkowych. Nad osadami tymi występuje cienka seria II łupków pstrych. Składa się ona z łupków zielonych, szarych, rzadziej czer-

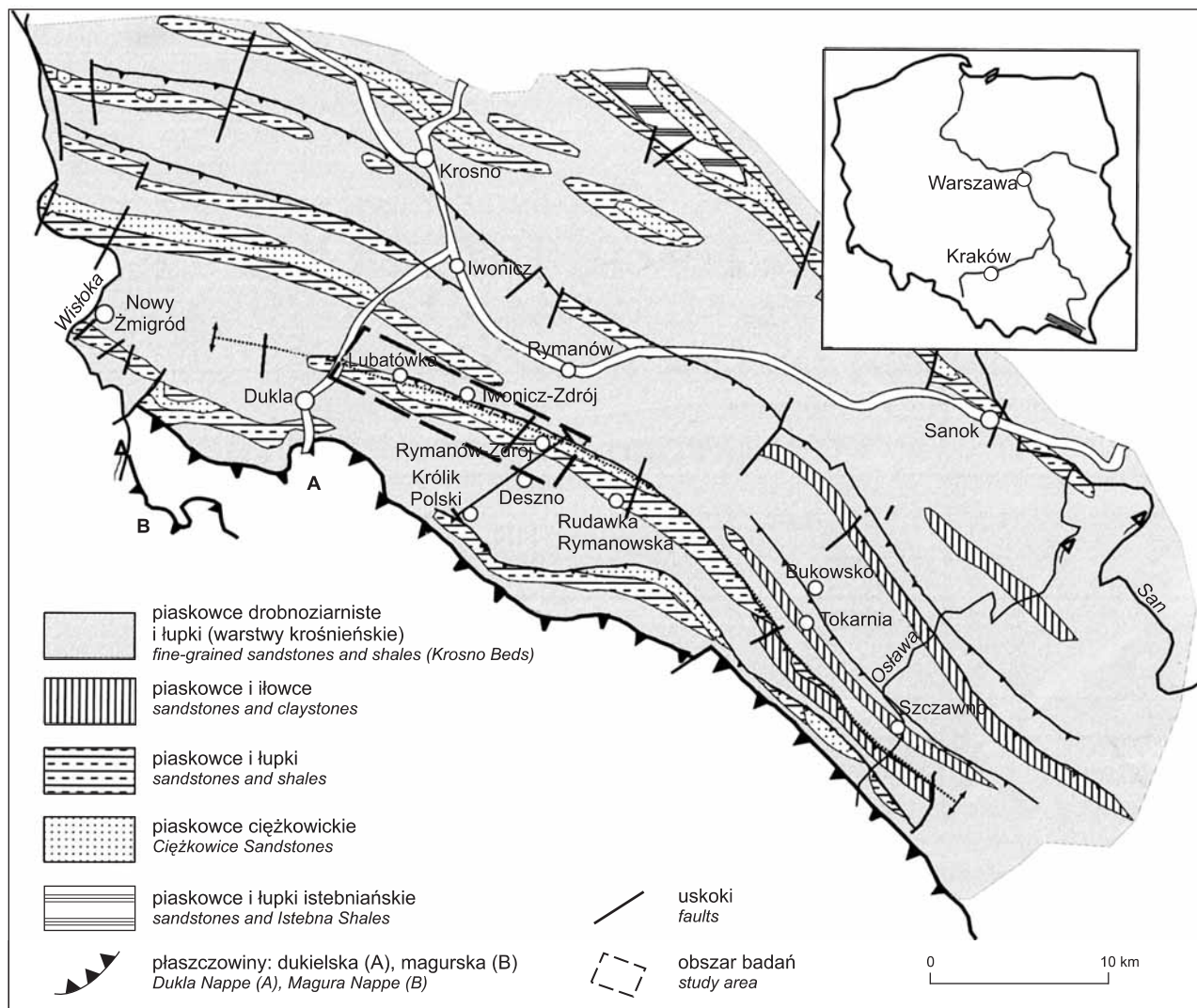


Fig. 1. Lokalizacja wód Iwonicza-Zdroju i Lubatówki na tle budowy geologicznej (Poprawa, Nemcok, 1989; zmodyfikowane)

Location of Iwonicz-Zdrój and Lubatówka and the geological structure of the region (Poprawa, Nemcok, 1989; modified)

wonych, z większą liczbą wkładek piaskowcowych eocenu dolnego. I piaskowiec ciężkowicki zajmuje największą powierzchnię i stanowią go dolnoeocenijskie piaskowce różnoziarniste o spoiwie wapnistym i ilastym. Powyższa seria jest przykryta kompleksem bezwapnistych łupków ilastych zielonych, szarzielonych i czerwonych z podrzędnymi wkładkami piaskowców eocenu środkowego. Strop utworów eocenu stanowi seria globigerinowa eocenu górnego, którą tworzą szare piaskowce różnoziarniste, a w stropie margle i łupki (Ciężkowski i in., 1996).

W utworach oligocenu wyróżniają się dwa poziomy: łupki menilitowe i warstwy krośnieńskie. Łupki menilitowe wykształcone są w postaci ciemnych łupków bitumicznych. Warstwy krośnieńskie stanowią najmłodsze ogniwo.

Od Iwonicza-Zdroju antykлина przekształca się w nasunięcie o amplitudzie przekraczającej 2 km i ciągnie się w kierunku wschodnim. W zachodniej części tektonika antykliny jest bardziej skomplikowana. Obserwuje się tu dwie antykliny przedzielone synkliną. W kierunku Iwonicza-Zdroju osie fałdów zbliżają się do siebie i synklina zanika. W skrzydle południowo-zachodnim antykliny zachowany jest pełny profil stratygraficzny do warstw krośnieńskich włącznie, podczas gdy w skrzydle północno-wschodnim występują tylko ogniwa starsze.

Powierzchniowy, regularny przebieg poszczególnych serii tworzących fałd w rejonie Iwonicza-Zdroju zaburzony jest przez trzy dyslokacje poprzeczne. Począwszy od dyslokacji Potoku Iwoniczkiego po potok Klimkówki, styl tekto-

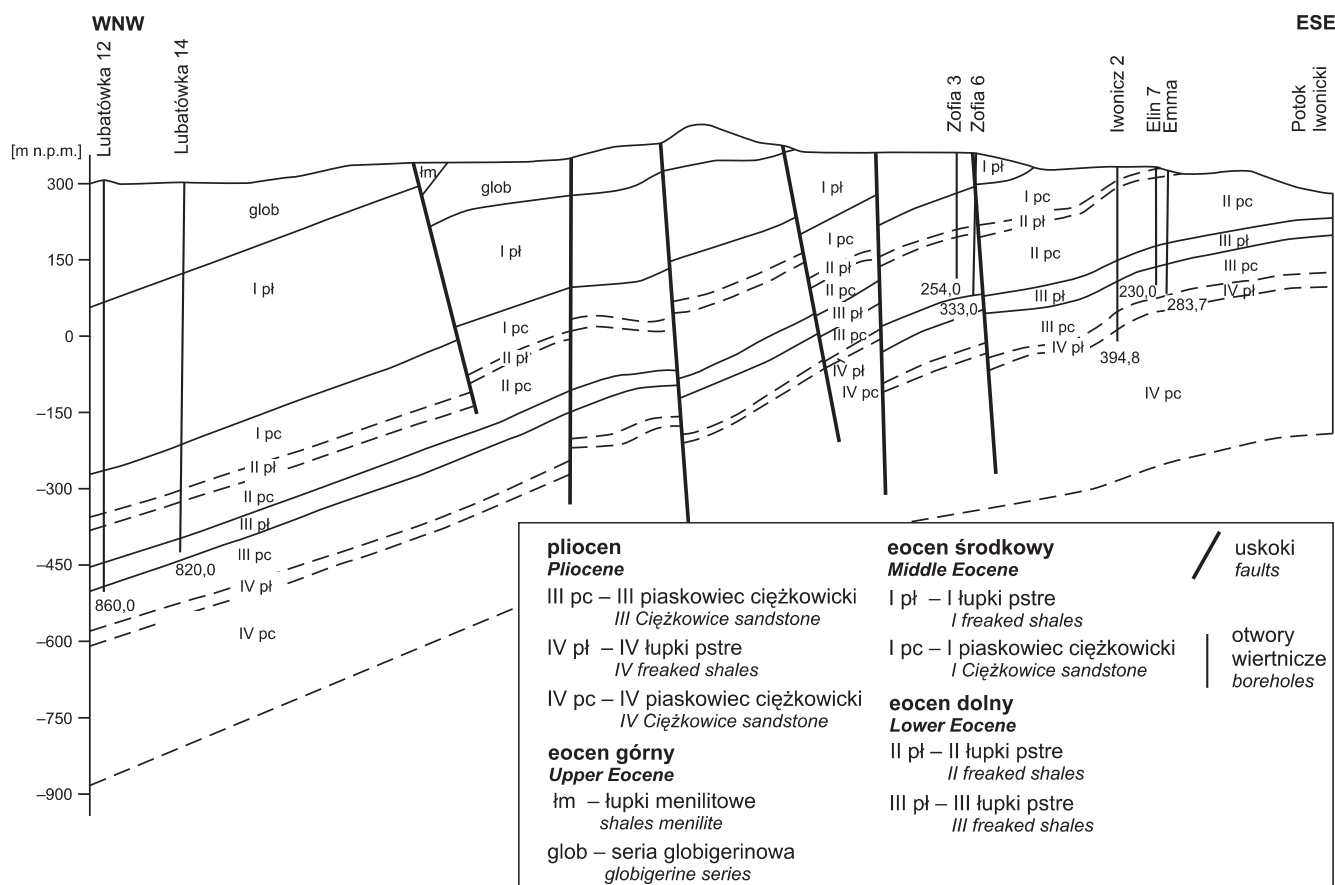


Fig. 2. Schematyczny przekrój geologiczny przez warstwy wodonośne Iwonicza-Zdroju i Lubatówki (Skarbek, Kwolek, 1995; zmodyfikowane)

Schematic geological cross-section of aquiferous layers of Iwonicz-Zdrój and Lubatówka (Skarbek, Kwolek, 1995; modified)

niczny antykliny zmienia się. Cała antyklina jest obalona i nasunięta ku północy na warstwy krośnieńskie. W okolicy Rymanowa-Zdroju fałd jest obalony coraz bardziej w kierunku wschodnim i przechodzi w nasunięcie. Wdowiarsz (1985) stwierdził w rejonie Lubatówki występowanie dwóch uskoku podłużnych.

Z hydrogeologicznego punktu widzenia flisz zalicza się do grupy osadów o słabej przepuszczalności. Duża liczba uskoku i szczelin powstałych wskutek ruchów tektonicznych powoduje jednak w niektórych miejscach dość łatwą infiltrację wód opadowych w głąb, jak również mieszanie się wód z poszczególnych poziomów wodonośnych.

CHARAKTERYSTYKA WÓD MINERALNYCH IWONICZA-ZDROJU I LUBATÓWKI

Wody mineralne Iwonicza-Zdroju i Lubatówki są eksploatowane z piaskowców ciężkowickich głównie do celów balneologicznych. Mineralizacja ogólna tych wód – wskaźnik TDS (*total dissolved solids*), mieszczący się w przedziale 0,76–19,21 g/dm³, wskazuje, iż nie są to typowe solanki (woda morska zawiera ok. 35 g/dm³). Dzieli się one na dwa typy hydrogeochemiczne: Cl–HCO₃–Na i HCO₃–Cl–Na. Charakteryzują się ponadto dość wysoką zawartością jodu (do 10 mg/dm³), bromu (do 28 mg/dm³) oraz boru (rzędu kilkadziesiątu mg/dm³) (tab. 1).

Wody te zawierają również nieznaczne ilości dwutlenku węgla (ok. 0,2–1,0 g/dm³) (Ciężkowski i in., 1996).

W znacznej mierze jest on produktem ubocznym utleniania materii organicznej. Ponieważ reakcje redoks wywierają istotny wpływ na frakcjonowanie izotopów azotu, informacje dotyczące wartości pH oraz stężeń tlenu i związków azotu są szczególnie ważne (Kendall, 1998). Wartości pH badanych wód oscylują w zakresie od 6,88 do 7,49, a przy tym wody charakteryzują się podwyższonymi zawartościami HCO₃⁻.

Klasyfikację warunków redoks i pH dla wód naturalnych przedstawia figura 3. Poziom utlenienia decyduje o rozpuszczalności związków azotu i możliwości jego wodnej migracji (przy procesach nitrifikacji obserwuje się wzrost rozpuszczalności).

Tabela 1

Charakterystyka geochemiczna wód z Iwonicza-Zdroju i Lubatówki
(wyniki pochodzą z pracy Ciężkowskiego i in., 1996 oraz z analiz fizykochemicznych wykonanych dla Uzdrowiska)

Chemical composition of the waters, their pH, depth and stratigraphy of aquiferous layer
 (data derived from Ciężkowski *et al.*, 1996 and analyzes performed for the Spa)

Ujęcie	Mineralizacja ogólna [g/dm ³]	Głębokość [m]	Litostratygrafia warstwy wodonośnej	Typ hydrochemiczny wody	HCO ₃ ⁻ [g/dm ³]	Cl ⁻ [g/dm ³]	Na ⁺ [g/dm ³]	Br ⁻ [g/dm ³]	B ⁻ [g/dm ³]	J ⁻ [g/dm ³]	pH	rH	Temperatura wody [°C]
Elin 7	5,88	230,0	II pc	Cl-HCO ₃ -Na- Br-J-B	1,59	2,23	1,94	6,29	22,63	1,63	7,19	27,71	14,7
Emma	4,37	283,7	II pc	Cl-HCO ₃ -Na- Br-J-B	1,28	1,56	1,38	7,99	25,29	1,90	7,31	27,95	–
Zofia 6	12,5	333,0	II pc	Cl-HCO ₃ -Na- Br-J-B	2,52	5,40	4,22	18,65	42,42	3,84	6,94	27,21	13,2
Karol 2	1,57	39,55	II pc	HCO ₃ -Cl-Na- Fe-Mn-F-HBO ₂	0,73	0,20	0,39	2,66	0,40	0,14	7,49	28,31	11,6
Iza 19	0,76	120,0	II pc	HCO ₃ -Cl-Na- F-B-HBO ₂	4,39	2,41	4,34	0,05	2,26	0,05	7,41	28,15	10,2
Klimkówka 27	12,91	485,0	III pc	Cl-HCO ₃ -Na- Br-J-HBO ₂	6,17	2,71	3,90	11,3	6,94	3,26	7,19	27,71	10,0
Lubatówka 12	19,21	860,0	II i III pc	Cl-HCO ₃ -Na- Br-J-B	3,98	8,30	6,62	26,21	35,32	8,08	6,88	27,09	20,1
Lubatówka 14	18,37	820,0	II pc	Cl-HCO ₃ -Na- Br-J-B	3,74	7,99	6,38	28,40	45,89	9,90	7,15	27,63	19,7

II, III pc – drugi lub trzeci piaskowiec ciężkowicki

II, III pc – second and third Ciężkowice sandstone

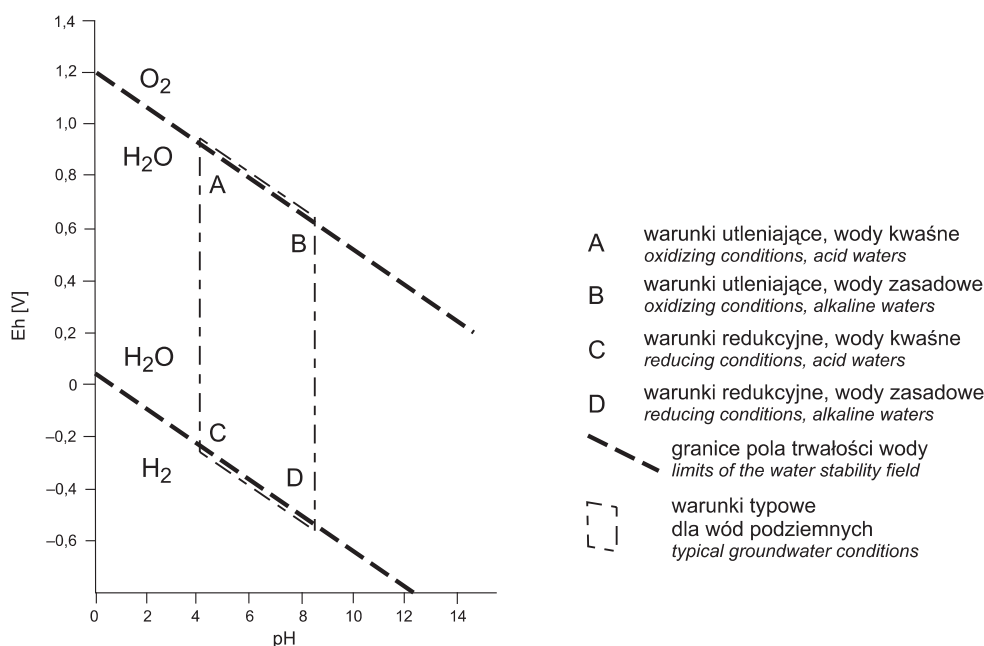


Fig. 3. Klasyfikacja warunków redoks i pH dla wód naturalnych (Macioszczyk, Dobrzyński, 2007)

Eh–pH diagram for natural waters (Macioszczyk, Dobrzyński, 2007)

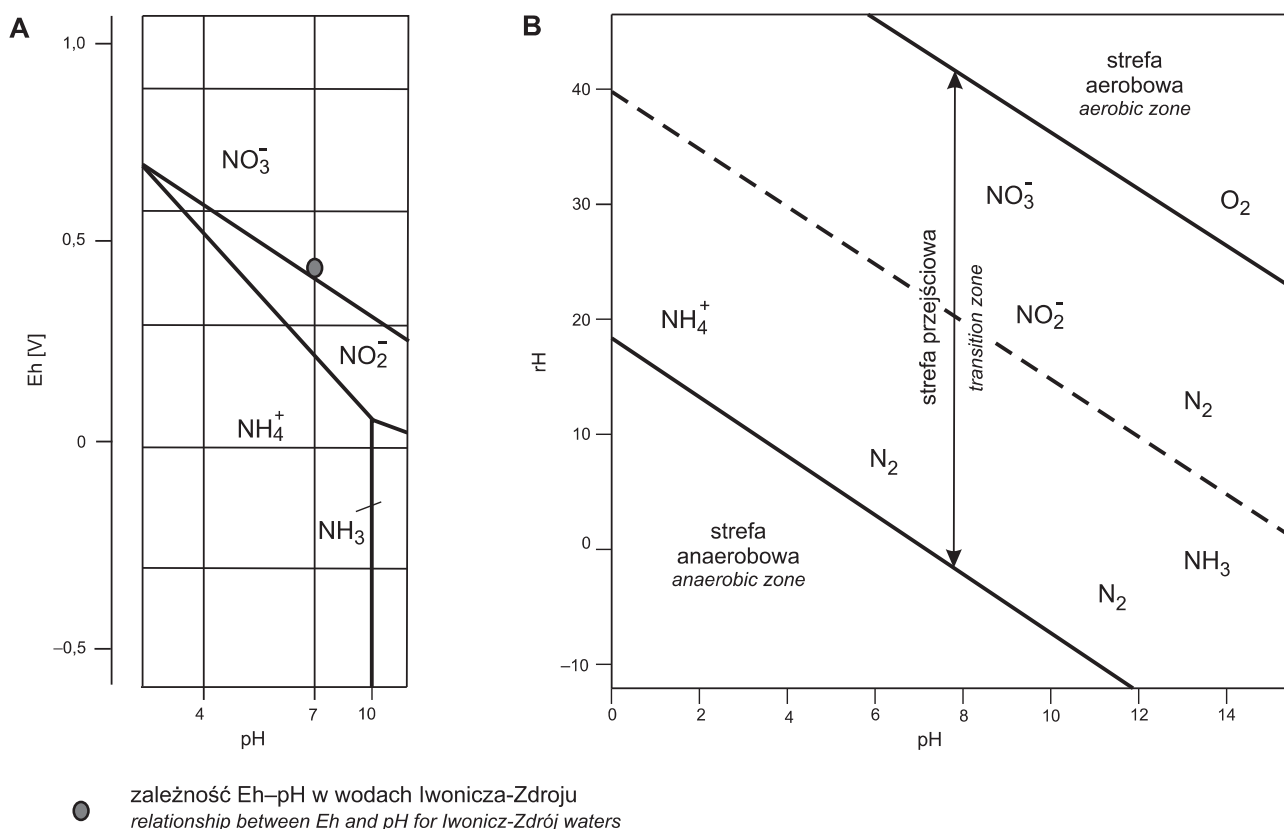


Fig. 4. Diagramy rH–pH i Eh–pH dla mineralnych form azotu występujących w wodach podziemnych

Diagrams of rH–pH and Eh–pH for mineral forms of nitrogen in groundwater

Można również posługiwać się skalą redoks (rH), której jednostką jest ujemny logarytm ciśnienia wodoru cząsteczkowego. Skala redoks przyjmuje wartości od 0 do 42, przy czym przyjmuje się, że przy wartościach rH poniżej 17 warunki są redukcyjne, 17–25 – przejściowe, a przy rH powyżej 25 – utleniające (Macioszczyk, Dobrzyński, 2007). Zależność pomiędzy wartością potencjału utleniająco-redukcyjnego (Eh) wyrażonego w miliwoltach [mV] a wartościami wyrażanymi w skali redoks przedstawia równanie:

$$rH = \frac{Eh + 0,06pH}{0,03}$$

W przypadku wód Iwonicza-Zdroju, przy potencjale redoks $Eh = 400$ mV, otrzymano wartości rH mieszczące się w przedziale od 27,09 do 28,31 (tab. 1). Interpretując otrzymane wyniki można stwierdzić, że w warstwie wodonośnej panują warunki słabo utleniające. Większość procesów utleniająco-redukcyjnych zachodzących w wodach podziem-

nych przebiega przy udziale bakterii. Przebieg procesów nityfikacji i denityfikacji zależy przede wszystkim od wielkości zbiornika oraz zawartości w nim tlenu, węgla i substancji organicznych (głównie różnych form azotu). Schemat występowania specjacji azotu w wodach podziemnych przedstawiony jest na diagramach Eh–pH i rH–pH (fig. 4). Na pierwszym z nich zaznaczono punkt charakteryzujący wody Iwonicza-Zdroju dla średniej wartości pH ok. 7.

Azot organiczny w warunkach utleniających przechodzi stopniowo w coraz prostsze formy organiczne, aż w końcu osiąga formy mineralne: NH_4^+ , NO_2^- i NO_3^- . Podstawowym procesem przy przejściu warunków redukcyjnych w utleniające jest nityfikacja, zachodząca szczególnie intensywnie przy udziale bakterii nityfikacyjnych (Leśniak, 2006). Azotany mogą także przenikać do wód mineralnych wraz z infiltrującymi opadami. Zawartości azotanów w opadach są jednak znikome (rzędu 1–2 mg/dm³ NO_3^-) i mało znaczące dla wykonanych pomiarów.

METODYKA POMIARÓW SKŁADU IZOTOPOWEGO

Badania izotopowe $\delta^{13}C$ węglanów. Badania $\delta^{13}C$ węglanów zostały wykonane w Zakładzie Spektrometrii Mas w Lublinie. Próbkę wód została pobrana z kranu na głowicy

odwiertu i szczelnie zamknięte w 1-litrowych butelkach. Węglały wytrącano z wody za pomocą chlorku baru z dodatkiem amoniaku. Próbkę węglanu (10 mg) i oddzielnie

1-mililitrową porcję 100-procentowego kwasu ortofosforowego umieszczono w szklanym układzie próżniowym typu McCrea (McCrea, 1950). Po odgazowaniu układu do ciśnienia poniżej 10^{-2} hPa zamknięto go i zalano próbkę kwasem. Wydzielający się dwutlenek węgla skondensowano w wymrażarce zanurzonej w ciekłym azocie. Po zakończeniu reakcji CO_2 wprowadzono do kanału próbki układu 2-kanałowego dozującego spektrometru mas. Analizę izotopową przeprowadzono za pomocą trójkolektorowego spektrometru mas typu Niera (przebudowany spektrometr MI-1305). Dokładność pomiarów wartości $\delta^{13}\text{C}$ wynosiła $\pm 0,06\text{‰}$.

Badania izotopowe $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w jonach NO_3^- . Przed poborem próbek wody do analiz izotopowych zmierzono stężenie azotanów za pomocą przenośnego kolorymetru, aby określić minimalną objętość próbki do dalszych badań oraz wybrać wody odznaczające się podwyższoną ilością azotanów. Probki wód o najwyższym stężeniu azotanów: ze źródeł Elin 7, Klimkówka 27 i Zofia 6 pobrano bezpośrednio z kranu na głowicy odwiertów do 5-litrowych butelek i w tym samym dniu przewieziono je do laboratorium.

Oznaczenia składu izotopowego azotanów wybranych próbek wód zostały przeprowadzone w laboratorium Katedry Fizyki Środowiska Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej AGH w Krakowie. Zastosowana metoda polega na ekstrakcji azotanów z wody i takiej ich preparatyce chemicznej, aby otrzymać gazy CO_2 i N_2 , których skład izotopowy można zmierzyć za pomocą spektrometru mas. Do ekstrakcji azotanów użyto żywicy anionowymiennych. Po zobojętnieniu otrzymanego roztworu kwasu azotowego HNO_3 tlenkiem srebra Ag_2O , uzyskano azotan srebra AgNO_3 w postaci krystalicznej (po odparowaniu wody). Następnie AgNO_3 przeprowadzono do azotu cząsteczkowego N_2 oraz dwutlenku węgla CO_2 w celu wyznaczenia $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ (Silva i in., 2000; Chang i in., 2004; Chmura, 2008; Chmura i in., 2009). Wartości $\delta^{15}\text{N}$ wyrażono względem składu izotopowego azotu atmosferycznego, natomiast wyniki pomiarów składu izotopowego tlenu podano w odniesieniu do międzynarodowego wzorca VSMOW. Błędy standardowe pojedynczych oznaczeń składu izotopowego $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{15}\text{N}$ wynoszą $\pm 0,1\text{‰}$.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Wyniki pomiarów składu izotopowego wodoru i tlenu w wodach, $\delta^{13}\text{C}$ rozpuszczonych węglanów, stężeń azotanów oraz $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ azotanów w badanych wodach zestawiono w tabeli 2. Wody lecznicze Iwonicza-Zdroju i Lubatówki są wodami mieszanymi o skomplikowanej genezie. W ich skład wchodziły wody infiltracyjne, reliktove i diagenetyczne (dehydratacyjne).

Wyniki składu izotopowego układają się ze znacznym rozrzutem wzdłuż linii biegnącej od składu izotopowego wód infiltracyjnych w kierunku cięższych wartości z nachyleniem wyraźnie mniejszym, niż światowa linia opadów (fig. 5). Prosta regresji wyznacza linię mieszania wód współczesnych z wodami reliktowymi.

Tabela 2

Wyniki oznaczeń składu izotopowego i stężeń azotanów wybranych wód Iwonicza-Zdroju i Lubatówki

Isotope composition and concentration of nitrates in selected waters of Iwonicz-Zdrój and Lubatówka

Ujęcie	$\delta^{18}\text{O}$ * [‰]	$\delta^2\text{H}$ * [‰]	$\delta^{13}\text{C}$ ** [‰]	T * [$10^{-18}/\text{dm}^3$]	N- NO_3^- [mg/dm ³]		$\delta^{15}\text{N}_{\text{Air}}$ ** [‰]	$\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$ ** [‰]
					14.07.2009	11.09.2010		
Emma	-8,3	-64	b/p	8,7	b/p	b/p	b/p	b/p
Karol 2	-9,6	-68	-8,34	15,9	3,3	3,8	b/p	b/p
Iza 19	-10,3	-72	-6,62	10,1	2,3	2,4	b/p	b/p
Zofia 6	-2,7	-48	-9,12	2,3	147,1	123,0	2,6	1,1
Elin 7	-7,2	-60	-5,04	7,9	62,8	46,8	3,7	5,5
Klimkówka 27	-5,1	-48	-6,76	0,4	154,9	119	1,2	7,7
Lubatówka 12	1,3	-29	24,02	0,2	b/p	b/p	b/p	b/p
Lubatówka 14	1,2	-32	19,93	0,4	b/p	b/p	b/p	b/p

N- NO_3^- oznacza azot azotanowy rozumiany jako suma azotu występującego we wszystkich formach na V stopniu utlenienia (stężenie dotyczy samego azotu, a nie formy, w której występuje); * badania przeprowadzone przez Ciężkowskiego i Zuberę (1995), ** badania wykonane w ramach niniejszej pracy, b/p – brak pomiarów

N- NO_3^- means nitrate nitrogen which is understood as nitrogen in all forms of the 5th oxidation step (nitrogen concentration only); * studies conducted by Ciężkowski and Zuber (1995), ** studies conducted in this paper, b/p – not measured

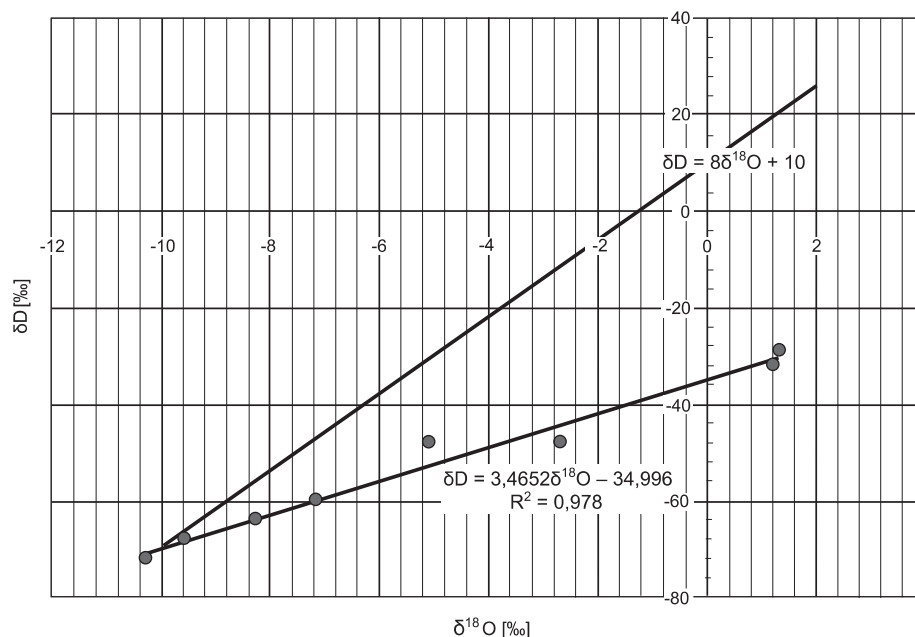


Fig. 5. Zależność składu izotopowego wodoru δD od składu izotopowego tlenu $\delta^{18}O$ w wodach Iwonicza-Zdroju i Lubatówki w porównaniu ze światową linią opadów ($\delta D = 8\delta^{18}O + 10$) (Craig, 1961)

Relationship between isotope composition of hydrogen δD and oxygen $\delta^{18}O$ in the Iwonicza-Zdrój and Lubatówka waters, world precipitation line ($\delta D = 8\delta^{18}O + 10$) is shown as a reference (Craig, 1961)

Najbliżej światowej linii opadów znajdują się wartości $\delta^{18}O$ i δ^2H dla wód płytkich w otworach Karol 2 i Iza 19. Wody te odznaczają się najniższymi wskaźnikami mineralizacji (TDS), charakterystycznymi dla współczesnych wód infiltracyjnych. Wartości $\delta^{18}O$ i δ^2H wskazują, iż w ujęciach Lubatówka 12 i 14 dominuje woda nieinfiltracyjna. Położenie wartości $\delta^{18}O$ i δ^2H poniżej linii wód meteorycznych (wody z ujęć Emma, Elin 7, Zofia 6, Klimkówka 27) dowodzi, iż są to wody infiltracyjne, które w mniejszym lub większym stopniu ulegają mieszanii z wodami reliktowymi (fig. 5).

Według Porowskiego (2006) wody mineralne Iwonicza-Zdroju są mieszaninami reliktowych wód morskich (diagenetycznie zmienionych), infiltracyjnych wód meteorycznych oraz wód dehydratacyjnych związanych z ilastymi warstwami łupkowymi. Obecność trytu w wodach Iwonicza-Zdroju wskazuje natomiast na ich pochodzenie z okresu po 1952 r. lub o domieszcze takich wód. Położenie stosunków stężeń najbardziej konserwatywnych jonów (Cl:Br) niemal na przedłużeniu trajektorii ewaporacji wody morskiej sugeruje pochodzenie analizowanych wód od reliktywnej wody morskiej rozcieńczanej wodami infiltracyjnymi współczesnego cyklu hydrologicznego (Porowski, 2001).

Uzyskane wyniki badań $\delta^{13}C$ węglanów dla wód z ujęć Emma, Karol 2, Iza 19, Zofia 6 i Elin 7 mieszczą się w przedziale charakteryzującym wody infiltracyjne (od -12 do -5 ‰), natomiast w wodach Lubatówki stwierdzono ekstremalnie wzbogacony w ciężki izotop węgla jon wodorowęglanowy: Lubatówka 14 – 19,9‰, Lubatówka 12 – 24,0‰.

W wodach tych w dużym stężeniu występuje metan, który najprawdopodobniej powstał w wyniku fermentacji pograżonej materii organicznej. Podczas tych procesów bakterie rozkładają skomplikowane związki organiczne do prostych – dwutlenku węgla i metanu. Wskutek frakcjonowania izotopowego, CO_2 wzbogaca się w ciężki izotop węgla (^{13}C), natomiast metan powstaje z węgla lżejszego (^{12}C). W innych wodach Karpat fliszowych również zaobserwowano znaczne wzbogacenie węglanów w ciężki izotop węgla – $\delta^{13}C$ dochodzi do 27‰ (Leśniak, 1998). W wodach Rabki, Soli, Poręby i Rymanowa-Zdroju wartości $\delta^{13}C$ zawierają się w przedziale 16,2–28‰ (Lis, Hałas, 1980; Leśniak, 1998). Jest to efekt bakteriynego rozkładu materii organicznej, którego produktami są metan i dwutlenek węgla, formujący jony HCO_3^- w środowisku wodnym.

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań stężenia azotanów dla wód mineralnych Iwonicza-Zdroju. Do oznaczeń składu izotopowego azotu $\delta^{15}N$ i tlenu $\delta^{18}O$ w jonach NO_3^- wybrano wody o najwyższych stężeniach azotanów, pochodzące z trzech źródeł. Analizy stężeń azotanów były wykonane dwukrotnie (14.07.2009 i 11.09.2010). We wszystkich próbkach wód o wysokich stężeniach azotanów zaobserwowano w tym czasie spadek tych stężeń.

Zróźnicowanie izotopowe związków azotu jest najczęściej wynikiem frakcjonowania kinetycznego zachodzącego na skutek procesów wywołanych przez bakterie (Kendall i in., 2007). Znaczący efekt frakcjonowania obserwuje się w sytuacji, gdy do gleby wprowadzane są zanieczyszczenia w postaci różnych związków azotowych (fig. 6).

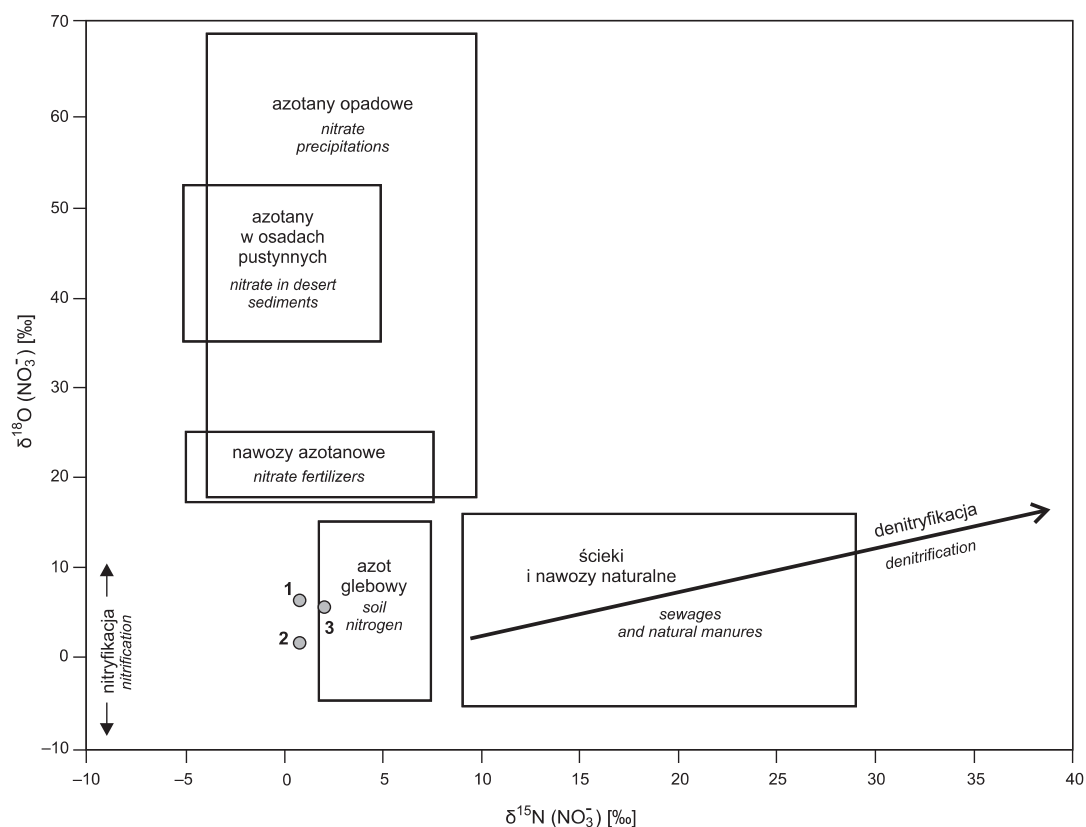


Fig. 6. Skład izotopowy tlenu $\delta^{18}\text{O}$ (NO_3^-) i azotu $\delta^{15}\text{N}$ (NO_3^-) w azotanach wód Iwonicza-Zdroju na tle typowych zakresów zmienności składu izotopowego związków azotu w środowisku

Isotope composition of oxygen $\delta^{18}\text{O}$ (NO_3^-) and nitrogen $\delta^{15}\text{N}$ (NO_3^-) in nitrates of the Iwonicz-Zdrój groundwater compared with typical ranges of isotope composition variability in the environment

Większość przemian związków azotu (głównie procesy nitrifikacji i denitryfikacji) prowadzi do wzbogacenia w ciężki izotop ^{15}N substratów, a zubożenia o ten izotop produktów reakcji. Na przykład, azot azotanów powstających w procesie nitrifikacji jest lżejszy, niż jonów amonowych. W procesie tym jony amonowe są utleniane do azotanów przy udziale bakterii nitrifikacyjnych. Tlen ulegający frakcjonowaniu pochodzi z wody (dwie cząsteczki) i z rozpuszczonego tlenu gazowego O_2 (jedna cząsteczka). $\delta^{18}\text{O}$ azotanów powstających w glebie w wyniku procesów nitrifikacji

wynosi średnio od -10‰ do 10‰ przy uwzględnieniu zakresu wartości $\delta^{18}\text{O}$ dla wód (od -25‰ do 4‰) i powietrza (ok. 23‰) (fig. 6).

Pomiary składu izotopowego azotu i tlenu w rozpuszczonych azotanach posłużyły próbie określenia ich pochodzenia w wodach mineralnych Iwonicza-Zdroju. Na figurze 6 pokazano skład izotopowy azotanów wraz z obszarami typowymi dla poszczególnych źródeł azotu. Otrzymane punkty pomiarowe znajdują się na obszarze składu izotopowego charakterystycznego dla azotu glebowego.

PODSUMOWANIE

Obszar Polski południowo-wschodniej, a zwłaszcza jego południowa część, jest bogaty w wody mineralne i lecznicze wysokiej jakości. Surowce balneologiczne tego regionu, a szczególnie wody mineralne i lecznicze Iwonicza-Zdroju oraz Lubatówki, są wyjątkowo cenne.

Analiza składu chemicznego i izotopowego wód pozwala zaliczyć je do wód mieszanych: infiltracyjnych z ascedującymi zasolonymi wodami dehydratacyjnymi. Badania $\delta^{13}\text{C}$ w rozpuszczonych węglanach potwierdzają tę tezę,

gdyż wskazują wartości zbliżone do wartości w wodach głębinowych, metamorficznych o różnym wieku. Wyjątek stanowią wody Lubatówki, które można zaliczyć do typowych solanek ze złóż naftowych. W tych wodach stwierdzono jony HCO_3^- ekstremalnie wzbogacone w ciężki izotop węgla ^{13}C . Wody te zawierają metan, który w wyniku frakcjonowania izotopowego uzyskał węgiel lżejszy ^{12}C , natomiast dwutlenek węgla wzbogacony został w ciężki izotop węgla ^{13}C . Wody Lubatówki charakteryzują się ponadto naj-

wyższą mineralizacją spośród badanych wód, co wskazuje na to, iż nie są to wody mieszane.

Analizując warunki redukcyjno-utleniające (rH) można przyjąć, iż w złożu antykliny Iwonicza-Zdroju panują warunki słabo utleniające. Podwyższone wartości stężeń azotanów w trzech ujęciach Iwonicza-Zdroju (Klimkówka 27, Zofia 6 i Ellin 7) badanych wód wskazują na zachodzące naturalne procesy utleniania związków azotu do azotanów (nitrifikacji). Wyniki badań izotopowych azotanów z zastosowa-

niem podwójnego markera $\delta^{15}\text{N}$ i $\delta^{18}\text{O}$ w jonach NO_3^- potwierdzają, że w wodach występują mineralne związki azotu pochodzenia organicznego (glebowego?). Na obecnym etapie badań nie jest jednak możliwa ocena stopnia zaawansowania przemian związków azotu (głównie nitrifikacji).

Podziękowanie. Autorzy dziękują dr. Adamowi Porowskiemu za cenne uwagi oraz prof. dr hab. Katarzynie Jarmałowicz-Szulc za wnikliwą recenzję artykułu.

LITERATURA

- ARAVENA R., ROBERTSON W.D., 1998 — Use of multiple isotope tracers to evaluate denitrification in ground water: study of nitrate from a large-flux septic system plume. *Ground Water*, **36**: 975–982.
- CHANG C.C.Y., SILVA S.R., KENDALL C., MICHALSKI G., CASCIOTTI K.L., WANKEL S., 2004 — Preparation and analysis of nitrogen-bearing compounds in water for stable isotope ratio measurement. *W: Handbook of stable isotope analytical techniques*, 1 (red. P.A. Groot). Elsevier, Amsterdam.
- CHMURA W., 2008 — Badania składu izotopowego azotanów w wodach podziemnych i powierzchniowych – aspekty metodyczne i zastosowania [pr. doktor.]. Wyd. Fiz. i Inform. Stos. AGH, Kraków.
- CHMURA W., RÓŻAŃSKI K., KUC T., GORCZYCA Z., 2009 — Comparison of two methods for the determination of nitrogen and oxygen isotope composition of dissolved nitrates. *Nukleonika*, **54**, 1: 17–24.
- CHOWANIEC J., WITEK K., PRAŻAK J., 2002 — Objasnienia do Mapy hydrogeologicznej Polski w skali 1:50 000, ark. Rymonów. Centr. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol., Warszawa [dokument elektroniczny].
- 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.
- CIEŻKOWSKI W., ZUBER A., 1995 — Stabilne izotopy tlenu i wodoru w zwykłych wodach podziemnych centralnej części Karpat Polskich. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, 7, 2. Wyd. Profil, Kraków.
- CRAIG H., 1961 — Isotope variations in meteoric waters. *Science*, **133**: 1702–1703.
- 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 (wyd. 2). Wyd. Przeds. Państw. Uzdrowiska Iwonicz, Iwonicz-Zdrój.
- FRITZ P., FONTES J.C. (red.), 1980 — Handbook of environmental isotope chemistry: Terrestrial environment, 1. Elsevier, Nowy Jork.
- KENDALL C., 1998 — Tracing nitrogen sources and cycling in catchments. *W: Isotope tracers in catchment hydrology* (red. C. Kendall, J.J. McDonnell). Elsevier, Amsterdam.
- KENDALL C., ELLIOTT E.M., WANKEL S.D., 2007 — Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. *W: Stable isotopes in ecology and environmental science* (red. R. Michener, K. Lajtha). Blackwell Sc. Publ., Oxford.
- LEŚNIAK P.M., 1998 — Origin of carbon dioxide and evolution of CO_2 -rich waters in the West Carpathians, Poland. *Acta Geol. Pol.*, **48**, 3: 343–366.
- LEŚNIAK P.M., 2006 — Frakcjonowanie trwałych izotopów azotu w obiegu naturalnym – implikacje dla zanieczyszczeń wód podziemnych. *Prz. Geol.*, **54**, 7.
- LIS J., HAŁAS S., 1980 — Preliminary results of stable carbon isotope studies in Sudetic and Carpathian mineral waters. *ZfM-Mitteilungen*, **29**: 69–82.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D., 2007 — Hydrogeochemia. Strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- McCREA J.M., 1950 — On the isotope chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of Chemical Physics*, **18**, 6: 849–857.
- OSZCZYPKO N., ZUBER A., 2002 — Geological and isotopic evidence of diagenetic waters in the Polish flysch Carpathians. *Geol. Carpath.*, **53**: 257–268.
- POPRAWA D., NEMCOK J. (red.), 1989 — Geological atlas of the Western Outer Carpathians and their foreland. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- POROWSKI A., 2001 — Chemical composition and origin of ionic ratios in the Iwonicz anticline mineralized groundwaters (Polish Outer Carpathians). *Ann. Soc. Geol. Pol.*, **71**: 125–134.
- POROWSKI A., 2006 — Origin of mineralized waters in the Central Carpathian Synclinorium, SE Poland. *Stud. Geol. Pol.*, **125**: 5–67.
- SILVA S.R., KENDALL C., WILKISON H., ZIEGLER A.C., CHANG C.C.Y., AVANZINO R.J., 2000 — A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. *Journal of Hydrology*, **228**: 22–36.
- SKARBK K., KWOLEK S., 1995 — Dokumentacja geologiczna złoża ropy naftowej antykliny Iwonicza Zdroju (Iwonicz Zdrój, Zboiska, Draganowa). *W: Budowa geologiczna Iwonicza Zdroju i okolic* (red. J. Kamiński, W. Mackoś). Wyd. Iwonicz-Zdrój.
- WDOWIARZ S., 1985 — Niektóre zagadnienia budowy geologicznej oraz ropo- i gazonośności centralnego synklinorium Karpat w Polsce. *Biul. Inst. Geol.*, **350**: 5–52.
- WIOŚ Rzeszów (Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, Rzeszów), 2002 — Dokumentacja hydrogeologiczna wód leczniczych Iwonicza-Zdroju. *W: Stan środowiska w województwie podkarpackim w 2001 r. Bibl. Monitor. Środ.*, Rzeszów.