

Bohdan NIELUBOWICZ

Charakterystyka chemizmu wód piętra trzeciorzędowego w rejonie złoża siarki Grzybów—Solec Stary

WSTĘP

Prezentowane opracowanie jest próbą powiązania szeregu badań hydrogeologicznych i hydrochemicznych, wykonanych w latach 1954—1972 w rejonie złoża siarki rodzimej Grzybów — Solec Stary.

Autor podejmuje próbę charakterystyki hydrochemizmu piętra trzeciorzędowego przed rozpoczęciem eksploatacji wiertniczej złoża. Rozpoznanie stanu wyjściowego procesów hydrodynamicznych i hydrochemicznych z okresu przedeksploatacyjnego ma duże znaczenie praktyczne dla śledzenia zmian w złożu, wywołanych tłoczeniem wielkich ilości gorących wód technologicznych. Naświetlenie naturalnych procesów chemicznych zachodzących w złożu umożliwi lepsze zrozumienie szeregu zmian sekrecyjnych wywołanych krążeniem wód zmineralizowanych.

DYNAMIKA PRZEPLYWU WÓD TRZECIORZĘDOWYCH W REJONIE ZŁOŻA

Skład chemiczny wód piętra trzeciorzędowego jest zależny zarówno od warunków hydrodynamicznych przepływu, jak i od składu chemicznego skał wodonośnych. W związku z powyższym, dla wyjaśnienia chemizmu współczesnych wód piętra trzeciorzędowego, nieodzowne jest poznanie dynamiki przepływów wód w rejonie złoża.

Do badań przepływu (A. Kunstman, J. Sękiewicz, K. Urbańczyk, 1972) zastosowano siatkowy analizator pola typu oporowo-pojemnościowego, znajdujący się w posiadaniu Zakładu Doświadczalnego „Hydrokop” w Krakowie. Urządzenie to jest analizatorem dwuwymiarowym, na którym modeluje się równanie filtracji, scałkowane po miąższości warstwy wodonośnej.

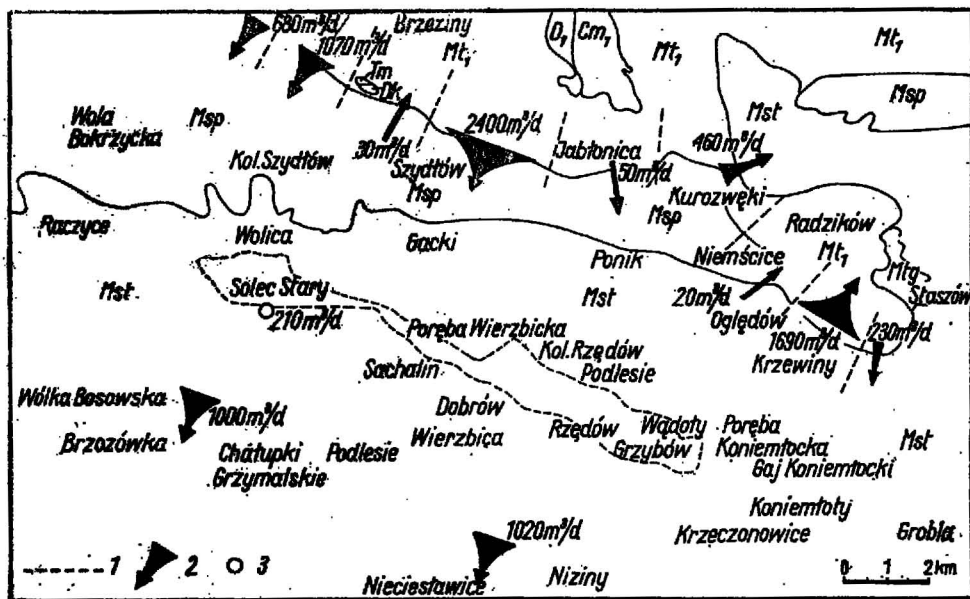


Fig. 1. Wycinek mapy geologicznej okolic Szydłowa — Staszowa bez utworów czwartorzędowych (wg S. Pawłowskiego, 1967) z naniesieniem wyników pomiarów analogowych przepływów wód piętra trzeciorzędowego dla okresu przed uruchomieniem wiertniczej eksploatacji siarki złoża grzybowiskiego

Section of the geological map of the Szydłów — Staszów area without the Quaternary (after S. Pawłowski, 1967) with analog data on Tertiary waters flow prior to solution recovery of sulphur in the Grzybów deposit

Msp — piaski, żwiry i wapienie sarmatu detrytycznego; Mst — ilowce i mułowce sarmatu ilastego; Mtg — gipsy i wapienie tortoniu górnego; Mt₁ — wapienie litotamniowe tortoniu dolnego; Tm — wapienie skaliste i margle wapienia muszlowego; Dk — wapienie i dolomity ełfu i żywetu; D₁ — piaskowce i kwarcyty z ilami wieku gedyniano-emskiego; Cm₁ — łupki, piaskowce, szarogłazy kambru dolnego; 1 — kontury złoża siarki; 2 — kierunki i wielkości przepływu w poziomie podłożowym (podstawy strzałek są proporcjonalne do wielkości przepływów); 3 — miejsce samowypływu wód trzeciorzędowych w rejonie Solca Starego

Msp — sands, gravels and limestones of the detrital Sarmatian; Mst — claystones and siltstones of the clay Sarmatian; Mtg — Upper Tortonian gypsums and limestones; Mt₁ — Lower Tortonian Lithothamnion limestones; Tm — Muschelkalk rocky limestones and marls; Dk — Eifelian and Givetian limestones and dolomites; D₁ — Gedinianian-Emsian sandstones and quartzites with clays; Cm₁ — Lower Cambrian shales, sandstones and greywackes; 1 — sulphur deposit outline; 2 — directions and volume of flow in strata underlying the deposit (base of the arrows is proportional to the volume of flows); 3 — seepage of Tertiary waters in the Solec Stary area

Ze względu na duży rozmiar siatki (6500 węzłów) możliwe było dość dokładne zamodelowanie warunków wodnych rejonu złoża, jak i obszarów otaczających. Pozwoliło to na kompleksowe analizowanie większości zależności hydraulicznych, zachodzących w poziomach wodonośnych.

Dane wyjściowe dla odwzorowania rozplywu wód sprzed okresu eksploatacji metodą otworową oparto na wynikach wierzeń, pomiarach hydrogeologicznych w otworach, kartowaniu hydrogeologicznym oraz stale korygowanych danych z okresowego „tarowania” modelu. Poprawność odwzorowania pierwotnego reżimu wód piętra trzeciorzędowego

uzależniona była w dużym stopniu od dokładności rozeznania hydrogeologicznego. Najlepiej poznane są warunki wodne serii złożowej w strefach objętych wpływem eksploatacji. Znacznie słabiej rozpoznane są stoki wodne w poziomach podłożowych. Odnosi się to w pierwszym rzędzie do stref zasilania i wglębnego rozplywu wód w wapieniach litotamniowych. Nie wyjaśniony jest kontakt tego poziomu z ewentualnymi kolektorami w podłożu mezozoicznym. Nie wystarczająca jest również znajomość warunków wodnych w strefach gipsowych, okalających złożo od północy i południa.

Głównym kolektorem wodonośnym piętra trzeciorzędowego są dolnotortońskie wapienie litotamniowe. Zasilanie tego piętra odbywa się na dużym obszarze występowania wychodni tych wapieni, na północ od złoża. Przepuszczalnie zasilanie to odbywa się również na pewnych obszarach przy współdziałaniu detrytycznej facji sarmatu. Brak jest natomiast bliższych danych o roli warstw podlitotamniowych w zasilaniu piętra trzeciorzędowego. Przepuszczalnie w kierunku północnym następuje stopniowy zanik tych utworów, kosztem rozwoju wapieni organogenicznych. Warstwy podlitotamniowe występują bowiem jedynie na zboczach wypiętrzeń podłoża, zanikając stopniowo w kierunku wzniosu.

Wapienie litotamniowe oddzielone są od poziomu złożowo-gipsowego mułowcami warstw baranowskich, miejscami zanikającymi lub przechodzącymi fałdnie w piaski i żyłone piaskowce.

Przy konstruowaniu modelu przewodności złoża i warstw podłożowych przyjęto nieprzepuszczalność tych mułowców. Kontakty hydrauliczne węglanowej serii złożowej z wapieniami litotamniowymi ograniczono na modelu do obszarów zaniku mułowców lub do rejonu przejść facji mułowcowej w piaszczystą. Model oporowy serii litotamniowej opracowano na podstawie uprzednio wykonanej mapy przewodności. Na analogu zamodelowano obszar o powierzchni około 250 km². Ogólnie sprowadza się on do rejonu ograniczonego miejscowościami: Brzeziny—Szydłów—Jabłonica—Kurozwęki—Staszów—Rytwiany—Grobla — Pacanówka—Nieciesławice—Chałupki Grzymalskie—Brzozówka—Wólka Bosowska—Wola Bokrzycka—Raczyce.

Według badań analogowych w rejonie wychodni wpływa do warstw wodonośnych trzeciorzędu 4430 m³ wody na dobę. W rozbięciu na poszczególne strefy zasilania ilości wód przedstawiają się następująco:

Rejon	m ³ /dobę
Brzeziny—Podlesie	680
Brzeziny	1 070
Szydłów—Jabłonica	2 400
Jabłonica	50
Staszów—wschód	230

Połowa z tych wód (49,6%), w ilości 2200 m³/dobę, wypływa z niżej położonych stref wychodni, gdzie drenowana jest wodami rzeki Czarnej. Odnosi się to głównie do rejonu wychodni wapieni litotamniowych na odcinku Kurozwęki — Staszów. Tak więc jedynie połowa wód wpływających do utworów trzeciorzędowych spływa po upadzie w kierunku południowym i uczestniczy w wymianie wód w rejonie złoża.

Z uwagi na występowanie w stropie serii złożowej nieprzepuszczal-

nych utworów ilasto-marglistych, piętro trzeciorzędowe na południe od rejonu wychodni przyjmuje charakter subartezyjski lub artezyjski.

Analiza rozkładu represji w poziomie ciśnieniowym złoża oraz wyniki badań analogowych wskazują niedwuznacznie na zasilanie złoża zarówno przez gipsy okalające od północy, jak i przez dopływ wód z wapieni litotamniowych przez „okna” w warstwach baranowskich. Skomplikowana budowa tektoniczna strefy przywychodniowej, potwierdzona wierceniami z 1973 r., umożliwia spływ wód gipsami, leżącymi między wychodniami a złożem oraz stanowi przypuszczalnie przyczynę istnienia bezpośrednich kontaktów hydraulicznych z osadami detrytycznego sarmatu, gipsami i wapieniami litotamniowymi w tym obszarze.

W części wschodniej — od Poręby Wierzbickiej po Koniemłoty — wpływa do poziomu złożowego 235 m³ wody na dobę, z czego 35 m³/dobę (ok. 15⁰/o) dopływa z wapieni litotamniowych, a 200 m³/dobę (85⁰/o) z północnej strefy gipsów okalających. Odmienne natomiast przedstawia się sprawa dopływów w zachodniej części złoża, pomiędzy Solcem Starym a Porębą Wierzbicką. Tu całość wód (310 m³/dobę) dopływa do złoża z wapieni litotamniowych. Ogółem w warunkach naturalnych, niezaburzonych wpływem eksploatacji, wpływało do złoża 545 m³/dobę, co stanowi około 12,5⁰/o wód przenikających do wychodni trzeciorzędowych i 24,4⁰/o wód spływających tymi utworami w kierunku południowym.

Wody przenikające przez gipsy okalające we wschodniej części złoża, jak i wody dopływające poprzez „okna” z wapieni litotamniowych spływały złożem w kierunku południowo-wschodnim i południowym. Wody te odpływały przypuszczalnie do utworów podłożowych w rejonie zaniku gipsów okalających złożę od strony południowej. Jedno z tego rodzaju „okien” znajduje się w rejonie na wschód od wsi Dobrów, dwa dalsze na południowy zachód od Rzędowa i Wierzbic oraz jedno na południe od Poręby Koniemłockiej. Największy odpływ miał miejsce ze strefy położonej na południowy wschód od Rzędowa, gdzie przenikało do warstw podłożowych 170 m³ wody na dobę.

Nieco odmiennie kształtował się rozptyw wód w rejonie zachodnim złoża. Na obszarze Solca Starego, Woli Żyznej i Poręby Wierzbickiej wyznaczono sześć „okien” bezpośrednich kontaktów wód podłożowych ze złożowymi. W rejonie tym występuje ponadto naturalny kontakt wód złożowych z wodami gruntowymi. Ma to miejsce w rejonie rozmycia nadległych nad złożem warstw pektenowych i ilów krakowieckich. W związku z powyższym mechanizm przepływów jest tu całkiem odmienny niż we wschodniej części złoża. Wody spływające wapieniami litotamniowymi z rejonu wychodni mają z wodami złożowymi łatwe połączenie przez rozległe strefy kontaktów bezpośrednich. Ogólnie tą drogą przenikało do poziomu złożowego 310 m³ wody na dobę. Z tego większość (210 m³/dobę — 68⁰/o) wypływało na powierzchnię w rejonie samowypływu, a jedynie 100 m³/dobę przenikało ponownie do warstw podłożowych. Globalnie ze złoża odpływało ponownie do poziomu wapieni litotamniowych i kierowało się przypuszczalnie w kierunku południowym 335 m³/dobę. Wielkość ta odpowiada jedynie 1/5 ilości wody przepływającej ku południowi wyłącznie przez utwory podłożowe (1685 m³/dobę). Całkowity rozptyw wód z serii podłożowej oceniono na 2000 m³/dobę.

Tabela 1

Prędkość wymiany wód w złożu (w oparciu o badania analogowe)

Rejon złoża	Kierunek przepływu	Wymiary strefy		Średnia rzeczywista powierzchnia przesączania $W = m \cdot S \cdot e$ w m^2	Wielkość przepływu (Q) w m^3/rok	Rzeczywista szybkość przesączan. $V = \frac{Q}{W}$ w m/rok	Czas przepływu przez rejon złoża $T = \frac{L}{V}$ w latach
		Długość (L) w km	Szerokość (S) w km				
Dobrow — Koniełoty	południowy i południowo-wschodni	1,8	6,0	8850	82 225	9,3	ok. 200
Poreba Wierzbička — Dobrow	południowo-wschodni	3,0	1,2	1584	3650	2,3	ok. 1300
Poreba Wierzbička — Solec Stary	zachodni i północno-zachodni	2,5	1,7	2500	21 900	8,8	ok. 240
Solec Stary	płd.-wschodni, południowy i południowo-zachodni	0,5	2,0	2950	91 500	31,0	ok. 16

Kolektorami wód odpływających z wapieni i utworów podlitotamniowych mogą być wkładki piaskowcowe i żwirowcowe wśród ilowców i mułowców pstrego piaskowca, miejscami piaszczyste margle wapniste i wapienie szczelinowate retu. Wody odpływające z utworów trzeciorzędowych mogą być również odbierane przez kompleks skał węglanowych wapienia muszlowego, wkładki piaszczyste w osadach ilastych i piaskowce drobnoziarniste kajpru oraz osady retyckie i liasowe, wykształcone jako utwory piaskowcowo-żwirowo-mułowcowe i piaszczysto-ilaste.

Należy zaznaczyć w tym miejscu, że rozciągłość warstw podłoża triasowego w rejonie złoża jest zgodna z przebiegiem osi podłużnej występowania wapieni osiarkowanych i przebiega z WNW na ESE, zaś upad jest generalnie skierowany na południe pod kątem 20–30°.

Poza wyżej wymienionymi kolektorami, wody z wapieni litotamniowych i utworów podlitotamniowych mogą być odprowadzane przez dyslokacje tnące i dzielące podłożę mezozoiczne na odrębne wielkie bloki. Za S. Pawłowskim (1965) należy wymienić tu takie strefy tektoniczne, jak dyslokacje Płośni, Szydłowiecką i Sichowską.

Zakładając zgodność założonego modelu hydraulicznego rejonu złożowego z rzeczywistym rozplywem wód w rejonie całego złoża, można orientacyjnie określić szybkość przepływu i wymiany wód w poszczególnych częściach złoża. Wychodząc z założenia, że średnia miąższość wodonośnej serii złożowej (M) wynosi około 22 m, zaś średnia porowatość efektywna (e), określona badaniami radiometrycznymi, równa jest 6,7%, otrzymamy rzeczywiste prędkości przepływu (przesączania) przez serię złożową (tab. 1, kol. 7).

Istotnym uzupełnieniem badań analogowych są pomiary naturalnej

Tabela 2

Średnie wartości naturalnej zawartości trytu w analizowanych wodach

Typ wody	Liczba oznaczeń	Wartość średnia w JT	Wartości graniczne w JT
Wody złożowe z rejonów nie objętych wyraźnym wpływem eksploatacji	20	18,4	0–37
Wody złożowe z rejonów objętych wpływem eksploatacji	10	100,2	74–189
Wody powierzchniowe zatlaczane do złoża w trakcie eksploatacji	5	103,4	89–131
Wody gruntowe, czwartorzędowe z rejonu złoża i obszarów sąsiednich	27	169,1	46–288
Wody z rejonu wychodni podczwartorzędowych wapieni litotamniowych	4	30,0	15–41
Wody powierzchniowe cieków z rejonu złoża	4	102,0	74–170
Wody odprowadzane ze złoża z rejonów eksploatacji (tzw. wody odprężeniowe)	3	117,0	105–134

zawartości trytu, wykonane¹ w latach 1971/1972 dla wód piętra trzeciorzędowego oraz wód gruntowych i powierzchniowych w rejonie złoża. Wykonano w sumie 76 oznaczeń w 22 punktach pomiarowych. Zbiorcze wyniki pomiarów przedstawiono w tab. 2.

Jak widać z przedstawionego zestawienia, czwartorzędowe wody gruntowe są wzbogacone średnio o około 150 JT względem nie zmienionych wpływem eksploatacji wód złożowych. W ekstremalnych przypadkach różnice pomiędzy obu typami wód dochodzą do 200 TJ.

Wyniki badań koncentracji naturalnego trytu w wodach złoża grzybowskiego wydają się w pełni potwierdzać generalny schemat rozplywu wód, wyznaczony na podstawie badań analogowych. Wprawdzie badania trytowe prowadzone były w okresie zaawansowanej eksploatacji otworowej siarki i odzwierciedlały nieco odmienne warunki rozplywu wód w złożu i jego otoczeniu w odniesieniu do warunków pierwotnych, niemniej zmiany te nie są na tyle znaczne, aby mogły diametralnie zmienić dynamikę rozplywu wód podziemnych.

Niskie zawartości trytu stwierdzono zarówno w wodach trzeciorzędowych pochodzących z samowypływu w rejonie Solca Starego, jak i w wodach z otworów zlokalizowanych w rejonach Poręby Wierzbickiej (otw. 395), Kolonii Rzędów (otw. 218) i Koniemłotów (strefa zanieczyszczeń wód gruntowych wodami złożowymi — otwór Koniemłoty 23/59). Rozrzuty wartości są dość duże i wahają się od zera do 37 JT. Obecność niewielkich koncentracji trytu w „starych” wodach złożowych wynikać może zarówno ze stosowania przy wierceniu otworów płuczki, jak i z wieloletniego tłoczenia powierzchniowych wód technologicznych, które wykorzystując uprzywilejowane kierunki rozplywu mogły przenikać na nieco dalsze odległości, do pól eksploatacji. Tak więc, sztuczne skażenie wód złożowych trytem naturalnym pochodzenia powierzchniowego uniemożliwia interpretację wiekową wód w odniesieniu do okresu półrocznego tego radioizotopu. Niemniej, rozkład zawartości trytu w wodach poziomu złożowego w porównaniu z wodami czwartorzędowymi i wodami z cieków powierzchniowych wskazuje jednoznacznie, że w złożu mamy do czynienia z wodami „starymi”, zanieczyszczonymi zmiennymi ilościami trytu, wskutek doprowadzenia do złoża wód powierzchniowych drogą zabiegów technologicznych.

CHEMIZM WÓD CZWARTORZĘDOWYCH

W okresie przedeksploatacyjnym chemizm wód czwartorzędowych rejonu Grzybowa analizowany był jedynie w kilku punktach. Wody te określono jako średnio zmineralizowane, obojętne, twarde lub bardzo twarde, zaliczając je do typu chlorkowo-dwuwęglanowo-wapniowo-sodowego, dwuwęglanowo-wapniowego oraz siarczanowo-magnezowo-sodowe-

¹ Badania prowadził Zakład Doświadczalny „Hydrokop” w Krakowie. Pomiary zawartości trytu w próbkach wody wykonało Laboratorium Międzyresortowego Instytutu Techniki Jądrowej Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie.

go. Wody cieków powierzchniowych były natomiast wodami słodkimi, dwuwęglanowo-siarczanowo-wapniowo-magnezowymi, wapniowymi lub wapniowo-sodowymi (J. Sękiewicz, 1971). Wody pochodzące z otworów wiertniczych oraz ze studni gospodarczych z rejonu Solca Starego były wodami twardymi i bardzo twardymi, dwuwęglanowo-wapniowymi, o pH od 6 do 8,1 i mineralizacji rzędu 0,5 g/l. Wody z wycieku tzw. „wpływu na łąkach” w Solcu Starym (1958 r.) należały do typu wód gipsowych, siarczanowo-wapniowych o wysokiej twardości ogólnej 21,7 mval/l i zawartości jonu siarczanowego 1398 mg/l, wapniowego — 395 mg/l oraz siarkowodoru — 4,7 mg/l (J. Sękiewicz, 1971).

Chemizm poziomu wód gruntowych w strefie wychodni trzeciorzędowych rejonu grzybowskiego jest analizowany od szeregu lat. Ze względu na brak istotniejszych zmian hydrochemicznych pod wpływem tłoczenia wód technologicznych w obszarze złoża uważa się, że skład chemiczny wód rejonu wychodni jest pozbawiony wpływów zewnętrznej ingerencji człowieka. W pasie wychodni analizowane są okresowo (co kwartał) wody z 16 studni gospodarczych w miejscowościach (idąc z zachodu na wschód): Wolica, Szydłów, Gacki, Ponik, Niemścice, Ogłędów i Staszów. Ponadto dorywczo prowadzone są również obserwacje chemizmu wód z ujęcia w Radzikowie, na północny zachód od Staszowa.

Uśrednione dane składu chemicznego wód gruntowych z 16 punktów pomiarowych (łącznie 64 analizy, wykonane w 1972 r.) w rejonie wychodni utworów trzeciorzędowych przedstawiają się następująco:

zasadowość „m”	4,4 mval/l
twardość ogólna	9,0 mval/l
twardość węglanowa	4,4 mval/l
twardość stała	4,6 mval/l
Ca	7,3 mval/l
Mg	1,7 mval/l
Na	1,0 mval/l
K	0,5 mval/l
SO ₄	4,0 mval/l
Cl	2,4 mval/l
sucha pozostałość	750 mg/l
pH	7,0
CO ₂	26,2 mg/l

Są to więc wody typu dwuwęglanowo-siarczanowo-chlorkowo-wapniowego, o mineralizacji rzędu 0,75 g/l. Rozpatrując szczegółowo charakter chemiczny wód w poszczególnych punktach analizowanej strefy przy-wychodniowej należy stwierdzić, że w około 60% wykonanych analiz dwuwęglany przeważają w % wag. nad siarczanami. Przewaga ta jest notowana głównie w zachodniej części wychodni, we wschodnich odcinkach natomiast sytuacja jest odwrotna. W około 40% wody posiadały poza wapniem podwyższoną również (powyżej 10 mval/l) zawartość magnezu, reprezentując w ten sposób typ wód nie tylko wapniowych, ale i wapniowo-magnezowych.

CHEMIZM WÓD TRZECIORZĘDOWYCH

Możliwości interpretacji zmienności chemizmu wód trzeciorzędowych z okresu poprzedzającego eksploatację (przed 1966 r.) są dość utrudnione z uwagi na ograniczony zakres prac analitycznych, skoncentrowanych ponadto jedynie na niewielkich obszarach złożowych. Dopiero w latach późniejszych, gdy wody poziomu złożowego były systematycznie badane w kilkudziesięciu punktach pomiarowych, stało się możliwe doszukiwanie się strefowej zmienności składu chemicznego. Dotyczyć to mogło jedynie poziomu złożowego i to w rejonach bardziej odległych od obszarów zatłaczania słodkich wód technologicznych. Takich ciekawych danych dostarcza np. analiza składu chemicznego wód, pobranych z otworów obserwacyjnych w 1969 r. Dane te wykazują, że koncentracja jonu SO_4^{2-} w granicach od 1000 do 3300 mg/l, jest związana prawie wyłącznie z peryferycznymi strefami przejść facjalnych rudonośnych skał węglanowych w obrzeżające gipsy. W centralnych, węglanowych częściach złoża koncentracja jonów SO_4^{2-} obniża się natomiast do rzędu 500 mg/l. W obszarach bezpośredniego wpływu zatłaczania gorących wód technologicznych zawartość anionów siarczanowych spada poniżej 250 mg/l.

Rozpoznanie chemizmu wód piętra trzeciorzędowego w obrębie złoża wiąże się z pracami dokumentacyjnymi, przeprowadzonymi w latach pięćdziesiątych w rejonie Solca Starego i Grzybowa.

W rejonie Solca Starego opróbowano wówczas wody z 11 otworów, przy czym w kilku z nich, poza wodami złożowymi, przeanalizowano również wody z wapieni litotamniowych i warstw podlitotamniowych. Punkty poboru wód do analiz chemicznych rozmieszczone były nieregularnie, we wzajemnym dystansie od 200 do 600 m. Opróbowaniem objęto zachodni odcinek złoża, długości około 2600 m i zmiennej szerokości (od 500 do 800 m). Zbyt rzadka sieć punktów poboru wody oraz odbiegające od siebie zakresy analiz utrudniają śledzenie zmian chemizmu wód w planie. Utrudniona jest również interpretacja zmian chemizmu wód w profilu pionowym serii, ze względu na bezpośrednie kontakty poziomu złożowego z wapieniami litotamniowymi. Warstwy baranowskie nie występują tu bowiem jako utwór ciągły, a nawet w miejscu ich pojawienia się reprezentują osady przepuszczalne o charakterze spękanych piaskowców, jedynie lokalnie przechodzących w mułowce i margle ilaste.

Analiza wyników badań przeprowadzonych w latach pięćdziesiątych pozwala stwierdzić, że wody wapieni litotamniowych jak i piaszczystych utworów podlitotamniowych reprezentowane były przez wody gipsowe, siarczanowo-wapniowe. Niemniej, obserwowano odchyłki od tego zasadniczego typu, idące w kierunku wód wielojonowych, ale zawsze z dominacją jonów siarczanowych i wapniowych. Były to więc wody siarczanowo-dwuwęglanowo-chlorkowo-wapniowo-sodowe, siarczanowo-chlorkowo-wapniowo-sodowe i siarczanowo-chlorkowo-wapniowe. Pomimo dominacji w wodach poziomów podłożowych jonów siarczanowych i wapniowych, koncentracja tych składników stopniowo obniżała się wraz z głębokością pobrania próbki. W warstwach podlitotamniowych zawartość jonu SO_4^{2-} wynosiła od 300 do 600 mg/l a Ca^{2+} — od 100 do 350 mg/l.

Wody z poziomu złożowego reprezentowały typ siarczanowo-wapniowy. Głównymi ich składnikami były jony siarczanowe i wapniowe. SO_4^{2-} występował przeważnie w koncentracji od 1,1 do 1,7 g/l, natomiast zawartość Ca^{2+} utrzymywała się w przedziale 0,30—0,65 g/l. Zawartość dwuwęglanu była zmienna, nie przekraczała jednak 460 mg/l, spośród anionów HCO_3^- przeważał nad Cl^- , a z kationów sód nad potasem i magnezem. Jedynie w kilku odosobnionych przypadkach magnezu było więcej niż sodu. Zawartość siarkowodoru była zmienna i nie przekraczała 150 mg/l.

Wody poziomu złożowego w odniesieniu do wód z warstw podlitotamniowych i wapieni litotamniowych reprezentowały, na ogół, wyższe koncentracje siarkowodoru i wolnego kwasu węglowego, natomiast niższe koncentracje chlorków. Wzrost zawartości H_2S i CO_2 w wodach złożowych pociągał za sobą zwiększenie się kwasowości tych wód, która w większości analizowanych próbek zamykała się w granicach 6,5—7,5. W jednym tylko przypadku współczynnik pH wód z warstw podlitotamniowych osiągał wartość 8,0.

Wysoka zawartość kationu wapniowego (do 650 mg/l) narzucała wodom złożowym twardość ogólną do 35 mval/l, natomiast twardość węglanowa wahała się w granicach 200—260 mg/l (3,38—4,26 mval/l). Niemniej, jak nadmieniono uprzednio, spotykane były przypadki wzrostu zawartości HCO_3^- do 460 mg/l (7,54 mval/l). Generalnie można stwierdzić, że wody z wapieni litotamniowych i utworów podlitotamniowych charakteryzowały się niższą twardością węglanową niż wody poziomu złożowego.

Koncentracja wolnego CO_2 w wodach poziomu złożowego była dość zmienna, od kilku miligramów na litr do ponad 150 mg/l. Zwykle w poziomie złożowym wolny dwutlenek węgla występował w niewielkich ilościach — rzędu kilkudziesięciu miligramów na litr. Podobną sytuację obserwowano w wodach poziomów podzłożowych. Jedynie tylko w 2 otworach, położonych najbardziej na wschód (otwory nr 103 i 104), ilość wolnego CO_2 w wodach złożowych była rzędu 150 mg/l. Jest rzeczą charakterystyczną, że wody niższych poziomów wykazywały w obu otworach gwałtowny spadek zawartości wolnego CO_2 wraz z głębokością (dla warstw podlitotamniowych zawartość CO_2 spadała do 8—13 mg/l).

Agresywny dwutlenek węgla pojawiał się jedynie w części analizowanych wód, a jego koncentracja dochodziła do 31,0 mg/l. Wody poziomów podzłożowych charakteryzowały się na ogół brakiem agresywnego CO_2 lub ilościami rzędu do 5 mg/l.

Pod względem stopnia mineralizacji wody piętra trzeciorzędowego z rejonu Solca Starego przynależą do słabo lub średnio zmineralizowanych, o zawartości suchej pozostałości w granicach 1—4 g/l. W kilku otworach, zgrupowanych w północnej części rejonu Solca Starego, wody poziomu złożowego były wystudzone (o zawartości suchej pozostałości do 1 g/l).

Drugim miejscem rozpoznania chemizmu trzeciorzędowych wód złożowych z okresu przedeksploatacyjnego jest niewielki wycinek złoża w rejonie wsi Grzybów (1,5 × 0,5 km). Badania chemiczne ograniczono tu do przeanalizowania wód poziomu złożowego z czterech otworów badawczych (otwory nr 27, 31, 41 oraz X_1 i X_3). Analizy wykazały, że mieliśmy tu do czynienia z siarczanowo-wapniowo-sodowym typem wód o średniej

mineralizacji, odpowiadającej raczej górnym wartościom dla wód trzeciorzędowych z rejonu Solca Starego. Podobnie jak w Solcu dominującymi składnikami wód rejonu grzybowskiego były jony siarczanowe i wapniowe. Wody te miały odczyn obojętny, niemniej zaobserwowano nieco większe rozrzuty wartości pH w kierunku wzrostu zasadowości (do 8,55). W rejonie Grzybowa wody poziomu złożowego miały nieco wyższą koncentrację jonu siarczanowego (1,7—2,1 g/l), przy utrzymującej się zawartości jonu wapnia (0,4—0,6 g/l).

Wyraźna rozbieżność między wodami obu omawianych rejonów zaznacza się w zawartości sodu i agresywnego dwutlenku węgla. Pierwszy składnik, występujący w rejonie Solca Starego w ilościach od 25 do 140 mg/l (średnio 66 mg/l), wykazuje w wodach obszaru grzybowskiego koncentrację od 360 do 440 mg/l (średnio 400 mg/l), a więc wzrost byłby średnio sześciokrotny. Podobnie agresywny CO_2 występował w wodach złożowych rejonu Grzybowa w ilościach do 189 mg/l (średnio 123 mg/l), co odpowiada również z wielokrotnionej koncentracji tego składnika w odniesieniu do wód z Solca Starego.

Pozostałe składniki, jak Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ i HCO_3^- odpowiadały średnim lub górnym koncentracjom dla wód z rejonu Solca Starego. Podobnie ma się sprawa z zawartością siarkowodoru, którego ilość utrzymuje się w granicach od 75 do 180 mg/l.

Tabela 3

Wartości średnie składu chemicznego wód z rejonu złoża grzybowskiego (w mval/l)

Parametry statystyczne	pH	Ca+Mg	Na+K	Cl	SO ₄	HCO ₃	HS	H ₂ S*	Suma jonów
Liczba oznaczeń	29	30	26	30	30	28	24	25	27
Wartości średnie	7,2	28,8	14,5	4,6	33,6	3,9	2,0	97,0	87,4

* H₂S w mg/l

Prezentowane dane dotyczące chemizmu wód trzeciorzędowych z okresu przedeksploatacyjnego są dość skąpe, ograniczają się do różnego zakresu analiz chemicznych, wykonywanych ponadto przez różne laboratoria chemiczne.

Dla wzbogacenia materiału analitycznego z okresu przed rokiem 1966 uwzględniono szereg analiz chemicznych wód złożowych, wykonanych już po rozpoczęciu eksploatacji otworowej siarki. Wytypowane analizy pochodziły z obszarów złoża, w których nie obserwowano współcześnie naruszenia pierwotnego reżimu chemicznego wód. Na podstawie tak wzbogaconego materiału wyjściowego przeprowadzono zbiorczą analizę statystyczną dla wód trzeciorzędowych z rejonu złoża grzybowskiego (J. Zawadzki, J. Karaskiewicz, K. Kosicka, 1972). Dane te ujęto w tabeli 3.

Woda o parametrach odpowiadających wartościom średnim była typu siarczanowo-wapniowo-sodowego o mineralizacji na pograniczu słabej ze średnią. Najwyższą zmiennością koncentracji charakteryzowały się alkalia,

chlor i dwuwęglany, najmniejszą natomiast H_2S , $Ca + Mg$ oraz koncentracja jonów wodorowych.

W 1972 r. przeprowadzono analizy mikrobiologiczne wód poziomu złożowego w obrębie złoża grzybowskiego (J. Zawadzki, J. Karaskiewicz, K. Kosicka, 1972). Z ogólnej ilości 47 stanowisk badawczych jedynie 10 można było zakwalifikować jako położone w obszarze nie podlegającym bezpośredniemu wpływowi eksploatacji otworowej. Są to otwory nr: 110, 120, 150, 218, 245, 301, 345, 346, E/3, zlokalizowane w odległości 300—2500 m od aktualnego obszaru eksploatacji. W wodach wszystkich punktów pomiarowych stwierdzono występowanie bakterii redukujących siarczany, określając ich ilość na 150—10 000 komórek w 1 ml wody. Były to bakterie *Desulfovibrio* i *Desulfotomaculum* o dużej aktywności metabolicznej i zdolności do redukcji siarczanów do siarkowodoru. Poza tym, wstępnymi badaniami jakościowymi stwierdzono występowanie we wszystkich punktach badawczych bakterii tlenowych typu *Thiobacillus thioparus* i *Thiobacillus denitrificans*. Nie wykryto bakterii z rodzaju *Thiobacillus thiooxidans* i *Thiobacillus ferrooxidans*.

Badane wody reprezentowały przeciętną ogólną mineralizację rzędu 1,2—3,9 g/l, przy zawartości H_2S od 50 do 200 mg/l oraz SO_4^{2-} do 2000 mg/l i jonu Ca^{2+} do 700 mg/l. Analizowane wody charakteryzowały się zbliżonym odczynem środowiska w granicach pH od 7,0 do 8,0 oraz lekko ujemnym potencjałem oksydacyjno-redukcyjnym (Eh od -0,93 do -0,112).

W 1973 r. odwiercono szereg otworów obserwacyjnych w rejonie okalającym złożo. Na północy — w strefie występowania gipsów i wapieni litotamniowych na linii Kolonia Szydłów—Gacki—Ponik—Krzewiny — wykonano 13 otworów, na wschodzie — w rejonie Gaju Koniemłockiego — 2 otwory oraz na południu — pomiędzy Krzczonowicami i Sachalinem — 4 otwory. W większości były to otwory bliźniacze do poziomu złożowego, wykształconego przeważnie w postaci gipsów oraz do poziomu podzłożowego — wapieni litotamniowych.

Istnieją uzasadnione przypuszczenia, poparte badaniami analogowymi, że aktualny skład chemiczny wód trzeciorzędowych w obszarach okalających złożo może odbiegać od ich składu sprzed okresu eksploatacji. Badania analogowe rozptywu wód wg stanu z końca 1972 r. (A. Kunstman, J. Sękiewicz, K. Urbańczyk, 1972) wykazały zmiany w odniesieniu do rozptywu naturalnego wód trzeciorzędowych. Nadmiar wód, nie odprowadzanych ze złoża przy otworowej eksploatacji siarki, wywołał pewne zmiany i to zarówno w odniesieniu do wielkości, jak i kierunków przepływów. Rozptyw wód technologicznych zahamował przenikanie wód trzeciorzędowych z rejonu wschodni do złoża na obszarze pomiędzy Solcem Starym a Koniemłotami. Wody z osiarkowanych wapieni przepływają obecnie do gipsów okalających je oraz do wapieni nie osiarkowanych poziomu złożowego, jak i do poziomu wapieni litotamniowych i podlitotamniowych. Głównym rejonem przenikania wód ze wschodniej części złoża do utworów litotamniowych jest obszar kontaktów bezpośrednich poprzez „okno” w warstwach baranowskich w okolicy Wądołów.

W związku z rozptywem nadmiarów wód technologicznych w złożu nastąpił o 40% wzrost wypływów wód z wschodni trzeciorzędowych w obszarze Kurozwęki — Staszów. Tak więc wody pobrane w 1973 r.

z północnej, przywygodniowej strefy gipsowej, jak i podścielających je wapieni i utworów podlitotamniowych mogą charakteryzować się pewnym wysłodzeniem oraz wzrostem zawartości niektórych składników, jak np. siarkowodoru i dwutlenku węgla. Należy w tym miejscu wyjaśnić, że w obszarach objętych bezpośrednim wpływem eksploatacji nastąpił wielokrotny wzrost zawartości siarkowodoru w odniesieniu do warunków sprzed eksploatacji.

Zmiany w składzie chemicznym wód odnosić się mogą również do obszarów poziomu gipsowo-wapiennego, usytuowanego na wschód i południe od złoża. W peryferycznej części gipsów, na kontakcie z osiarkowanymi wapieniami (otw. 305, 218, 188 i 164), zawartość siarczanów i wapnia w wodzie złożowej wynosiła w 1973 r. odpowiednio 850 mg/l i 280 mg/l, aby wzrosnąć w centralnej części północnej strefy gipsowej do około 1500 mg/l SO_4^{2-} i 530 mg/l Ca^{2+} .

Wody wapieni litotamniowych z rejonu pośredniego pomiędzy złożem a wychodniami podczwartorzędowymi charakteryzują się niższą zawartością siarczanów — rzędu 1000 mg/l. Potwierdza się więc tu prawidłowość zaobserwowana przed eksploatacją w rejonie Solca Starego, gdzie stwierdzono stopniowe obniżanie się zawartości jonów siarczanowych wraz z głębokością pobrania próbki. Niemniej, w odniesieniu do czwartorzędowych wód gruntowych z rejonu wychodni trzeciorzędu, koncentracja jonów SO_4^{2-} w wapieniach litotamniowych jest prawie pięciokrotnie wyższa (rejon wychodni — średnio 200 mg/l).

Zarówno wody z gipsów, jak i z poziomu podłożowego (wapienie litotamniowe i utwory podlitotamniowe) charakteryzują się niską zawartością lub brakiem wolnego dwutlenku węgla oraz nieobecnością lub bardzo nieznacznymi ilościami siarkowodoru. Pociąga to za sobą wyraźny wzrost alkaliczności wód od $\text{pH} = 10$ wzwyż. Wody złożowe natomiast, odpływające na południowy wschód do strefy wapienno-gipsowej nie osiarkowanej, zawierają CO_2 4—20 mg/l i H_2S 70—90 mg/l i podobnie jak w złożu mają odczyn obojętny (pH od 7,3 do 7,5).

Wody przepływające wapieniami litotamniowymi na południe (z pominięciem złoża) są, podobnie jak w strefie północnej, pozbawione wolnego CO_2 i H_2S i wykazują dość wysokie wartości pH — średnio ok. 11,8.

Wody poziomu wapieni litotamniowych mają znacznie wyższą twardość węglanową niż wody poziomu gipsowego. Średnia twardość węglanowa wód wapieni litotamniowych wynosi 15,4 mval/l, podczas gdy dla wód ze stref gipsowych kształtuje się średnio na ponad pięciokrotnie niższym poziomie (średnio — 2,9 mval/l).

OCENA WYNIKÓW BADAŃ CHEMIZMU WÓD

Skład chemiczny wód gruntowych z rejonów wychodni wapieni litotamniowych, jak i wód trzeciorzędowych wskazuje, że mamy do czynienia z wodami charakterystycznymi dla obszarów gipsonośnych. Wody tego typu, zwykle dzięki dużym powierzchniom kontaktu ze skałami siarczanowymi, mogą stosunkowo szybko osiągać wysokie koncentracje siarczanu wapnia, dochodzące nawet do stanu nasycenia (H. Schoeller, 1962). Porównanie chemizmu wód gruntowych z wodami trzeciorzędowymi

rejonu złoza wskazuje na stosunkowo silne wzbogacenie tych ostatnich w jony SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ i Cl^- . Stan nasycenia siarczanem jest uzależniony w znacznym stopniu nie tylko od obecności dużych powierzchni ługowania skał siarczanowych, ale również od występowania w roztworze soli, zawierających inne jony niż Ca^{2+} i SO_4^{2-} . Takim ważnym elementem, przesuwającym znacznie granice rozpuszczalności siarczanu wapnia, jest NaCl. Rozpuszczalność CaSO_4 , która w temperaturze 20°C i przy braku sodu wynosi 2,1 g/l, wzrasta przy znacznej koncentracji chlorku sodu (146,2 g/l) do 7,3 g/l.

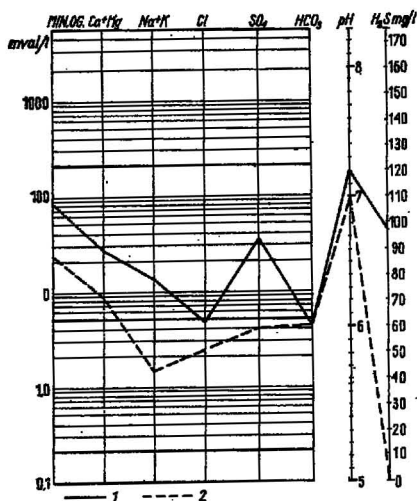


Fig. 2. Zestawienie średnich z wyników analiz chemicznych wód trzeciorzędowych z rejonu złoza i wód czwartorzędowych ze strefy wychodni utworów trzeciorzędowych

Average chemical compositions of Tertiary waters from the deposit area and of Quaternary waters from the Tertiary outcrops zone
1 — wody trzeciorzędowe; 2 — wody czwartorzędowe
1 — Tertiary waters; 2 — Quaternary waters

rejonu Solca Starego reprezentuje znacznie żywszą wymianę wód. Podyktowane jest jednak istnieniem lokalnego kontaktu hydraulicznego wód trzeciorzędowych z wodami powierzchniowymi.

Ogólnie można przyjąć, że wody złożowe reprezentują strefę powolnej wymiany w sąsiedztwie obszaru wód infiltracyjnych.

Ograniczona ilość materiałów analitycznych sprzed okresu eksploatacji utrudnia śledzenie zmienności składu chemicznego wód trzeciorzędowych wraz ze wzrostem głębokości w rejonie grzybowskiem. Bezwzględ-

Można przyjąć generalną zasadę, że ze zwiększeniem odległości od strefy zasilania, co wiąże się również ze wzrostem głębokości krążenia wód, obserwuje się stopniowy przyrost koncentracji jonów Ca^{2+} i SO_4^{2-} oraz $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ i Cl^- , jak również stopniowe zwiększanie się mineralizacji ogólnej. Zjawisko to wyraźnie daje się zaobserwować w wodonośnym piętrze trzeciorzędowym na obszarze całego zapadliska przedkarpacciego, gdzie w miarę przechodzenia od rejonów wychodni ku wgłębnym strefom zapadliska wydzieliła się (S. Turek, 1965) strefę infiltracji i wymiany wód o typie wodorowęglanowo-wapniowym, przechodzącą w kierunku południowym lub południowo-wschodnim w strefę wód o typie siarczanowo-wapniowym, a następnie chlorkowo-siarczanowo-sodowo-wapniowym, o mineralizacji ogólnej do 15 g/l. Strefa ta, idąc dalej na południe przechodzi w obszar wód chlorkowo-sodowych, o mineralizacji ogólnej dochodzącej do 100 g/l.

Położenie złoza grzybowskiego sugeruje, że wody w nim występujące należy zaliczyć do hydrochemicznej strefy wód infiltracji i wymiany, badania analogowe natomiast wskazują, że w obrębie poziomego złożowego mamy do czynienia z bardzo powolną wymianą rzędu 200—1300 lat. Jedynie część re-

ne różnice położenia badanych hydrochemicznie obszarów Solca Starego i Grzybowa (rzędu 100—130 m) są kilkakrotnie mniejsze niż w obszarze tarnobrzeskim (Tarnobrzeg—Grębałów—Jamnica), nie mówiąc już o kilkutyśięcznych różnicach usytuowania wodonośnego piętra trzeciorzędowego w rejonie zapadliska przedkarpackiego, traktowanego jako jeden rozległy kolektor wód podziemnych.

S. Turek (1965) stwierdził dla rejonu tarnobrzeskiego stopniowe wzrastanie wskaźnika hydrochemicznego $rCl/rHCO_3$ oraz obniżanie się stosunku rSO_4/rCl (wyrażonych w wartościach równoważnikowych) wraz z zapadaniem wodonośnych utworów trzeciorzędowych w kierunku południowo-wschodnim. Biorąc pod uwagę kierunki naturalnego rozpiływu wód trzeciorzędowych w rejonie złoża grzybowskiego, jak również głębokości analizowanych chemicznie stref z okresu przedeksploatacyjnego, obszar Solca Starego należy traktować jako położony płycej i bliżej zasilania zewnętrznego, o czym świadczy niższa wartość wskaźnika $rCl/rHCO_3$ względem rejonu Grzybowa (Solec Stary — 0,93, rejon Grzybowa — 1,12). Tak więc, wartości wskaźnika $rCl/rHCO_3$ wzrastają (podobnie jak w obszarze tarnobrzeskim) wraz z zapadaniem poziomu wodonośnego. W przeciwieństwie do rejonu tarnobrzeskiego nie zaobserwowano wyraźniejszych rozbieżności w stosunku jonów siarczanowych do chlorkowych w obu analizowanych obszarach. Wartości średnie omawianych wskaźników hydrochemicznych dla poziomu złożowego jako całości przedstawiają się następująco: $rCl/rHCO_3 = 1,18$, $rSO_4/rCl = 7,7$.

Stopniowy wzrost zawartości jonu sodowego w wodach o charakterze descenzyjnym — obserwowany nie tylko w wodach trzeciorzędowych rejonu grzybowskiego, ale również na całym obszarze basenu siarkowego przedkarpacia — wydaje się być podyktowany procesami reakcji wymiany krążących roztworów wodnych z kompleksami skał ilastych typu bentonitowego, które pochodzą z przeobrażenia w wodzie morskiej kwaśnych szkliv wulkanicznych. Wkładki bentonitowe notowane są w profilu serii górnego tortonu, między innymi w nadległych nad złożem warstwach pektenowych. Poza tym montmorylonit jest podstawowym składnikiem substancji ilastej, wchodzącej w skład utworów ilasto-marglistych poziomu złożowego.

Istotnym zagadnieniem jest wyjaśnienie agresywności wód trzeciorzędowych względem skał gipsowych i węglanowych. Niezbyt wysoka koncentracja siarczanów w wodach złożowych, zawierających nadto w swym składzie jony Na^+ i Cl^- , przemawia raczej za brakiem możliwości wytrącania się większych ilości siarczanów. Potwierdza to skład litologiczny węglanowej serii złożowej. Notowane są jedynie drobne i rzadkie wtórne skupienia siarczanów, a ich udział w serii nie przekracza paru procent (B. Nielubowicz, 1973). Wody złożowe można więc uznać za chemicznie czynne względem skał siarczanowych.

Nieco odmiennie przedstawia się sprawa agresywności wód piętra trzeciorzędowego względem wapnia. Węglan wapnia jest ok. 150 razy słabiej rozpuszczalny w czystej wodzie niż siarczan tego pierwiastka (H. Schoeller, 1962 — 13 mg/l przy temp. 18°C), zaś szybkość ługowania uzależniona jest nie tylko od składu jonowego wód, ale i od wielkości powierzchni kontaktowej atakowanej skały wapiennej. Ogólnie biorąc, wody trzeciorzędowe należy uznać za bliskie stanu nasycenia i tak np.

wysoka twardość węglanowa wód trzeciorzędowych w wapieniach litotamniowych, przy równocześnie niskiej zawartości wolnego CO_2 , wydaje się wskazywać na przejście wolnego CO_2 w zawarte w wodzie kwaśne węglany wapnia, kosztem otaczających skał wapiennych. Ze względu na przypuszczalnie bardziej złożony proces obiegu wapnia w obszarze występowania wód złożowych, problem ten zostanie poruszony nieco dalej przy omawianiu wzrostu zawartości siarkowodoru w rejonie złoża.

Chemizm wód złożowych odzwierciedla dynamikę przepływów i jest konsekwencją termodynamiczno-chemicznej i mikrobiologicznej struktury wodonośnych skał trzeciorzędu. Obserwowane zmiany prawdopodobnie odzwierciedlają stany wypadkowe szeregu procesów jednostkowych, których rozpoznanie z uwagi na różnorodność czynników oddziaływujących jest trudne. Zagadnienie może być dodatkowo komplikowane wpływem katalitycznym szeregu substancji. Ważną rolę odgrywa również współdziałanie mikroorganizmów, jak i obecność substancji organicznych ługowanych ze skał otaczających lub donoszonych z rejonów wychodni. Procesy chemiczne zachodzące w złożu prowadzą do widocznego wzrostu w krążących roztworach siarkowodoru i wolnego dwutlenku węgla oraz jonu siarczanowego. Obserwowana jest przy tym wyraźna zależność ilościowa H_2S od CO_2 . Zmiany te mają miejsce w środowisku o odczynie zbliżonym do obojętnego, przy lekko ujemnych wartościach potencjału oksydacyjno-redukcyjnego.

Rozpatrując zagadnienie pochodzenia siarkowodoru w wodach złożowych, nasuwa się pytanie, dlaczego pojawia się on w większych ilościach jedynie w poziomie złożowym stosunkowo wąskiego pasa wapieni osiarkowanych, a nie wywiązuje się w większych ilościach w poziomie wapieni litotamniowych i warstw podlitotamniowych, ani też w obszarze gipsów okalających złożo od północy. W strefie przywychodniowej wapieni litotamniowych, jak i w masie zalegających nad nimi gipsów wody trzeciorzędowe spływające w kierunku złoża zawierają bardzo minimalne ilości siarkowodoru, rzędu kilku mg/l i prawie zupełnie pozbawione są wolnego dwutlenku węgla. Podobnie przedstawia się sprawa z wodami dwuwęglanowo-gipsowymi, spływającymi wapieniami litotamniowymi na południe, z pominięciem poziomu złożowego. Jedynie w strefie gipsowo-wapiennej, przyległej od południowego wschodu do złoża, do której odpływają wody złożowe, stwierdzono podwyższoną koncentrację siarkowodoru i wolnego CO_2 . Zbliżoną sytuację obserwuje się w całym basenie siarkonośnym przedkarpacia, gdzie wody siarkowodorowe, o podwyższonej koncentracji CO_2 , związane są ze środowiskiem wodnym osiarkowanych wapieni piętra ratyńskiego.

Wody poziomu złożowego w rejonach występowania skupień siarki rodzimej zawierają wszędzie zmienne ilości H_2S . Zwykle poza granicami występowania rud koncentracja siarkowodoru ulega znacznemu obniżeniu lub nawet zanikowi. Przestrzennie strefa siarkowodorowa nie sięga dalej niż 600 m poza granice występowania, przyległych do wapieni, gipsów i anhydrytów.

Formowanie się strefy siarkowodorowej można wyjaśnić w oparciu o przypuszczalny mechanizm procesów chemicznych zachodzących na odcinku wychodnie — złożo. Mechanizm ten rozpoznano na podstawie szeroko zakrojonych badań chemicznych rejonu zasilania złoża jazow-

skiego w obszarze lwowskim (M. K. Iwanow, 1964). Złoże to zasilane jest z północnego wschodu zarówno przez wody z wychodni podczwartorzędowych wapieni nadgipsowych, jak i przez dolnotortońskie wody podgipsowe. Wody te niosą ze sobą wolny tlen. Według A. I. Germanowa (1955) obecność tlenu stwierdzano w wodach dolnotortońskich na głębokościach od 600 do 1000 m. W miarę zbliżania się do złoża wód spływających z wychodni, następuje w nich stopniowy zanik wolnego tlenu (na konturze złoża wody nie zawierają ani swobodnego tlenu, ani siarkowodoru), pojawiają się natomiast, podobnie jak w obszarze grzybowskim, wody o wysokiej koncentracji H_2S i wolnego CO_2 .

W świetle powyższego należy sądzić, że w rejonie grzybowskim mamy również do czynienia ze strefą przywychodniową wód tlenowych, przechodzącą poprzez obszar neutralny (pozbawiony O_2 i H_2S) w strefę siarkowodorową.

Biorąc za podstawę dalszych rozważań rozpoznany badaniami analogowymi rozptyw wód w piętrze trzeciorzędowym oraz uwzględniając niezmienną koncentrację siarkowodoru w poziomie złożowym, należałoby przyjąć istnienie określonego równoważnego układu, przy którym proces redukcji siarczanów i formowania się siarkowodoru byłby kompensowany utlenianiem siarkowodoru do siarki rodzimej. Wychodząc z takiego założenia, należałoby oczekiwać w obszarach granicznych złoża — leżących po stronie dopływu wód z wychodni — aktualnego wytrącania się z roztworów pewnych ilości siarki. Zakładając średnią koncentrację H_2S w strefie siarkowodorowej poziomu złożowego równą 100 mg/l oraz przyjmując zgodnie z pomiarami analogowymi, że do poziomu tego wpływa 545 m³ wody na dobę, ilość wytwarzającego się siarkowodoru wyniesie około 55 kg/dobę. Oceniając zasoby statyczne wód siarkowodorowych na 3×10^7 m³, szybkość formowania się H_2S w odniesieniu do zasobów statycznych wyniesie 0,00183 mg/l/dobę. Jeżeli przyjąć za I. I. Aleksenką (1967), że zawartość tlenu w dopływających do złóż wodach jest rzędu 10 mg/l, wówczas przy spływie, dla rejonu grzybowskiego wynoszącym 545 m³/dobę, tylko 1/5 wytwarzającego się siarkowodoru będzie utleniana do siarki rodzimej. Ilość powstałej tą drogą siarki rodzimej można ocenić na około 10 kg/dobę. Częściowe utlenianie siarkowodoru jest prawdopodobnie kompensowane wzmoczoną redukcją siarczanów (tak, aby zachowane były warunki średniej koncentracji H_2S rzędu 100 mg/l).

Znaczny wzrost zawartości H_2S i CO_2 w wodach złożowych prowadzić może do powstania wód agresywnych względem skał węglanowych. Wraz ze wzrostem ciśnienia parcjalnego CO_2 w wodzie, czyli wraz z narastaniem ilości swobodnego CO_2 cała masa jonów wapniowych, uruchomionych w procesach redukcji siarczanów, przechodzić może do roztworu pod postacią $Ca(HCO_3)_2$, przypuszczalnie łatwo i szybko osiągając stan nasycenia. W sytuacji przeciwnej natomiast, przy obniżaniu się zawartości wolnego CO_2 w roztworze, kwaśny węglan wapnia, niezależnie od swego pochodzenia, będzie wytrącał się pod postacią kalcytu. W ten sposób w danej chwili mogą znajdować się w roztworze rozmaite związki, których wzajemne więzi można przedstawić w sposób następujący:



W pierwszym układzie równowagi ma miejsce tylko ługowanie kalcytu lub przechodzenie do roztworów wapnia przy redukcji siarczanów, w drugim — wytrącanie się kalcytu w pustkach i kawernach skalnych.

Stwierdzono, że wody odpływające ze złoża utworami wapienno-gipsowymi w kierunku południowo-wschodnim (otwory piezometryczne P/20/A i P/21/A w obszarze Krzeczonowice — Gaj Koniemłocki) zawierają podwyższone ilości siarkowodoru i dwutlenku węgla. Należy przypuszczać, że wody te w miejscu zmieszania się z tlenowymi wodami poziomu podłożowego (wapieni litotamniowych i utworów podlitotamniowych) mogą dawać koncentracje siarki rodzimej. Sugestie te byłyby ciekawe w aspekcie badanych właśnie w tym kierunku złóż siarki obszaru Połańca.

Interesującym przyczynkiem dla poznania mechanizmu procesów chemicznych zachodzących w złożu mogą być badania modelowe opisane przez I. I. Aleksenkę (1967). Droga prostego eksperymentu starano się zamodelować warunki chemiczne poziomu trzeciorzędowego w obrębie złoża typu przedkarpackiego. Eksperyment wykonano w zbiorniku betonowym o pojemności 2 m³, wypełnionym wapieniem, siarką i gipsem. Zbiornik był zasilany w trakcie eksperymentu wodą deszczową. Posiadał on na bocznej powierzchni odpływ, umożliwiający utrzymanie się strefy zawodnionej, o bardzo opóźnionej wymianie wód. Dzięki rozpuszczaniu się siarczanów, jak również kosztem utlenienia siarki ze strefy leżącej powyżej zwierciadła wody, po trzech miesiącach wytworzyły się wody typu siarczanowo-dwuwęglanowego, o mineralizacji 1,2 g/l. W okresie tym nie zaobserwowano wytwarzania się siarkowodoru. Pojawił się on dopiero, gdy wody osiągnęły mineralizację 2 g/l. Zwiększone doprowadzanie wody do zbiornika powodowało spadek koncentracji H₂S. Powrót do zasilania wyjściowego prowadził do szybkiego wzrostu koncentracji do pierwotnej. Przyrost dobowy H₂S wynosił 1 mg/l/dobę. W okresach letnich koncentracja siarkowodoru dochodzić miała do 65 mg/l wody. Brak bardziej szczegółowego opisu eksperymentu utrudnia interpretację uzyskanych wyników.

W doświadczeniu tym znajdują potwierdzenie dwa istotne fakty, obserwowane w naturze, a mianowicie:

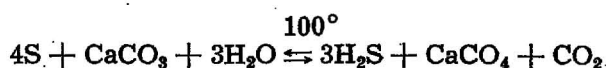
— wody siarczanowo-dwuwęglanowe w warunkach ograniczonej wymiany przechodzą w wody siarkowodorowe, przy ogólnej mineralizacji roztworu rzędu 2 g/l;

— formowanie się siarkowodoru w strefie ograniczonej wymiany odbywa się w warunkach eksperymentu bez doprowadzania z zewnątrz substancji organicznej.

W ten sposób mamy do czynienia albo z procesami redukcji siarczanów przy współdziałaniu bakterii czerpiących energię życiową z węgla zawartego w bituminach skał wodonośnych, albo wywiązywanie się siarkowodoru przebiega drogą innych procesów chemicznych, w których nieznaczące ilości substancji organicznej obecne w skałach odgrywać mogą bardziej podrzędną rolę. Ewentualną przyczyną tego rodzaju formowania się siarkowodoru i wolnego CO₂ w wodach wapieni osiarkowanych może być proces hydrolizy siarki w redukcyjnym środowisku wód złożowych. Sugestie tego typu przedstawił w 1963 r. M. G. Percowicz w celu wyjaśnienia pochodzenia wysokich koncentracji siarkowodoru w wodach

złoża rozdolskiego. Autor ten opierając się na badaniach K. Crossa i A. Higginsa oraz E. Cherbulieza i R. Weibla uważa, że H_2S powstaje w warunkach redukcyjnych w zasięgu występowania osiarkowanych wapieni na drodze hydrolytycznego oddziaływania wody na siarkę rodzimą. Substancji organicznej autor przypisuje rolę katalizatora.

Wstępne badania, przeprowadzone w 1972 r. w Zakładzie Doświadczalnym „Hydrokop” w Krakowie nad wyjaśnieniem procesu gwałtownego wzrostu ilości siarkowodoru w wodach stref poeksploatacyjnych przy wiertniczej eksploatacji siarki, sugerują, że przy temperaturze ponad $100^\circ C$ następować może w złożu reakcja hydrolizy siarki według ogólnego schematu:



Proces ten może przebiegać prawdopodobnie również i w niskich temperaturach przy współdziałaniu organicznych substancji katalizujących. Przebieg zmian hydrochemicznych w złożu, zgodny z przedstawionym wyżej schematem, dobrze tłumaczy nie tylko wzrost koncentracji H_2S i CO_2 w wodach złożowych, ale wyjaśnia również stopniowy wzrost ilości jonów siarczanowych w wodach przepływających przez skały osiarkowane typu węglanowego, pozbawione prawie całkowicie mineralizacji siarczanowej. Obecność $CaCO_3$ przyczynia się do wzrostu efektywności procesu hydrolizy, przyspuszczalnie na zasadzie działania buforującego na reagujący układ, drogą wiązania z wodą powstającego SO_2 w kwas siarkawy.

Procesy chemiczne, jakie następują w złożu pod wpływem krażenia zmineralizowanych wód, winny mieć swe odbicie w typie i charakterze mineralizacji. Siarka krystaliczna jest zwykle stowarzyszona z krystalicznym kalcytem i wypełnia szczeliny i pustki skalne. Zwykle kryształy siarki, co szczególnie wyraźnie zaznacza się w pustkach skalnych, stanowią drugą generację krustyfikacji po kalcyście. Mineralizacja kalcytowa, o wyraźnie wtórnych cechach względem skał otaczających, może występować niezależnie od skupień siarki i obejmować znaczne masy skał wapiennych lub zwietrzałych gipsów. Wtórna mineralizacja siarkowa obejmuje swym wpływem nie tylko skały serii złożowej, ale również różne skały występujące w stropie, jak i w spągu tej serii. Do tego typu mineralizacji, powstałej pod wpływem penetracji zmineralizowanych wód, należy zaliczyć: drobne koncentracje siarki w spękanych peryferycznych strefach gipsów okalających złożo, impregnacje siarkowe w utworach mułowcowych i piaszczystych warstw baranowskich oraz w leżących nad złożem utworach marglisto-ilastych i wapiennych warstw pektenowych górnego tortonu. Do analogicznego typu mineralizacji wtórnej należałoby zaliczyć skupienia kryptokrystalicznej siarki impregnującej równocześnie ility i tkwiące w nich okrucy wapienia. Tego typu osiarkowania notowane są niekiedy w strefach zwietrzelinowych ponad skrasowiałym stropem wapieni złożowych (B. Nielubowicz, 1973).

Prace eksperymentalne M. F. Staszuka (1972) nad odtworzeniem procesów przemieszczania i wytrącania się w złożu siarki wydają się w pewnym stopniu wyjaśniać mechanizm powstawania niektórych z tych mineralizacji wtórnych. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że w przy-

padku zmieszania się wód dwuwęglanowych, niosących wolny tlen, z wodami siarkowodorowymi, nasyconymi jonami wapnia, następuje wytrącanie się w skałach drobnodispersyjnych skupień siarki rodzimej, zaś na ściankach szczelin krystalicznego kalcytu. Na etapie znacznego zubożenia roztworów w H_2S rozpoczyna się wytrącanie na kalcydzie grubokrystalicznej siarki. Zdaniem M. F. Staszuka (1972) siarka może być przenoszona w obrębie złoża pod postacią jonu SO_4^{2-} , siarkowodoru, wodorosiarczków, w formie koloidalnej oraz jako polisiarczki. W przypadku wzrostu aktywności jonów wodorowych lub przy znacznym obniżeniu koncentracji H_2S siarka rodzima może wytrącać się z roztworu kosztem polisiarczków i to zupełnie niezależnie od formowania się innych minerałów. Tą drogą M. F. Staszuk stara się tłumaczyć nagromadzenia w wapieniach i ilach pochodzenia krasowego kryptokrystalicznej siarki, nie stowarzyszonej z wtórnym kalcytem.

Zakład Doświadczalny
PSGSCHEM. „Hydrokop”
Kraków, ul. Łokietka 18

Nadesłano dnia 19 grudnia 1973 r.

PIŚMIENICTWO

- KUNSTMAN A., SĘKIEWICZ J., URBAŃCZYK K. (1972) — Prognozowanie stożka represji w kopalnictwie otworowym siarki i zasięgu oddziaływania w górnictwie odkrywkowym przy wykorzystaniu maszyny analogowej RC-6500. Zesz. nauk. AGH, 5, p. 205—219, zeszyt specjalny poświęcony XXIII Sesji Naukowej AGH pt.: Prognozowanie w Górnictwie, grudzień 1972. Kraków.
- NIELUBOWICZ B. (1973) — Uwagi na temat krasu kopalnego w złożu siarki rodzimej w rejonie Grzybowa. Odwadnianie Kopalń i Geotechnika, Hydrokop, Kraków, z. 6. Warszawa.
- PAWŁOWSKI S. (1965) — Zarys budowy geologicznej okolic Chmielnika—Tarnobrzega. Przew. XXXVIII Zjazdu Pol. Tow. Geol., p. 8—20. Warszawa.
- SCHOELLER H. (1962) — Les Eaux Souterraines. Masson et C^{ie}. Paris.
- SĘKIEWICZ J. (1971) — Zmiany hydrochemiczne wód serii złożowej i w poziomach otaczających wywołane eksploatacją otworową siarki na złożu Grzybów — Gacki. Zbiór referatów XXI Sesji nauk. AGH — Sekcja Ochrony Wód, listopad 1971, p. XLI/3—22. Kraków.
- TUREK S. (1965) — Charakterystyka hydrochemiczna wód poziomu trzeciorzędowego w rejonie Tarnobrzega na tle obszaru środkowej części zapadliska przedkarpackiego. Przew. XXXVIII Zjazdu Pol. Tow. Geol., p. 76—96. Warszawa.
- ZAWADZKI J., KARASKIEWICZ J., KOSICKA K. (1972) — Wpływ procesów eksploatacyjnych na mechanizm przemian fizyko-chemicznych zachodzących w złożu siarki z uwzględnieniem zjawisk prowadzących do zmian w zasobowości złoża. Arch. Z. D. Hydrokop (maszynopis) nr X03146. Kraków.
- АЛЕКСЕНКО И. И. (1967) — Сера Предкарпатья. Изд. Наука. Москва.
- МАНОВ А. И. (1955) — Кислород подземных вод и его техническое значение. Изв. АН СССР, № 6. Москва.

- ИВАНОВ М. В. (1964) — Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. Изд. Наука. Москва.
- ПЕРЦОВИЧ М. Г. (1963) — О генезисе сероводородных вод роздольского месторождения. Докл. АН СССР, вып. 150, № 1, стр. 165—167. Москва.
- СТАШУК М. Ф. (1972) — Перенос и переотложение серы в пределах серных месторождений. Геохимия и минералогия серы. Изд. Наука. Москва.

Богдан НЕЛЮБОВИЧ

ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЗМА ВОД ТРЕТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В РАЙОНЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ СЕРЫ ГЖИБУВ — СОЛЕЦ СТАРЫ

Резюме

В статье представлена характеристика вод третичных отложений в районе месторождения самородной серы Гжибув — Солец Стары, расположенного в краевой части внешней зоны Предкарпатского прогиба.

Питание третичных отложений происходит через выходы, расположенные к северу от месторождения. Главным водоносным коллектором являются ниже-тортонские литогамниевые известняки. Воды из районов выхода пластов проникают в месторождение как из подстилающих литогамниевых известняков, так и через зону гипсов, окружающих месторождение.

На основании исследований, проведенных на аналоговой машине, определено распространение вод в третичных отложениях. В условиях, ненарушенных скважинной эксплуатацией серы, зоны месторождения достигает около 550 м³ воды в сутки, что составляет около 12,5% общего количества вод, проникающих в литогамниевые известняки в районе подчетвертичных выходов пород.

Естественный водообмен в месторождении происходит в течение 200—1300 лет. Исключением является район Сольца Старого, где благодаря непосредственному контакту с поверхностью, процесс водообмена сокращен до нескольких десятков лет. Грунтовые воды, питающие третичные отложения в районе выходов, имеют бикарбонатно-сульфатно-хлоро-кальциевый тип с общей минерализацией порядка 0,75 г/л, а воды горизонта, содержащего залежь, имеют сульфатно-кальциево-натриевый тип с минерализацией 1—4 г/л (таб. 3).

Установлено, что с увеличением расстояния от зоны питания, что связано также с увеличением глубины циркуляции вод, наблюдается постепенное увеличение концентрации ионов Ca²⁺ и SO₄²⁻, а также Na⁺+K⁺ и Cl⁻ и постепенное возрастание общей минерализации. Подтверждается повсеместно наблюдаемый на территории других месторождений серы в районе Предкарпатья принцип, что по мере перехода к более глубоким частям прогиба, инфильтрационные воды водородо-карбонатно-кальциевого типа постепенно переходят в сульфатно-кальциевые, а затем в хлоридно-сульфатно-натриево-кальциевые.

Воды месторождений представляют собой зону медленного водообмена вблизи территории инфильтрационных вод. Химизм вод месторождений отражает динамику расхода и является следствием термодинамико-химической и микробиологической структуры водоносных третичных пород. Химические процессы, происходящие в месторождении, привносят

к видимому увеличению в циркулирующих растворах сероводорода и свободной углекислоты. Они происходят в среде с реакцией близкой к нейтральной и при слегка отрицательных значениях окислительно-восстановительного потенциала.

Сокращение сравнительно высокой концентрации сероводорода и углекислоты в районе месторождения можно объяснить или процессом редукции сульфатов при участии бактерий, черпающих свою жизненную энергию из углерода, содержащегося в битуминах водоносных пород, или путем других процессов, таких как гидролиз серы и в редукционной среде вод месторождений.

Bohdan NIELUBOWICZ

THE CHEMISTRY OF WATERS IN THE TERTIARY SEDIMENTS AROUND THE GRZYBÓW — SOLEC STARY SULPHUR MINE

Summary

The hydrochemical characteristics of Tertiary waters in the area of the Grzybów — Solec Stary native sulphur deposit are presented. The deposit is situated in the marginal part of the outer zone of the Carpathian Fore-Deep.

The recharge of Tertiary aquifers is through the outcrops situated north of the deposit. The main water-bearing strata are the Lower Tortonian Lithothamnion limestones. Waters from the outcrop area reach the deposit both through the underlying Lithothamnion limestones and through the gypsum zone that surrounds the deposit. Analog computer data provided information on the distribution of waters in the Tertiary sediments. Under conditions undisturbed by solution recovery of sulphur about 550 cu m of water per day (i.e. about 12.5% of the total volume of water infiltrating the Lithothamnion limestones in the Sub-Quaternary outcrops zone) are supplied to the deposit area.

A complete exchange of water in the deposit requires 200 to 1300 years, excepting the Solec Stary area where, due to the direct contacts with the surface, the time of a complete exchange is reduced to less than twenty years. The ground waters recharging the Tertiary sediments in the outcrops zone are of the bicarbonate-sulphate-chloride-calcium type, while waters of the deposit horizon have a sulphate-calcium-sodium composition. The total mineralization is 0.75 g/l and 1 — 4 g/l (Tab. 3) respectively.

It has been found that with distance from the recharge zone and consequently with the lower depth of circulation the concentration of Ca^{2+} SO_4^{2-} , Na^+ + K^+ and Cl^- gradually increases along with the increase of total mineralization. The present studies confirmed the regularity, commonly observed in other deposits of the Fore-Carpathian area, that towards the deeper part of the fore-deep the infiltration hydrogen-carbonate-calcium waters gradually pass into sulphate-calcium and subsequently into chloride-sulphate-sodium-calcium waters.

The waters occurring in the deposit area represent a slow exchange zone adjacent to the infiltration water area. The chemistry of the deposit zone waters

reflects the flow dynamics and results from the thermodynamic-chemical and microbiological structure of the Tertiary water-bearing strata. The chemical processes in the deposit lead to a marked increase of hydrogen sulphide and free carbon dioxide in the circulating solutions. The processes are active in an almost neutral environment of slightly negative value of the redox potential.

The presence of a relative high hydrogen sulphide and carbon dioxide concentration in the deposit area can be explained either by reduction of sulphates due to bacteria living on carbon contained in the hydrocarbons, or by sulphur hydrolisis in the reducing environment of waters related to the sulphur deposit.