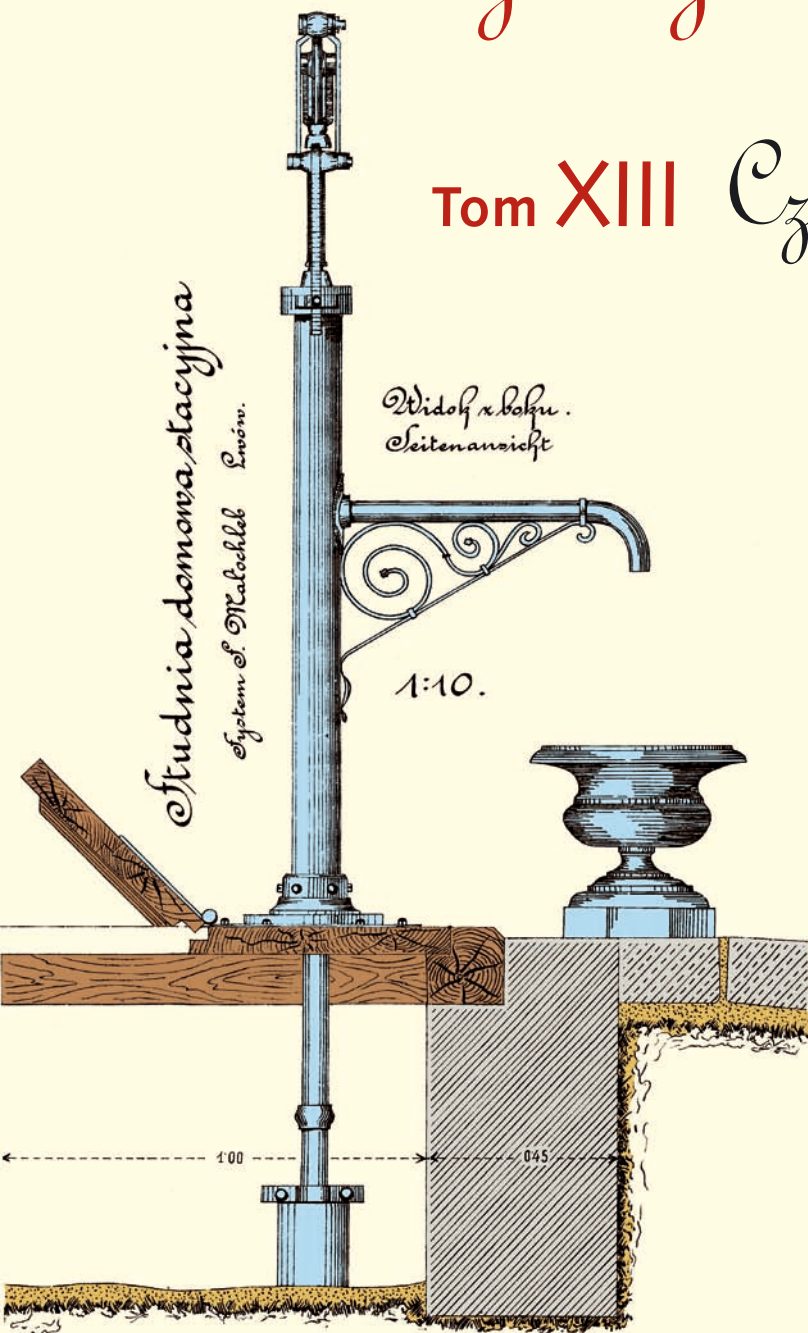


Współczesne problemy hydrogeologii

Tom XIII Część 2.



Copyright © Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków 2007



Wydanie publikacji zostało sfinansowane przez
Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

Recenzenci:

Jadwiga Szczepańska
Wojciech Ciężkowski
Józef Górski
Andrzej Kowalczyk
Ewa Krogulec
Grzegorz Malina
Jerzy Małecki
Marek Marciniak
Jacek Motyka
Marek Nawalany
Jan Przybyłek
Andrzej Rózkowski
Andrzej Sadurski
Andrzej Szczepański
Stanisław Staško
Stanisław Witczak
Andrzej Zuber

Redakcja: Andrzej Szczepański, Ewa Kmiecik, Anna Żurek

Teksty artykułów w częściach 2. i 3. zostały wydrukowane z wersji elektronicznej dostarczonej przez Autorów, metodą bezpośredniej reprodukcji (*camera ready*)

Projekt okładki i stron tytułowych: Andrzej Tomaszewski

Na okładce: fragment projektu studni miejskiej we Lwowie z 1906 roku
— ze zbiorów prof. **Antoniego S. Kleczkowskiego** (1922–2006)

Korekta: Zespół

Skład komputerowy systemem $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$: pre $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ t, www.pretext.com.pl

Druk: ROMA-POL, www.romapol.pl

ISBN-13 978-83-88927-16-4

Natália Bacová, Juraj Michalko

Vertikálna hydrogeochemická zonálnosť a izotopové zloženie minerálnych vôd flyšového pásma Karpát

Vertical Hydrogeochemical Zoning and Isotopic Composition of Mineral Water from the Carpathian Flysch Area

Słowa kluczowe

minerálna voda, flyšové pásmo, makrochemické zloženie vody, vertikálna hydrogeochemická zonálnosť, izotopové zloženie vody

Key words

mineral water, flysch area, macrocomposition of water, vertical hydrogeochemical zoning, isotopic composition of water

Abstract

Article deals with the relation of macrocomposition of mineral water with the hydrogeochemical zoning in the flysch area of the Western Carpathians and its reflection in occurrences of mineral water in Eastern Slovakia. The most important information is given by the data about total amount of soluble elements in water and about the contents of individual components, determining the type of chemical composition of water. Groundwater with TDS 10–50 g · l⁻¹ occurring in the area of the Magura nappe has a lower content of chlorides (Fig. 2) than water with similar mineralisation from the outer part of the Carpathian flysch belt. Furthermore, this water has highest content of heavy isotopes proving its good isolation from the “living” circulation. It is very well depicted in Figs. 3, 4.

Úvod

Vo flyšovom pásme Karpát je známe množstvo lokalít a zdrojov minerálnych vôd s rozmanitým chemickým aj izotopovým zložením. Napriek tejto rozmanitosti zloženia sa v celom spomínanom priestore prejavujú určité významné regionálne zákonitosti formovania a genézy vôd a hydrogeochemická zonálnosť.

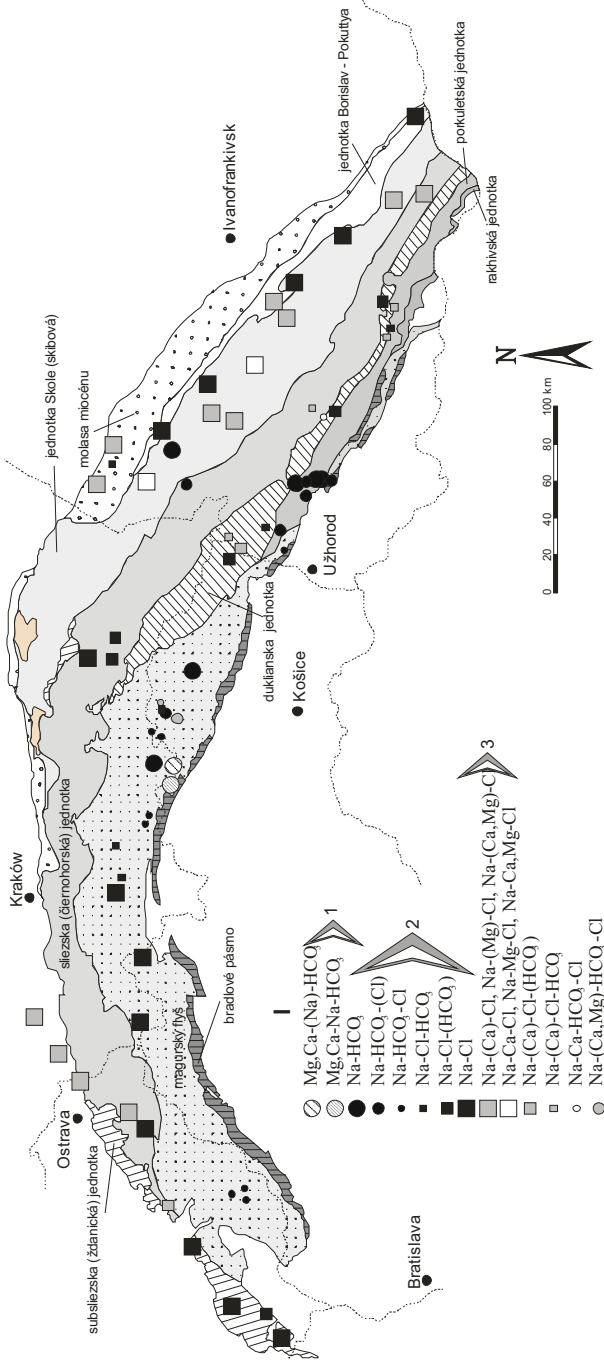
Minerálne vody flyšového pásma boli a sú predmetom záujmu mnohých špecialistov – hydrogeológov. V článku využívame predovšetkým výsledky prác Franka et al. (1975), Dowgiałła et al. (1969), Dowgiałła, 1974, Franka a Kolářovej (1983, 1985), Zakoviča et al. (1988 a 2003), Kolodija a Kojnova (1984), Kolodija (1999), Gucala et al. (1982), Krahulca et al. (1977, 1978), Květa a Kačuru (1978, 1979), Oszczytko a Zuberu (2002), Pacindovej et al. (1997), Bačovej a Bača (1998), Porowského (2006).

Makrochemické zloženie a vertikálna hydrogeochemická zonálnosť minerálnych vôd flyšového pásma a karpatskej predhľbne

Flyšové pásmo Karpát pozostáva z niekoľkých tektonických jednotiek - príkrovov, navzájom na seba nasunutých (magurský, dukliansky, sliezsky, podsliezsky, jednotka Skole). Tieto jednotky sú budované flyšovými horninami – pieskocovo-ílovcovými súvrstviami (veku od vrchnej jury po spodný miocén). V študovanom priestore od Moravy na západe cez Slovensko a Poľsko až po Ukrajinu na východe sú známe lokality minerálnych vôd s celkovou mineralizáciou rádovo od jednotiek až po stovky gramov v litri (Ukrajina). Chemické zloženie vôd je vyjadrené na obr. 1. Krúžkami s najväčším priemerom sú znázornené vody s obsahom hydrogénuhličitanov nad 90 (cz)%, najväčšími štvorčekmi vody s obsahom chloridov nad 90 (cz)%. Z obrázku je vidieť, že v smere od vonkajšieho okraja karpatského oblúka (priestor predhľbne) k bradlovému pásmu klesá zastúpenie chloridov v aniónovom zložení minerálnych vôd. Najvyšší obsah chloridov v minerálnych vodách flyšového pásma Karpát majú vody z územia Ukrajiny.

Kirjuchin et al. (1993) definuje hydrogeochemickú zonálnosť ako zákonité zmeny chemického zloženia a mineralizácie podzemných vôd vo vertikálnom i horizontálnom smere. Ruskí autori vyčleňujú vo vertikálnom smere obyčajne tri základné hydrogeochemické zóny podzemných vôd: zónu sladkých (obyčajných) podzemných vôd, zónu slaných vôd a zónu soľaniek. Vertikálna hydrogeochemická zonálnosť sa prejavuje veľmi rôznorodo v závislosti od geografických, klimatických a štruktúrno-geologických pomerov. V priestore magurského príkrovu je zóna slaných vôd a soľaniek podstatne hlbšie, ako v príkrovoch pri vonkajšom okraji karpatského oblúka. Silno mializované vody tu pravdepodobne prenikajú k povrchu predovšetkým po hlboko založených zlomoch (Cigeľka, Wysowa) alebo bola ich prítomnosť overená hlbokými vrtmi (Zboj, Zborov). Prejav vertikálnej hydrogeochemickej zonálnosti vo flyšovom pásme Karpát (územie Moravy, Poľska a Slovenska) ukázkovo ilustrujú obrázky 2a, b.

Na obrázku 2a je dokumentovaný všeobecný trend rastu obsahu chloridov s rastom obsahu sodíka. Súčasne je na ňom veľmi zreteľne vidieť zákonitosti zmeny chemického zloženia

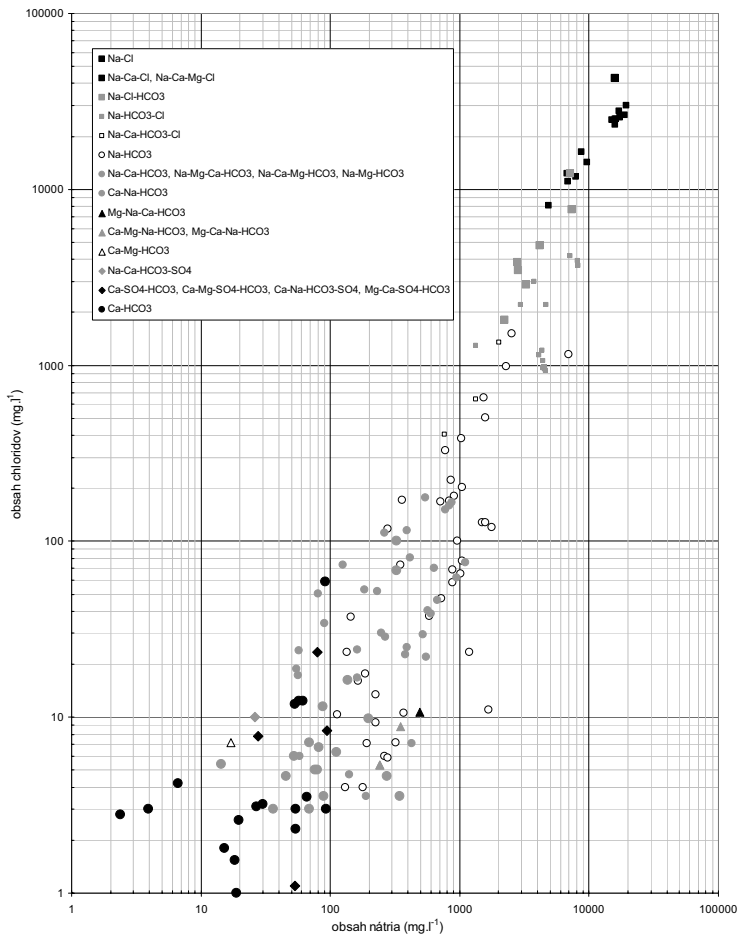


Obrázok 1. Makrochemické zloženie minerálnych vôd flyšového pásma v priestore Morava – Slovensko – Poľsko - Ukrajina na podklade štruktúrnej schémy územia (z podkladov – a) hydrogeochemia – citované v úvode; b) štruktúrna schéma – Oszczyppo, 2004; zostavila Bačová, 2006).

Vysvetlivky: 1 – Typ chemického zloženia minerálnych vôd: 1 – obsah HCO₃⁻ nad 90 (cz)%, 2 – obsah Na⁺ nad 90 (cz)% íba Krynica – 87 (cz)%, 3 – obsah Cl⁻ nad 90 (cz)%

Figure 1. Macrocomposition of mineral water from the flysch belt in the territory Moravia - Slovakia - Poland - Ukraine in structural scheme of the territory (taken after: a) hydrogeochemistry - as in introduction to article, b) structural scheme - Oszczyppo, 2004; compiled by Bačová, 2006).

Explanation: 1 – Type of chemical composition of mineral water: 1 – content HCO₃⁻ above 90 (cz)%, 2 – content Na⁺ above 90 (cz)% /only Krynica – 87 (cz)%, 3 – content Cl⁻ above 90 (cz)%

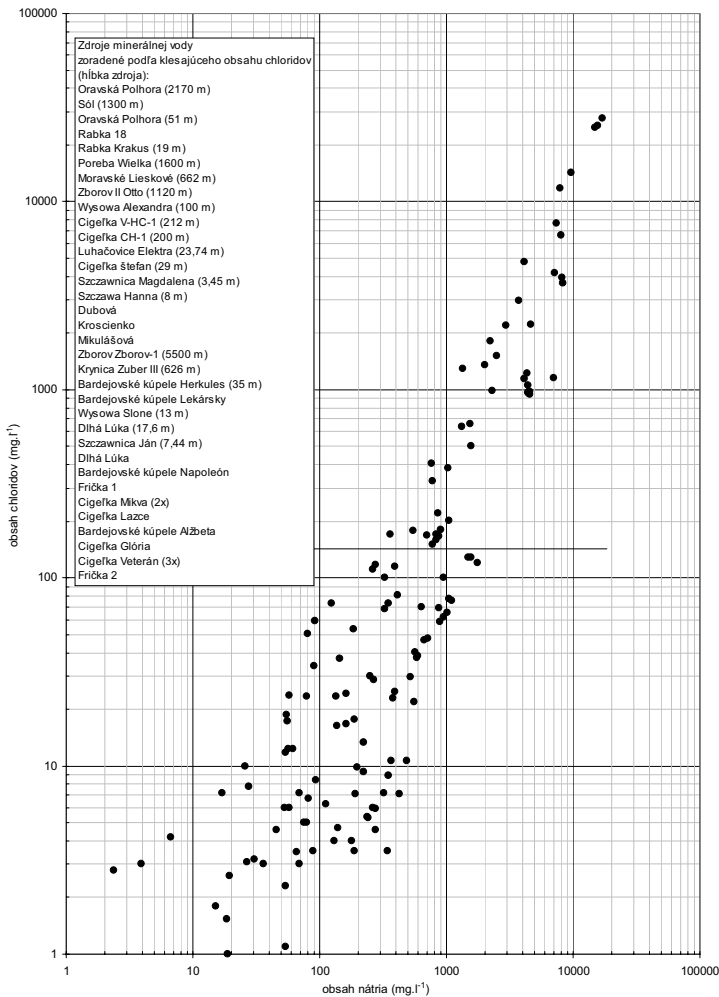


Obrázok 2a. Vzťah medzi obsahom natria a obsahom chloridov v minerálnych vodách flyšového pásma (územie Moravy, Slovenska, Poľska) – typ vody
Figure 2a. Relation between sodium contents and chloride contents in mineral water of the flysch area (territory of Moravia, Slovakia and Poland) – water type

vôd s rastom mineralizácie – od hydrogénuhličitanových k chloridovým. V minerálnych vodách magurského príkrovu a duklianskeho príkrovu je obsah chloridov nižší ako vo vodách hlbšie uložených kolektorov, teda sliezskeho príkrovu, či horninového prostredia karpatskej predhlbne.

Existencia hydrochlorosféry v hlbších častiach podzemnej hydrosféry je výrazným prejavom vertikálnej hydrogeochemickej zonálnosti v globálnej mierke (Jetel in Hanzel et al., 1998). Na obrázku 2b je zobrazený vzťah medzi obsahom natria a chloridov v

minerálnych vodách magurského príkrovu flyšového pásma územia Moravy, Poľska a Slovenska. Vypísané sú zdroje minerálnej vody s vyššími hodnotami obsahu chloridov zastúpené bodmi v hornej časti grafu – nad vodorovnou čiarou. Je vidieť, že obsah chloridov v minerálnych vodách rastie so stúpajúcou hĺbkou ich zachytenia. Výnimkou sú prirodzené vývery a plytšie vrty na zlomových systémoch. Vyšší obsah chloridov v minerálnej vode svedčí pravdepodobne tiež o podiele vody hlbšieho obehu na ich výslednom chemickom zložení.



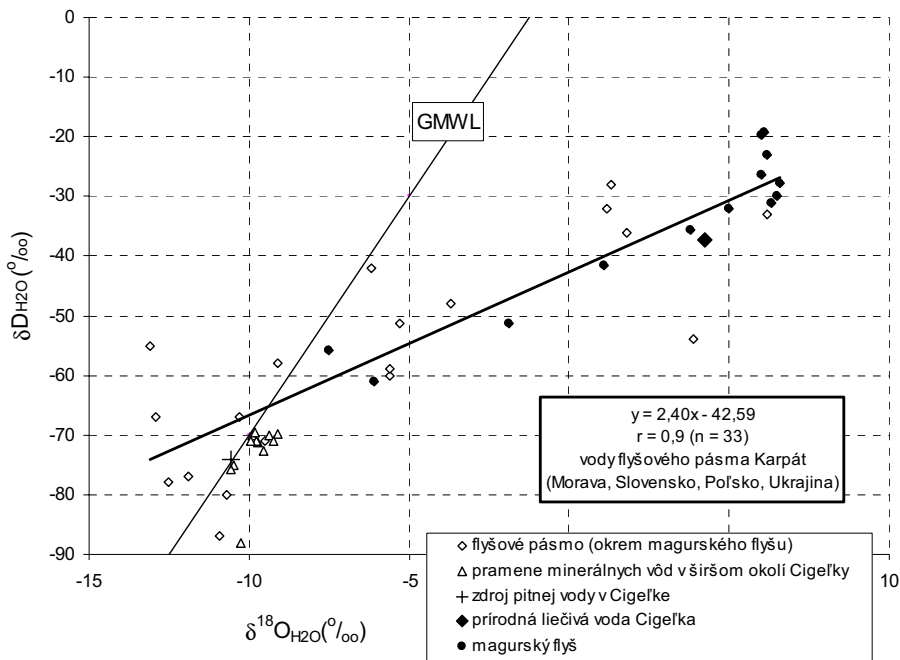
Obrázok 2b. Vzťah medzi obsahom nátría a obsahom hydrogénuhličitanov v minerálnych vodách priestoru magurského príkrovu (územie Moravy, Slovenska, Poľska)

Figure 2b. Relation between sodium contents and hydrogencarbonates contents in mineral water of the Magura nappe area (territory of Moravia, Slovakia and Poland)

Vertikálna hydrogeochemická zonálnosť, ktorej prejavom je rast mineralizácie a obsahu chloridov so stúpajúcou hĺbkou, sa veľmi zreteľne prejavuje v sedimentárnych bazénoch. Pre priestor ukrajinských Karpát je charakteristická rýchla zámena obyčajných podzemných vôd slanými a soľankami. Na kontakte skibovej zóny (jednotka Skole) s vnútornou zónou karpatskej predhlbne, kde sú rozšírené halogénne fácie neogénu, sa soľanky vyskytujú v hĺbkach 300 – 500 m. Kolodij (1999) konštatuje, že silné soľanky Cl-Mg-Ca typu (Cl-Ca typu podľa Sulina) s mineralizáciou nad 300 g.l⁻¹ existujú nielen vo vnútornej zóne karpatskej predhlbne, ale aj v príkrovovej zóne vo väčších hĺbkach.

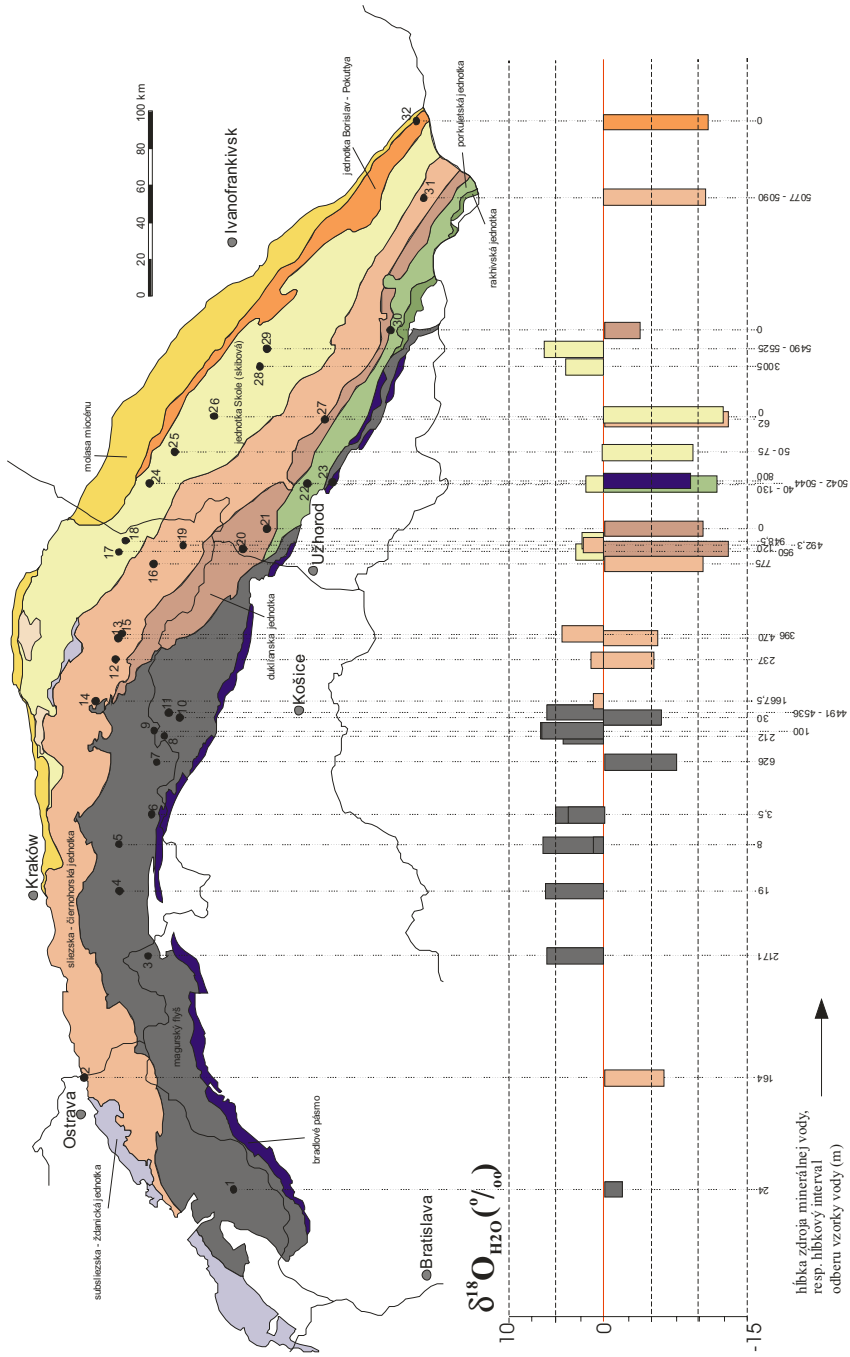
Izotopové zloženie minerálnych vôd

Pri zostavení obrázkov 3 a 4 sme použili štruktúrnu schému flyšového pásma z publikácie Oszczytko, 2004 a údaje o izotopovom zložení vôd z prác: Dowgiallo, 1974; Kolodij a Kojnov, 1984; Michalko et al., 1991; Michalko in Pacindová et al., 1997; Oszczytko a Zuber, 2002; Porowski, 2006.



Obrázok 3. Izotopové zloženie minerálnych vôd flyšového pásma Karpát

Figure 3. Isotopic composition of mineral water from the flysch area of Western Carpathians



Obrázok 4. Izotopy kyslíka v minerálnych vodách flyšového pásma Karpát (Morava, Slovensko, Poľsko a Ukrajina)
Figure 4. Oxygen isotopes in mineral water of flysch belt of Western Carpathians (Moravia, Slovakia, Poland and Ukraine)

Z doposiaľ publikovaných údajov o izotopovom zložení kyslíka ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) a vodíka ($\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$) minerálnych vôd flyšového pásma Karpát z územia Moravy, Poľska, Slovenska a Ukrajiny je zrejmé, že izotopovo najťažšie vody pochádzajú z priestoru magurského flyšu (obr. 3 a 4). To nám umožňuje vysloviť predpoklad, že vody s hodnotami $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 4\text{‰}$ až 6‰ sú veľmi dobre izolované od súčasných meteorických vôd mocným horninovým komplexom príkrovov magurského flyšu. Ich pôvod však nemusí byť spätý s horninovým prostredím magurského flyšu. Podložné jednotky sa už nevyznačujú takou veľkou hrúbkou, a vody zo známych zdrojov v priestore ich vystupovania na povrch nie sú už tak dobre izolované od infiltračných vôd, čo sa pravdepodobne aj premieta na izotopovom zložení.

Podobné hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ a $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ ako majú vody vystupujúce na povrch v priestore magurského flyšu boli zistené na území Ukrajiny - jednotka Skole na obrázku 4 (Kolodij a Kojnov, 1984) vo vrtoch v hĺbkach viac ako 4 km.

Chemické a aj izotopové zloženie ostatných vôd je v rôznej miere ovplyvňované súčasnými meteorickými vodami. Dokumentuje to aj obrázok 3, - regresná priamka reprezentuje zmiešavaciu priamku medzi podzemnou vodou pochádzajúcou zo (súčasných) zrážok a podzemnou vodou hlbokého pôvodu.

Záver

Vo flyšovom pásme Karpát sa v zložení podzemnej vody významne prejavuje vertikálna hydrogeochemická zonálnosť. Silno mineralizované vody až soľanky priestoru magurského príkrovu majú nižší obsah chloridov (obr. 2a, b) a vyskytujú sa v oveľa väčšej hĺbke, ako vody s podobnou mineralizáciou v priestore vonkajšieho okraja flyšového pásma. Okrem toho sú v rámci celého skúmaného priestoru flyšového pásma Karpát izotopovo najťažšie, čo svedčí o ich dobrej izolovanosti od „živého“ obehu (obr. 3, 4).

Literatúra

- Bacová, N., Bačo, P., 1998: *Minerálne vody Cigelky a ich postavenie vo flyšovom pásme Západných Karpát*. Mineralia slov., 6, 453–468.
- Bacová, N.: *Vertikálna hydrogeochemická zonálnosť vo flyšovom pásme Karpát a jej odraz vo výskytoch minerálnych vôd východného Slovenska*. [in:] Rubin, H., Kowalczyk, A., 2006: Zborník príspevkov na X. medzinárodnej vedeckej konferencii – HYDROGEOCHEMIA '06 (Sosnowiec, 23. – 24. jún 2006) – na CD nosiči, ISBN 83-87431-76-1.
- Dowgiallo, J., 1976: *Problems of the Origin of Cl-HCO₃-Na Mineral Waters of the Polish Flysch Carpathians*. [in:] Čadek, J., Pačes, T., 1976: Proceedings international symposium on water-rock interaction. ÚÚG Praha, 464 s.
- Dowgiallo J., Karski, A., Potocki, J., 1969: *Geologia surowców balneologicznych*. Wydanie I., Warszawa, Wydawnictwa geologiczne, 296 s.
- Franko, O., Gazda, S., Michalíček, M., 1975: *Tvorba a klasifikácia minerálnych vôd Západných Karpát*. GÚDŠ Bratislava, 232 s.

- Franko, O., Kolářová, M., 1983: *Mapa minerálnych vôd ČSSR 1 : 500 000*. GÚDŠ Bratislava – ÚÚG Praha.
- Franko, O., Michalčíček, M., 1975: *Štúdiá o jódobrómových vodách*. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava.
- Gucalo, L. K., Krajnov, S. R., Kojnov, I. M., Jarynyč, O. A., 1982: *Genezis i formirovanie karbonatnoj systemy mineralnych vod Sovetskich Karpat (po izotopnomu sostavu)*. Geochimija, 10, 1481–1497.
- Hanzel, V., Bodiš, D., Böhm, V., Bujalka, P., Fides, J., Frank, O., Hyánková, K., Jetel, J., 1998: *Geologický slovník. Hydrogeológia*. Bratislava, Vydavateľstvo Dionýza Štúra, 301 s.
- Kirjuchin, V. A., Korotkov, A. I., Švarcev, S. L., 1993: *Gidrogeochimija*. Moskva, Nedra, 383 s, ISBN 5-247-01057-4.
- Kolodij, V. V., Kojnov, I. M., 1984: *Izotopnyj sostav vodoroda i kisljeroda podzemnych vod karpatskogo regiona i voprosy ich proischoždenia*. Geochimija, 5, 721–733.
- Kolodiy, V. V., 1999: *Origin of strong brines in the deposits of the Carpathians*. Biuletyn Państwowego Instytutu geologicznego, 387, 38–39.
- Krahulec, P., Rebroy, A., Uhliarik, J., Zeman, J., 1977: *Minerálne vody Slovenska*. Balneografia a krenografia. 1. Martin, Osveta, 456 s.
- Krahulec, P., Rebroy, A., Uhliarik, J., Zeman, J., 1978: *Minerálne vody Slovenska*. Krenografia. 2. Martin, Osveta, 1040 s.
- Michalko, J., Bodiš, D., Fendek, M., 1991: *Izotopové, hydrogeochemické a hydrogeologické zhodnotenie vrtu Zborov-1*. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava.
- Oszczypko, N., Zuber, A., 2002: *Geological and isotopic evidence of diagenetic waters in the Polish flysh Carpathians*. Geologica Carpatica, 53, 4, 257–268.
- Oszczypko, N., 2004: *The structural position and tectonosedimentary evolution of the Polish Outer Carpathians*. Przegląd Geologiczny, 8/2, 780–791.
- Pacindová, N., Bačo, P., Jetel, J., Michalko, J., Komoň, J., Krotký, A., Staňa, Š., Samuel, O., Žecová, K., Prokop, M., 1997: *Ochranné pásma minerálnej vody Cigellka*. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 150 s.
- Porowski, A., 2006: *Origin of mineralized waters in the Central Carpathian Synclinorium, SE Poland*. Pp. 5–67. [in:] Dowgiallo, J. (ed.), 2006: Hydrogeology and Hydrogeochemistry. Part I. Studia Geologica Polonica, vol. 125, Kraków.
- Zakovič, M., Bodiš, D., Fendek, M., Gabauer, G., Bálint, J., 1988: *Geologický výskum jódobrómových vôd vo vybraných oblastiach SSR*. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 68 s.
- Zakovič, M., Petercová, A., Halečka, J., Blišťan, P., Spišák, Z., Varga, M., 2003: *Podklady pre návrh ochranných pásiem prírodného liečivého zdroja MS-1 s názvom Johanus v Sulíne, doplnkový HGP*. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava.