

Zenobiusz PŁOCHNIEWSKI, Halina WAŻNY

Wody magnezowe Polski na tle geochemii magnezu

WSTĘP

Zainteresowanie geochemików i hydrochemików magnezem wynika z kilku przyczyn. Rozpoznanie warunków jego migracji jest konieczne już choćby z tego względu, iż należy on do grupy głównych pierwiastków skalotwórczych, w wodach podziemnych zaś jest jednym z trzech głównych kationów (obok Na i Ca). W ostatnich latach prowadzone są również badania nad możliwością eksploatacji magnezu z wód podziemnych. Jak wiadomo, dotychczas nie zdołano opracować opłacalnej metody wydobywania magnezu ze skał, choć niektóre z nich zawierają do 30% tego pierwiastka. W związku z tym magnez ekstrahuje się z wody morskiej, w której jego stężenie wynosi tylko 0,13%. Między innymi w USA cała produkcja magnezu oparta jest na wodzie morskiej jako surowcu (J. D. Isaacs, W. R. Schmitt, 1965). Specjaliści z dziedziny medycyny wyrażają przypuszczenie, że magnez wprowadzony do organizmów żywych może odgrywać dodatnią rolę w ich ochronie przed zachorowaniem na raka (A. W. Czaklin, 1967). Według norm Światowej Organizacji Zdrowia dopuszczalna zawartość Mg^{2+} w wodach pitnych wynosi 150 mg/l.

W niniejszym opracowaniu omówione zostaną pokrótce geochemiczne własności magnezu oraz jego występowanie w wodach magnezowych Polski, tj. w tych wodach mineralnych, w których stanowi on ponad 20% milivali wszystkich kationów. W przyrodzie wody takie występują bardzo rzadko i w niektórych częściach świata brak ich na obszarach całych państw. W Polsce wody magnezowe zostały stwierdzone w szeregu otworach, ale dotychczas zagadnieniu temu nie poświęcono żadnego opracowania.

Ze względu na obszerność tematu i ogrom materiałów analitycznych nie będziemy omawiać występowania magnezu we wszystkich wodach na obszarze Polski. Zasygnalizujemy tylko różną rolę tego pierwiastka w poszczególnych typach wód, a uwagę skupimy głównie na wodach magnezowych, których skład chemiczny w pewnych obszarach naszego kraju jest unikalny w skali europejskiej.

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA MAGNEZU

Magnez jest jednym z ważniejszych pierwiastków skałotwórczych. Klark dla Mg w skorupie ziemskiej wynosi 2,10%. Magnez wchodzi w skład ponad dwustu minerałów, z których większość stanowi poważną część składową skał magmowych, metamorficznych i osadowych. Odrębne genetycznie typy skał charakteryzują się następującą jego średnią zawartością (K. I. Łukaszew, 1964):

skały ultrazasadowe	2,59%
skały zasadowe	4,50%
skały średnie	2,18%
skały kwaśne	0,56%
skały osadowe	1,34%

Trwałość związku magnezu z innymi pierwiastkami określana jest krystalochemicznymi i krystalofizycznymi właściwościami minerałów. Liczne krzemiany i glinokrzemiany magnezu zawierają w swych strukturach wodę, z którą związana jest duża zdolność tych minerałów do przemian i możliwości uruchomienia jonów magnezu. Ruchliwość tego pierwiastka w skorupie ziemskiej jest duża, szczególnie w biosferze i strefie metamorfizmu.

Zachowanie się magnezu podczas procesów wietrzenia ilustruje następujące zestawienie (wg K. Rankama, T. G. Sahama), przedstawiające średnią jego zawartość w skałach magmowych i produktach strefy hiperogenezy:

skały magmowe	2,09% MgO
sole jezior i wód rzecznych	3,41% MgO
sole wody morskiej	3,60% MgO
osady ilaste	1,48% MgO

Zawartość magnezu w osadach ilastych jest więc niewiele niższa niż w skałach magmowych. Podczas wietrzenia chemicznego magnez zostaje uwolniony głównie w postaci rozpuszczalnego chlorku $MgCl_2$ i siarczanu $MgSO_4$. Pozostała część magnezu jest transportowana częściowo jako chemicznie niezwiązana, drobna zawiesina mineralna i częściowo przez minerały ilaste, powstałe w trakcie procesów wietrzenia skał magmowych, szczególnie zasadowych i ultrazasadowych.

Magnez podobnie jak Na, Ca, Sr i Cl należy do tych pierwiastków pochodzenia morskiego, które zaliczane są do cyklicznych. Ustalono (Ken Sugawara, 1964), że przeważająca część magnezu w osadach atmosferycznych pochodzi z morza, a jego bilans w tych osadach i wodach rzecznych jest dodatni. Sposób zachowania się magnezu podczas cyklu egzogenicznego zbliża ten pierwiastek w szeregu pierwiastków cyklicznych pochodzenia morskiego bardziej do sodu niż wapnia. Pierwiastki te przemieszczane są wodami rzek do mórz, gdzie następuje ich geochemiczna dyferencjacja. Wapń w znacznie większym stopniu niż magnez usuwany jest z roztworu w postaci węglanu bądź to w wyniku działalności biogenicznej, bądź też dzięki procesom nieorganicznym. Efektem tego działania jest niska zawartość rozpuszczonego Ca w wodzie morskiej. Magnez, którego większość soli jest dobrze rozpuszczalna, pozostaje w wodzie mor-

skiej w ilościach prawie nie zmienionych, zajmując w rzędzie jonów obecnych w oceanach miejsce tuż po sodzie. Wytrącanie się wodorotlenku magnezu zaczyna się przy $\text{pH} = 10$. W wodach morskich, nawet podczas aktywnej fotosyntezy, pH nie osiąga tak wysokich wartości.

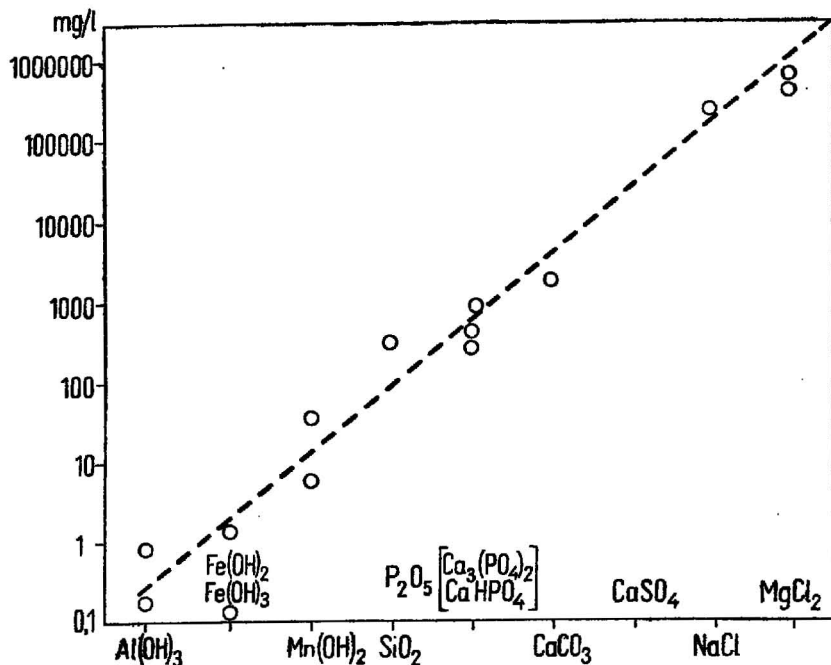
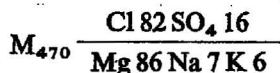


Fig. 1. Rozpuszczalność niektórych ważniejszych składników osadów (wg L. B. Ruhina, fide G. V. Chilingar i in., 1967)
Solubility of some more important components of deposits (according to L. B. Ruhin, fide G. V. Chilingar et al., 1967)

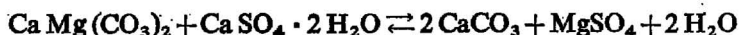
Wraz z czystym węglanem wapnia, wytrąca się także dolomit, który jest podwójną solą węglanu wapnia i magnezu. Chociaż proces ten zachodzi na małą skalę, pewne ilości autogenicznego dolomitu są pospolite w osadach głębokomorskich. Węglan magnezu jest łatwiej rozpuszczalny niż węglan wapnia i jakkolwiek wody morskie zawierają trzykrotnie więcej magnezu niż wapnia, nie są nasycone węglanem magnezu i jego wytrącanie jest o wiele trudniejsze niż węglanu wapnia. Z tego względu magnez jest jednym z ostatnich składników krystalizujących podczas ewaporacji zbiorników morskich. Kolejność krystalizacji składników z roztworów przedstawiono (według G. V. Chilingar, H. I. Bissell, K. H. Wolf, 1967) na fig. 1. W kolejności $\text{Al} - \text{Fe} - \text{Mn} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaCO}_3 - \text{CaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{MgCl}_2$ rozpuszczalność stopniowo wzrasta od Al do MgCl_2 , przy czym różnice w rozpuszczalności różnych składników związane są ze zmianą charakteru roztworu od stanu koloidalnego do roztworów rzeczywistych.

Podczas odparowywania wody morskiej wzrostowi jej mineralizacji towarzyszy zwiększanie się procentowego udziału magnezu. Wzrost ten

obserwuje się szczególnie przy mineralizacjach ponad 300 g/l, roztwór zaś o stężeniu ponad 400 g/l jest już chlorkowo-magnezowy ($Mg^{2+} > 80\%$ mvali). Doświadczenia przeprowadzone przez W. P. Ilińskiego (E. W. Pinneker, 1967) wykazały, że po osiągnięciu mineralizacji 470 g/l z roztworu wytrąca się karnalit, a skład roztworu jest następujący:



Magnez odgrywa dużą rolę w procesach metasomatozy i diagenetycznych przeobrażeń skał. Jego aktywny charakter ujawnia się w sposób szczególny w procesach diagenety osadów węglanowych, z którymi związana jest większość procesów dolomityzacji i dedolomityzacji utworów węglanowych. Procesom tym towarzyszą reakcje wymiany jonowej, związane z odprowadzaniem i doprowadzaniem magnezu do osadów podlegających przemianom. Wiele dolomitów powstało przypuszczalnie z osadów wapiennych, dzięki metasomatycznej akcji roztworów bogatych w magnez, które podstawiają wapń w strukturach kalcytowych i aragonitowych. Równocześnie stwierdza się zubożenie w stront takich osadów (H. Ważny, 1969). Procesy dedolomityzacji są generalnie biorąc rzadsze i wg R. W. Fairbridge'a (vide G. V. Chilingar, H. I. Bissell i in., 1967) polegają na metasomatycznym podstawianiu dolomitu przez kalcyt. Może to być także rezultat zwykłego ługowania cząsteczki przez cząsteczkę roztworu, a następnie selektywnego usunięcia $MgCO_3$. Reakcja zachodzi wg schematu:



Dowodem na obecność procesu oddolomityzowania jest występowanie wtórnego kalcytu, kawernistość wapieni oraz obecność magnezowych jezior i stężonych roztworów magnezu w depresjach.

Wśród skał osadowych największa ilość magnezu przypada na utwory węglanowe — wapienno-dolomityczne i dolomityczne. Maksymalna koncentracja magnezu spotykana w skałach dolomitycznych wynosi ok. 13% Mg. Osady ilaste charakteryzują się zwykle wyższą zawartością MgO niż CaO, chociaż w wodach rzecznych ilość wapnia jest znacznie większa niż magnezu. Wyjaśnieniem tego zjawiska jest większa sorpcja jonów Mg przez naładowane cząsteczki ilaste. Rozdział jonów w tym procesie jest uwarunkowany ich elektrolityczną dysocjacją oraz elektrostatycznymi właściwościami warstw ilastych. E. Czajor i J. Czermiński (1967) porównując częstość pierwiastków głównych w skałach osadowych Polski w wydzielonych cyklach geologicznych (cykl I—III) stwierdzili sukcesywny spadek zawartości magnezu. Jednocześnie zaznacza się wzrost częstości wapnia i chloru w III cyklu. Zjawisko to wiąże z rozwojem w II i III cyklu ogromnej ilości skał węglanowych (dewon, jura, kreda), a także produktów ewaporacji głównie w cechsztynie Niżu Polskiego. Zmniejszanie się częstości magnezu, któremu towarzyszy silny wzrost częstości wapnia, wspomniani autorzy łączą z malejącym stopniem dolomityzacji wśród coraz młodszych utworów węglanowych.

Częstość występowania magnezu w poszczególnych typach skał osadowych Polski według E. Czajor i J. Czermińskiego (1967) przedstawia się następująco:

skały okruchowe i ilaste (bez Karpat)	1,24% Mg
skały węglanowe (bez Karpat)	2,20% Mg
skały osadowe w Polsce	1,30% Mg

Częstość magnezu w poszczególnych cyklach geologicznych (wg E. Czajor, J. Czermińskiego, 1967):

cykl	I — kambryjsko-ordowicko-sylurski	2,14% Mg
	II — dewońsko-karbońsko-dolnopermski	1,22% Mg
	III — cechsztyńsko-mezozoiczn-trzeciorzędowy	0,90% Mg

Częstość magnezu w poszczególnych cyklach w różnych typach skał osadowych (E. Czajor, J. Czermiński, 1967):

Cykl	Typy skał	Częstość Mg w % wag.
I	kambryjsko- okruchowe i ilaste	1,86
	-ordowicko- węglanowe	5,96
	-sylurski krzemionkowe	0,22
II	dewońsko- okruchowe i ilaste	0,97
	-karbońsko- węglanowe	2,05
	-dolnopermski	
III	cechsztyńsko- okruchowe i ilaste	0,72
	-mezozoiczn- węglanowe	1,55
	trzeciorzędowy krzemionkowe	0,44
	ewaporacyjne	0,65

Zawartość magnezu w poszczególnych typach skał osadowych cechsztynu z terenu monokliny przedsudeckiej według H. Ważny (1967) ilustruje następujące zestawienie:

Typy skał	Mg w % wag.
anhydryty	min. 0,03 — max. 1,55
węglanowe	min. 0,94 — max. 9,62
okruchowe i ilaste	min. 0,70 — max. 3,49

Porównanie danych dla cyklu III ze średnimi zawartościami magnezu w osadach cechsztynu z terenu monokliny przedsudeckiej prowadzi do wniosku o ogólnie wyższych koncentracjach magnezu w tych utworach. Dotyczy to szczególnie skał węglanowych, w których średnie zawartości Mg wahają się w granicach 0,94—9,62% Mg. Należy przypuszczać, że i w tym przypadku wysoka zawartość magnezu w tych skałach jest związana z procesami dolomityzacji.

Magnez odgrywa dużą rolę w glebowo-powierzchniowym cyklu procesów naturalnych. Zawartości tego pierwiastka wahają się bardzo znacznie w różnych pod względem genetycznym typach gleb. Średnia zawartość magnezu w glebach wynosi 0,6%, a w organizmach żywych 0,07%.

WYSTĘPOWANIE MAGNEZU W WODACH

Rola magnezu w poszczególnych typach wód jest zróżnicowana. Zawartości tego pierwiastka w wodach uzależnione są od wielu czynników. Na zmianę składu chemicznego wód o typie reliktowym wpływają przede wszystkim następujące procesy (wg G. V. Chilingar, H. H. Rieke, 1969):

- fizyczne (kompakcja),
- chemiczne (reakcje pomiędzy minerałami skał, substancją organiczną i roztworami interstycjalnymi i in.),
- fizyczno-chemiczne (filtracja roztworów przez naładowane elektrycznie cząsteczki ilaste, adsorpcja i in.),
- biochemiczne.

Szczegółowa charakterystyka magnezu we wszystkich typach wód nie jest zadaniem niniejszej pracy; autorzy ograniczyli się jedynie do podania różnic w wagowej i procentowej zawartości tego składnika w różnych wodach.

Wody atmosferyczne charakteryzują się, jak wiadomo, znikomą mineralizacją ogólną. Tylko na obszarach uprzemysłowionych wody te mogą zawierać do kilkuset, a sporadycznie do kilku tysięcy mg/l soli. W związku z tym ilość magnezu również ulega wahaniom. Na obszarze Europy stwierdzona ilość tego pierwiastka w wodach atmosferycznych (deszcz, śnieg, grad) waha się od 0 do 50 mg/l, ale najczęściej wynosi 0,5—2 mg/l.

Spośród głównych kationów (Na, Ca i Mg) magnez niemal zawsze odgrywa najmniejszą rolę i dość często nie można go w ogóle oznaczyć ilościowo. W ujęciu procentowym zawartość magnezu w tych wodach nie przekracza 10—30% mvali (w stosunku do wszystkich kationów). Tylko w niektórych wodach atmosferycznych magnez może osiągać procentowo większe ilości, zajmując niekiedy drugie miejsce wśród kationów. Do rzadkich wyjątków należą wody o przewadze Mg (stwierdzono do 80% mvali). W poszczególnych rejonach badań stwierdzono wielokrotnie, że zawartość Ca w omawianych wodach jest wyższa od ilości Mg. Różnica ta bywa nawet dziesięciokrotna. Spotyka się jednak niekiedy wody, w których wskaźnik $\frac{rCa^{2+}}{rMg^{2+}}$ jest mniejszy od 1, a sporadycznie spada nawet do około 0,2.

Wody powierzchniowe na kontynentach mają silnie zróżnicowany skład chemiczny i ogólną mineralizację. W dużym stopniu zależy to od czynników klimatycznych, składu wód atmosferycznych i dopływających wód podziemnych oraz ścieków.

Najczęściej są to wody zwykłe (słodkie) o ogólnej mineralizacji do 1 g/l, w których składzie przeważają jony Ca^{2+} i HCO_3^- . W innych niż umiarkowane warunkach klimatycznych mineralizacja tych wód może być bardzo mała (kilkadziesiąt mg/l) lub bardzo wysoka (kilkadziesiąt g/l). Przykłady takich wód podano w tab. 1. Wyjątkową pozycję zajmują, poza wodami mórz i oceanów, te jeziora, w których przebiegają procesy wytrącania osadów chemicznych.

Zachowanie się magnezu w wodach rzek i jezior jest również bardzo różne. Jego zawartość waha się od śladów do 50 g/l. Śladowe i niewielkie ilości magnezu stwierdzono nie tylko w wodach o bardzo małej mineralizacji, lecz również w niektórych wodach (np. niektóre jeziora w USA) o stężeniu ponad 300 g/l.

Istnieją też wody o bardzo małej mineralizacji, ale zawierające magnez w ilościach dominujących wśród kationów. Przykładem mogą być wody powierzchniowe w niektórych rejonach na północy ZSRR. W rejonie No-

rińska woda w kilku jeziorach odzwierciedla skład dolomitów występujących w rejonie zailania tych wód. Ogólna mineralizacja „dolomitowych” wód wynosi 90—100 mg/l. Wśród anionów przeważa HCO_3^- , zaś wśród kationów — Ca^{2+} i Mg^{2+} (E. E. Kuzmin, E. W. Posochow, 1968). Podobne wody występują również w jeziorze Onega (tab. 1).

Tabela 1

Skład chemiczny niektórych wód powierzchniowych

Nazwa zbiorowiska wód	Ogólna mineralizacja w g/l	Aniony w % mvali			Kationy w % mvali		
		Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+ + K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Ocean	34,5	90	0,4	9	79	3	18
Morze Czarne	17,8	90	—	9	77	—	18
Morze Kaspijskie	13	60	—	28	64	—	27
Morze Martwe (strefa powierzchniowa)	0,3	97	—	3	27	13	60
Jezioro Onega	0,03	20	64	—	—	52	33
Rzeka Wołga	0,46	—	54	37	—	67	29
Rzeki Południowej Ameryki (średnio)	—	11,5	76,7	11,8	15,9	68,6	15,5

W wodzie jeziora Sewan w Armenii zawartość magnezu jest dość wysoka (45,2 mg/l). Ponieważ na terenach nawadnianych wodą z tego jeziora (30% pól Armenii) obserwuje się stosunkowo małą ilość zachorowań na raka, zaczęto przypuszczać, że ma to pewien związek z zawartością magnezu w wodzie Sewanu (A. W. Czaklin, 1967).

Dla porównania roli magnezu w różnych wodach stosuje się często wskaźnik $\frac{r \text{Ca}^{2+}}{r \text{Mg}^{2+}}$. Już choćby z podanych wyżej stwierdzeń jasno wynika, że w wodach rzek i jezior wskaźnik ten waha się w bardzo szerokich granicach. Najczęściej wynosi on 2—6, a dla średniego składu wód rzecznych wskaźnik ten przyjmuje się jako równy 3,67.

Wody oceanów i mórz są stosunkowo najlepiej rozpoznane. Skład chemiczny wód w poszczególnych morzach i oceanach różni się nieco, ale różnice te są nieporównanie mniejsze niż w wodach atmosferycznych, rzecznych, jeziornych i podziemnych. Średni skład wody oceanicznej można przedstawić w sposób następujący (O. A. Alekin, 1953):

$$M_{35} \frac{\text{Cl } 90 \text{ SO}_4 \text{ 9}}{(\text{Na} + \text{K}) \text{ 79 Mg } 18 \text{ Ca } 3}$$

Wskaźnik $\frac{r \text{Ca}^{2+}}{r \text{Mg}^{2+}}$ dla wód oceanu przyjmuje się najczęściej 0,20.

Zmiana składu chemicznego wody morskiej podczas wzrostu jej mineralizacji rzuca pewne światło na kierunki przeobrażania się niektórych

wód podziemnych. Oczywiście jest, że ze względu na środowisko skalne, różny czynnik czasu itd., nie można tutaj mówić o pełnej analogii tych procesów.

W związku z omawianym zagadnieniem warto jeszcze zwrócić uwagę na zmienność składu chemicznego wód morskich w skali czasu geologicznego. Problem ten nie jest dostatecznie rozpoznany i nadal istnieją poglądy skrajne. I tak odnośnie do mineralizacji wód w pierwotnym oceanie istnieje zarówno pogląd, że były to wody o małej mineralizacji (np. A. Lane, 1945, *vide* E. W. Posochow, 1969), jak i pogląd o ich mineralizacji zbliżonej do wód obecnego oceanu (np. T. F. Bojko, 1969). Ogólnie rzecz biorąc przeważa pogląd, że skład chemiczny hydrosfery, a w tym i wód morskich, jest zmienny w historii geologicznej; obecny skład wód jest wynikiem długiego procesu ich przeobrażania się, m. in. pod wpływem zmian litosfery i atmosfery. Badacze zajmujący się paleohydrochemią są zgodni co do tego, że woda pierwotnego oceanu różniła się od obecnego jej składu przede wszystkim inną zawartością głównych kationów. Według A. B. Ronowa (1964) woda protoceanu była sodowo-wapniowo-magnezowa (Na-30, Ca-29, Mg-24, K-17% mvali). Prawdopodobnie w dolnym proterozoiku rozpoczął się proces wzbogacania wód oceanu w sól i wytrącanie w osad wapnia, magnezu i potasu. Wapń i magnez przechodziły w stan stały w postaci wapieni i dolomitów. Szereg autorów m. in. G. V. Chilingar (1956) stwierdza, że ilość magnezu wytrącanego w osad z wody morskiej malała z biegiem czasu i w kenozoiku spadła prawie do zera. W paleozoiku wapń i magnez wytrącają się z wody morskiej w stosunku 2 : 1 do 5 : 1, zaś w mezozoicznych utworach węglanowych stosunek ten wynosi 90 : 1 (podaje się za E. W. Posochowem, 1969).

Jeśli przyjąć, że począwszy od mezozoiku skład chemiczny wód morskich nie ulegał zasadniczym zmianom, oraz że wszystkie sole w wodzie morskiej pochodzą z rzek, to można obliczyć czas, jaki potrzebny jest dla pełnej wymiany soli znajdujących się w morskiej wodzie. Dla magnezu uzyskano stosunkowo małą wartość 12,8 miliona lat (T. F. Bojko, 1969). Najdłuższy jest cykl wymiany bromu — 117 milionów lat. Obliczenia te noszą, oczywiście, charakter orientacyjny, na co m. in. wpływa konieczność posługiwania się pojęciem średniego składu chemicznego wód rzecznych oraz fakt, że pewne ilości soli przynoszone są do morza przez opady atmosferyczne i wiatry.

Wody podziemne charakteryzują się, jak powszechnie wiadomo, bardzo dużymi różnicami składu chemicznego i ogólnej mineralizacji. Magnez występujący w wodach podziemnych należy do makroskładników, ale najczęściej pod względem procentowej zawartości jest on na trzecim miejscu wśród kationów (po Na^+ i Ca^{2+}). Stosunkowo największą rolę odgrywa magnez w wodach o małej mineralizacji. Dość często wody te zawierają go w ilościach ponad 20% mvali. W wodach mineralnych takie zawartości magnezu spotykamy rzadko. Tylko w bardzo silnie zmineralizowanych wodach (ponad 200 g/l) składnik ten występuje w procentowo większych ilościach. Jednak bardzo rzadko odgrywa on rolę kationu dominującego. V. Zýka (1958) omawiając warunki hydrochemiczne na obszarze Europy środkowej stwierdza, że wody chlorkowo-magnezowe znane są tylko z terenu Niemiec, zaś siarczanowo-magnezowe występują na bardzo małych terenach Czechosłowacji i Węgier.

W związku z powyższym stwierdzenie E. W. Posochowa (1963), że w silnie stężonych wodach chlorkowych wśród kationów nierzadko dominuje magnez ($Mg > Na > Ca$), trzeba uznać za mało przekonywające. Być może, intencją autora było zwrócenie uwagi na istnienie takich wód w przyrodzie i konieczność uwzględniania ich we wszystkich klasyfikacjach hydrochemicznych (sformułowanie to znajduje się w artykule krytykującym klasyfikację hydrochemiczną wód podziemnych).

Z drugiej jednak strony — stwierdzenie W. Engelhardta (1960), że wody podziemne zawierają procentowo mniej magnezu niż woda morska, nie może być odnoszone do wszystkich wód. W wodzie morskiej magnez stanowi około 18‰ mvali kationów, zaś w niektórych wodach podziemnych przekracza on 20—30, a sporadycznie nawet 50‰ mvali. Wspomniany autor stwierdza, że magnez w wodach podziemnych na terenie USA i północno-zachodnich Niemiec nie przekracza 10‰ mvali, a za ilość wyjątkowo dużą uznaje 21‰ mvali tego pierwiastka w wodach cechsztyńskiego dolomitu w jednym z rejonów Niemiec.

W świetle dostępnej literatury można podzielać pogląd, że na rozpoznanych dotychczas głębokościach podziemne wody magnezowe występują rzadko. Wody o przewadze magnezu nad innymi kationami spotyka się bardzo rzadko, a w Europie związane są one głównie z utworami perm-skimi.

Dotychczasowe obserwacje nie wskazują na istnienie wyraźniejszego związku między zawartością magnezu i ogólną mineralizacją wód. Małe ilości tego pierwiastka spotyka się zarówno w wodach o niewielkiej, jak i o dużej mineralizacji ogólnej. W niektórych silnie zmineralizowanych wodach magnez występuje w niewielkich ilościach, w innych zaś jego zawartość przekracza 50 g/l.

Ogólnej zależności z mineralizacją wody nie wykazuje też procentowa (w stosunku do pozostałych kationów) zawartość magnezu. Związek taki może być stwierdzony w skali regionów hydrochemicznych. Na złożony charakter związku między zawartością magnezu a ogólną mineralizacją wód podziemnych wskazuje m. in. praca M. A. Martynowej i W. S. Samarinej (1966).

Na zawartość w wodzie każdego składnika, w tym również i magnezu, ma wpływ wiele czynników. Do najważniejszych spośród nich należy skład chemiczny skał, a dla wód głębszych również ich wiek i stopień reliktowości.

Wpływ składu skał na zawartość w wodzie magnezu jest oczywisty, ale jednocześnie trudno jest ustalić liczbowe wskaźniki tej zależności. Dla uzyskania informacji na ten temat wykonywano szereg doświadczeń laboratoryjnych. I tak A. A. Kołodziejna (1963) ustaliła, że kontakt skał węglanowych z wodami atmosferycznymi (woda ze świeżego śniegu) o ogólnej mineralizacji 24 mg/l (przeważają jony SO_4^{2-} i Na^+) prowadzi do wzrostu ogólnej mineralizacji do ponad 200 mg/l oraz do zmiany składu chemicznego wody (przewaga jonów HCO_3^- , Ca^{2+} i Mg^{2+}). Maksymalne zawartości magnezu wykazują wody współdziałające z dolomitami. W przyrodzie związek taki również istnieje, i to przy różnych mineralizacjach wody.

Dotychczasowe badania nie doprowadziły do ustalenia wyraźnych związków zawartości magnezu z innymi składnikami chemicznymi wód

podziemnych. Jeden z najczęściej określanych wskaźników $\frac{r \text{Ca}^{2+}}{r \text{Mg}^{2+}}$ waha się w szerokich granicach. Z. Pazdro (1964) stwierdza, że w wodach zwykłych i słabo zmineralizowanych wskaźnik ten wynosi 2—6. Jeśli uwzględnić wody o bardziej unikalnym składzie chemicznym, to rozpiętość ta może być nawet większa. Bardzo rzadko, ale spotyka się jednak wody o wskaźniku $\frac{r \text{Ca}^{2+}}{r \text{Mg}^{2+}} < 2$, a nawet mniejszym od 1. Jeśli wziąć pod uwagę również wody mineralne, to omawiany stosunek waha się od 0,1 do kilkuset, ale chyba najczęściej jego wartość wynosi 2—10. Przy opracowywaniu dużej ilości oznaczeń daje się zauważyć pewna tendencja do zmniejszania się tego wskaźnika wraz ze wzrostem ogólnej mineralizacji wód.

PODZIEMNE WODY MAGNEZOWE NA OBSZARZE POLSKI

Powszechnie znany jest znaczny udział magnezu wśród kationów występujących w wodach zwykłych (słodkich) na terenie Polski. Dlatego też w niniejszym opracowaniu uwagę skupiono na wodach mineralnych. Tylko kilkadziesiąt spośród kilku tysięcy analiz chemicznych wód mineralnych dotyczyło takich wód, które można określić jako magnezowe (fig. 2). Jeśli uwzględnić także fakt, że duża ilość spośród badanych próbek pochodzi z monokliny przedsudeckiej, to rzadkość występowania tego typu wód stanie się jeszcze bardziej jaskrawa.

Na fig. 3 przedstawiono związek między zawartością magnezu i ogólną mineralizacją wód magnezowych. Trzeba jednak podkreślić, że ze względu na przyjętą skalę rysunku nie uwzględniono na nim wszystkich punktów o mniejszych mineralizacjach wód (do 5—6 g/l). Zawartości magnezu były w nich podobne jak w punktach, które znalazły się na wykresie. Fig. 3 wskazuje, że ilość magnezu w wodach podziemnych Polski waha się w bardzo szerokich granicach i maksymalne — spośród stwierdzonych dotychczas — jego zawartości wynoszą aż 51,6 g/l. Należy zaznaczyć, że pewien wpływ na podwyższoną koncentrację Mg w tych próbkach może mieć kwasowanie otworów. W ilościach powyżej 20 g/l magnez występuje w niektórych silnie stężonych roztworach wodnych (o ogólnej mineralizacji ponad 200 g/l). Omawiany wykres dowodzi również, że zawartości magnezu ponad 20‰ mvali spotyka się przy różnych ogólnych mineralizacjach wód (od 1 do ponad 400 g/l). W niektórych wodach magnezowych stosunek $\frac{\sum \text{składników}}{\text{Mg}^{2+}}$ (w jednostkach wagowych) obniża się aż do 10, a niekiedy nawet do mniejszych wartości.

Względna zawartość magnezu (w stosunku do innych kationów, w ‰) jest w omawianych wodach również zróżnicowana. W wodach o mineralizacji ponad 1 g/l duże zawartości magnezu stosunkowo najczęściej spotyka się przy bardzo dużych mineralizacjach ogólnych, tj. ponad 200 g/l. Przy mniejszych mineralizacjach częstotliwość występowania wód o zawartości $\text{Mg}^{2+} > 20\%$ mvali jest mniejsza. W wodach o mineralizacji kilka do 200 g/l magnez osiąga maksymalnie 20—30‰ mvali, w przypadkach zaś większych mineralizacji spotyka się go również w ilościach

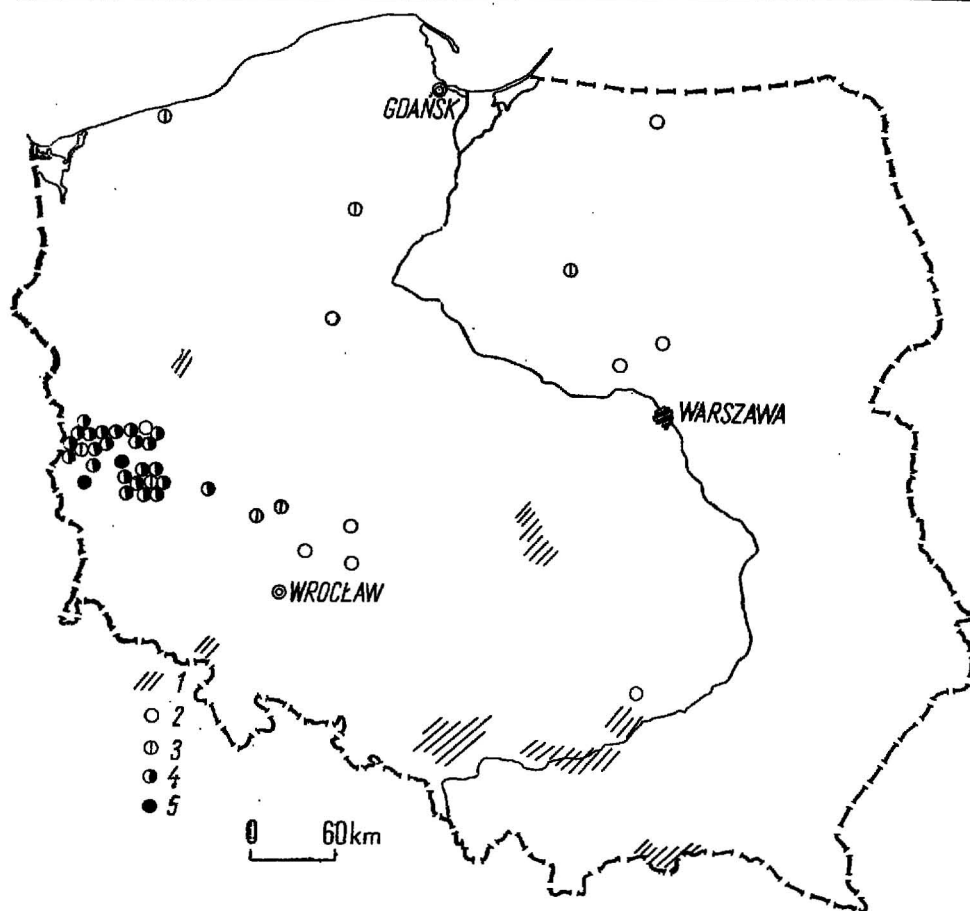


Fig. 2. Występowanie wód magnezowych na obszarze Polski
Occurrence of magnesium water in the area of Poland

W wodach o mineralizacji ponad 1 g/l stwierdzono następujące maksymalne zawartości magnezu, w g/l Mg^{2+} : 1 — do 1; 2 — 1÷10; 3 — 10÷20; 4 — 20÷50; 5 — ponad 50

In water showing mineralization more than 1 g/l are ascertained maximum amounts of magnesium (g/l Mg^{2+}): 1 — up to 1; 2 — 1 to 10; 3 — 10 to 20; 4 — 20 to 50, 5 — more than 50

40—60% mvali. Istnieją, oczywiście, również wody o mineralizacji ponad 200 g/l i zawartości magnezu poniżej 20% mvali. Różnorodność taka związana jest zapewne z tym, że na zawartość magnezu ma wpływ szereg czynników środowiska geochemicznego, a m.in. skład chemiczny skał.

W wodach magnezowych na obszarze Polski zależność między wskaźnikiem $\frac{rCa^{2+}}{rMg^{2+}}$ a ogólną mineralizacją nie jest zbyt wyraźna. Na fig. 4 wi-

dać, że stosunek ten nieco częściej bywa mniejszy przy dużych mineralizacjach, ale na większe skupienie punktów ma zapewne wpływ mniejsza ilość danych. Przy bardzo dużym uogólnieniu tego materiału można jednak stwierdzić, że wraz ze wzrostem ogólnej mineralizacji wód zwiększa

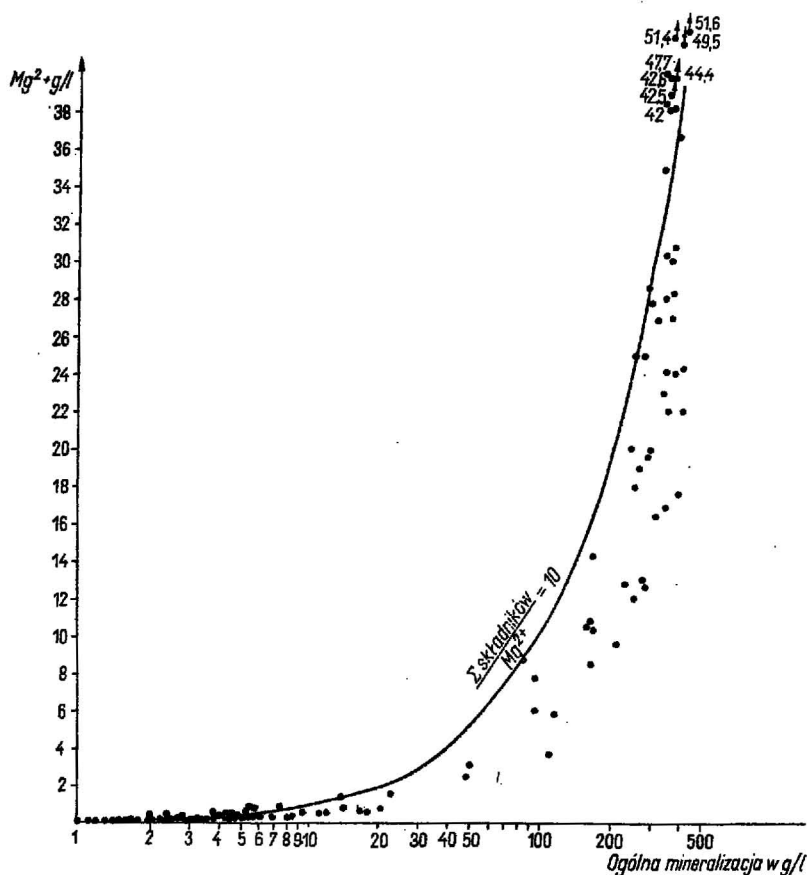


Fig. 8. Wykres zależności między ogólną mineralizacją wód a zawartością w nich magnezu
Diagram of relation between general water mineralization and magnesium content

się w nich rola magnezu. Wzrost zawartości magnezu następuje równocześnie ze zwiększaniem się ilości wapnia, ale związek ilościowy tych pierwiastków jest mało wyraźny, gdyż rozrzut punktów na fig. 5 jest duży i nie układają się one w określonym kierunku.

Brak korelacji między ogólną mineralizacją a stosunkiem liczbowym, określającym związek wapnia i magnezu, stwierdza również J. Pałys (1969). Autor ten posługując się wskaźnikiem $\frac{r \text{Mg}^{2+}}{r \text{Ca}^{2+}}$ stwierdza, że dla wód w utworach karbonu na Górnym Śląsku rzadko przekracza on wartość 1,5.

Na fig. 2 przedstawiono rozmieszczenie punktów, w których wody o mineralizacji ponad 1 g/l zawierają magnez w ilościach większych od 20% mvali. Lokalizacja tych punktów jest bardzo orientacyjna, każda zaś sygnatura oznacza, że w tym miejscu omawiane wody stwierdzono

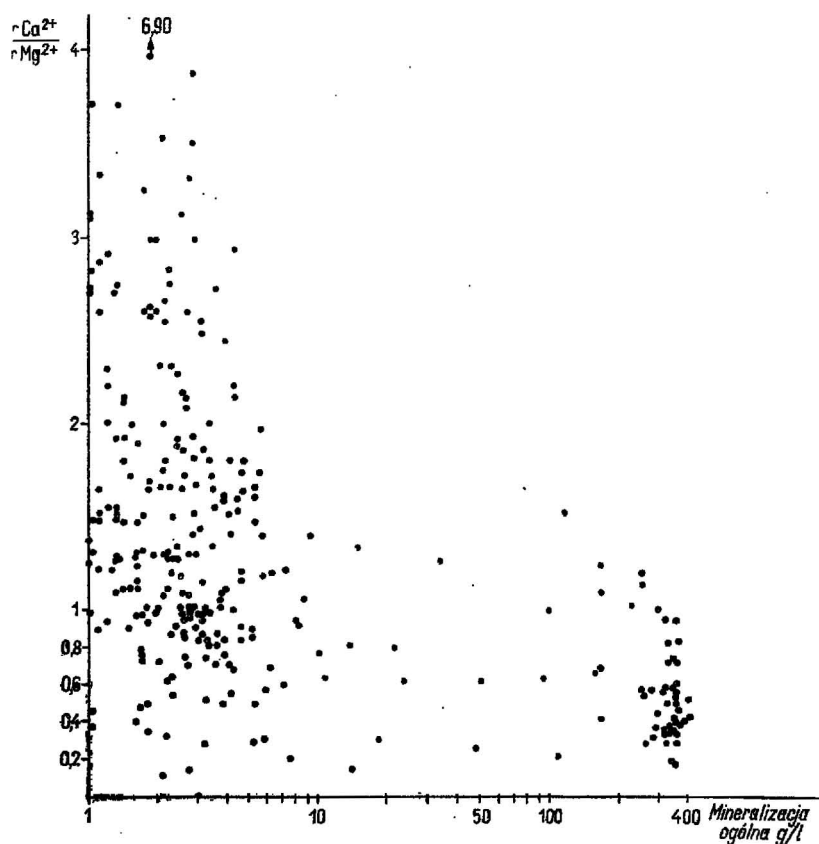


Fig. 4. Wykres zależności między ogólną mineralizacją wód a wskaźnikiem $\frac{rCa^{2+}}{rMg^{2+}}$.

Diagram of relation between general water mineralization and $\frac{rCa^{2+}}{rMg^{2+}}$ ratio

przynajmniej w jednym poziomie wodonośnym. Wody te nie występują jednak w całym profilu.

Ze wspomnianego szkicu wynika, że maksymalne zawartości magnezu występują w wodach utworów permskich na obszarze monokliny przed-sudeckiej. Są to wody chlorkowe o bardzo wysokiej mineralizacji ogólnej (często 200—400 g/l). Udział kationów jest w nich zmienny, gdyż poza najczęściej spotykanym przypadkiem $Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ występują również wody, w których kationy tworzą następujące szeregi (od największych do najmniejszych zawartości):

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 1) $Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$ | 2) $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+$ |
| 3) $Mg^{2+} > Ca^{2+}$ | 4) $Mg^{2+} > Na^+ > Ca^{2+}$ |

Wody te występują na głębokościach około 1000—1500 m w dolomitach, wapieniach i marglach. Dopływy tych wód do otworów są bardzo małe.

Duże zawartości magnezu w wodach utworów permskich stwierdzono również na obszarze NRD. Badania chemizmu wód przeprowadzone w północno-wschodniej części NRD i w Turyngii wykazały, że wśród anionów zdecydowanie przeważa Cl^- (92—98% mvali), zaś SO_4^{2-} , HCO_3^- i Br^- stanowią 0,2—8% mvali (E. P. Müller, 1969). W zależności od ilościowego stosunku kationów wyróżniono pięć rodzajów wód:

- 1) $\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$
- 2) $\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Mg}^{2+}$
- 3) $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$
- 4) $\text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$
- 5) $\text{Na}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$

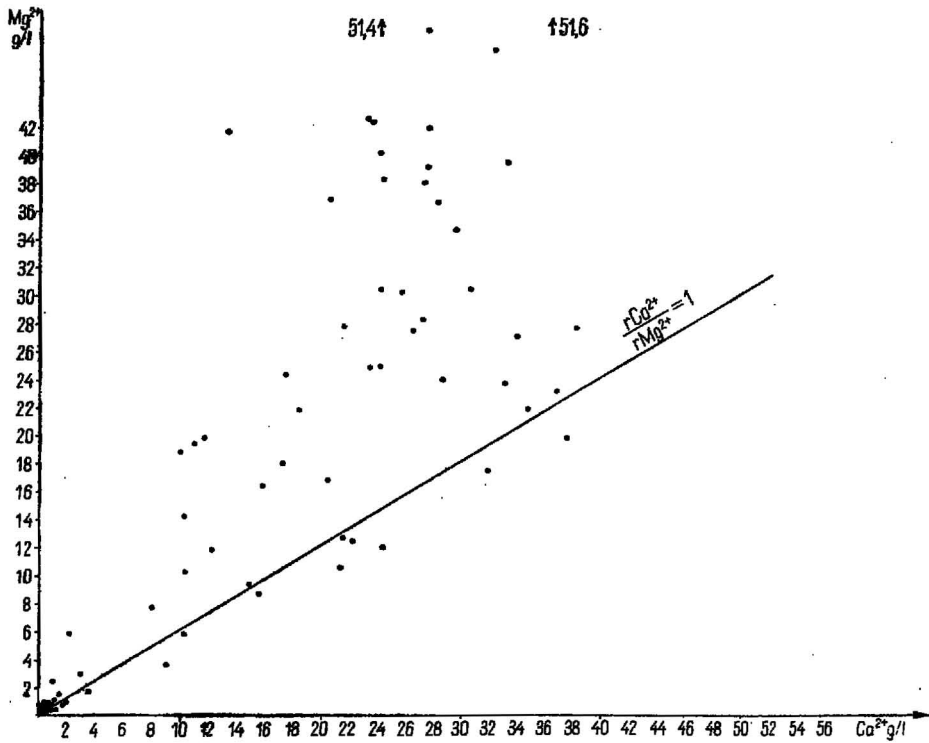


Fig. 5. Zawartość Mg^{2+} i Ca^{2+} w podziemnych wodach magnezowych na obszarze Polski

Content of Mg^{2+} and Ca^{2+} in magnesium ground water in the area of Poland

Bardzo bogate w magnez są tam wody dolomitu płytowego, a kationy tworzą następujące szeregi: $\text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$ oraz $\text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$.

Poza monokliną przedsudecką duże ilości magnezu w wodach podziemnych Polski stwierdzono też w kilku głębokich otworach na obszarze

centralnej i północnej Polski (do 20 g/l Mg^{2+}). Niewielkie wypływy ługów magnezowych stwierdzone były również w kopalniach soli w Kłodawie i Inowrocławiu.

Na terenie Górnego Śląska pierwiastek ten dość często osiąga zawartość ponad 20‰ mvali, przy niewielkich mineralizacjach ogólnych wody (2—6 g/l). Absolutne zawartości magnezu nie przekraczają wtedy 1 g/l, a najczęściej pozostają poniżej 0,3 g/l. W utworach karbonu wody zawierają maksymalnie około 4 g/l Mg^{2+} , co w tej wodzie stanowi 12‰ mvali (J. Pałys, 1969). Z przykładu tego widać, że wzrostowi mineralizacji ogólnej wód nie towarzyszy zwiększanie się procentowej zawartości magnezu.

Wody magnezowe o ogólnej mineralizacji kilku do kilkunastu g/l napotkano również w rejonie Niepołomic i Kazimierzy Wielkiej. Wody z głębokości kilkuset do 1500 m zawierają tam magnez w ilościach do 1 g/l. Do magnezowych — w przyjętym znaczeniu tego słowa — zaliczyć również należy niektóre wody lecznicze, np. w Krynicy, Piwnicznej i Muzynie.

WNIOSKI

1. Zawartość magnezu w wodach podziemnych na obszarze Polski waha się od śladów do ponad 50 g/l. Magnezowe (Mg^{2+} stanowi ponad 20‰ mvali kationów) wody mineralne występują stosunkowo rzadko, zaś wody o przewadze magnezu nad pozostałymi kationami — sporadycznie.

2. Dotychczasowe rozpoznanie zawartości magnezu w wodach podziemnych Polski zdaje się wskazywać na to, że najbardziej dogodne warunki dla koncentrowania się tego pierwiastka istnieją w permskich utworach węglanowych, a szczególnie w poziomie dolomitu głównego. W utworach tych występują znaczne ilości magnezu, a więc również w wodach, w których one powstawały lub uległy przeobrażeniom, pierwiastek ten osiągnął znaczne zawartości. Najwyższe zawartości magnezu stwierdza się w utworach dolomitu głównego (do 9,62‰ Mg). Poziom ten uważa się za pierwotne osady węglanowe, które uległy dolomityzacji w stadium przemian diagenetycznych. Stopień zdolomityzowania tych osadów wskazuje, że roztwory dolomityzujące były bardzo bogate w Mg. Fakt, że koncentracja magnezu mimo jego uruchomienia w procesach przeobrażeń pozostała wysoka, ma przypuszczalnie związek ze składem chemicznym wód międzywarstwowych, w których dominowały jony utrzymujące ten pierwiastek w stanie maksymalnie rozpuszczalnym, tj. jony SO_4^{2-} i Cl^- . Potwierdzeniem tych sugestii są utwory anhydrytowe i halitowe występujące powyżej i poniżej rozpatrywanych osadów węglanowych. Świadczy o tym również fakt dość często występującego impregnowania anhydrytem osadów dolomitycznych. Na obszarze monokliny przedsudeckiej znane są także miejsca występowania soli potasowo-magnezowych w obrębie cyklu Strassfurt w sąsiedztwie poziomu dolomitu głównego. Potwierdza to przypuszczenie o znacznym stężeniu soli magnezowych w wodzie morskiej w permskim zbiorniku na tym obszarze.

3. Kształtowanie się składu chemicznego silnie zmineralizowanych wód wapniowych i magnezowych nie jest dotąd wyjaśnione i w literaturze można spotkać bardzo różne poglądy. Występujące obecnie wody można bowiem traktować jako zamknięte resztki wód sedymentacyjnych,

tj. syngenetyczne wody reliktowe. Wody takie brały udział w procesach diagenetycznych, które — jak się ogólnie przyjmuje — prowadzą do gromadzenia chlorku magnezu w roztworze wodnym. Na obszarze monokliny przedsudeckiej w roztworze o maksymalnym stężeniu dominuje właśnie $MgCl_2$.

Przy rozważaniach nad genezą silnie zmineralizowanych wód można również przyjmować, że pochodzą one z późniejszych okresów geologicznych i że ich skład kształtował się w procesie współdziałania ze środowiskiem skalnym. Hipoteza ta jest, oczywiście, tylko wtedy prawdopodobna, gdy w utworach występują dostateczne ilości rozpuszczalnych związków chemicznych. Przy ustalaniu pochodzenia wód nie można również pomijać możliwości istnienia (w dawnych okresach geologicznych) mórz o innym niż obecny składzie chemicznym wody.

Ocena przedstawionych faktów i ich logiczny związek z geochemicznymi tendencjami magnezu (duża rozpuszczalność jego soli, odwrotna korelacja z Sr, maksymalny udział w poziomie dolomitu głównego) pozwalają przypuszczać, że przynajmniej pewna część silnie stężonych roztworów wodnych w utworach permskich na obszarze monokliny przedsudeckiej jest pozostałością wód zbiornika permskiego. Chodzi tu głównie o te wody, które występują w warstwach hydrodynamicznie izolowanych.

Bez badań specjalnych, na przykład składu izotopowego wód, trudno jest ustalić udział wód młodszych i rolę procesów ługowania.

4. Na zawartość magnezu w wodach podziemnych wpływa szereg czynników, co utrudnia określenie spodziewanych jego ilości. Między innymi nie stwierdzono powszechnej i jednoznacznej zależności między zawartością magnezu i ogólną mineralizacją wody.

5. Wskaźnik $\frac{rCa^{2+}}{rMg^{2+}}$ waha się w bardzo szerokich granicach, bo od 0,1 do kilkuset, ale najczęściej od 2 do 10.

6. W określonych przypadkach wody magnezowe mogą być traktowane jako surowiec do produkcji magnezu. Celowość badań technologicznych należy jednak uzależnić od wielkości zasobów tych wód i kosztów ich wydobycia.

Zakład Hydrogeologii i
Zakład Geochemii Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 22 września 1969 r.

PIŚMIENNICTWO

- CHILINGAR G. V. (1956) — Relationship between Ca/Mg ratio and geologic age. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists., 40, nr 9, p. 2256—2266.
- CHILINGAR G. V. BISSELL H. L., WOLF K. H. (1967) — Diagenesis of carbonate rocks. Developments in sedimentology, 8, Amsterdam, London, New York. Elsevier Publishing Company.

- CHILINGAR G. V., RIEKE H. H. (1939) — Some chemical alteration of subsurface waters during diagenesis. *Chem. Geol.*, 4, nr 1/2, p. 235—253. Amsterdam. Elsevier Publishing Company.
- CZAJOR E., CZERMIEŃSKI J. (1967) — Częstość pierwiastków głównych w skałach osadowych Polski (bez Karpat). *Kwart. geol.*, 11, p. 221—229, nr 2. Warszawa.
- ENGELHARDT W. (1960) — *Der Porenraum der Sedimente*. Berlin-Göttingen-Heidelberg.
- ISAACS J. D., SCHMITT W. R. (1965) — *Zasoby wód morskich*. W: *Najnowsze osiągnięcia nauki i techniki*, p. 716—720. PWN. Warszawa.
- MÜLLER E. P. (1969) — Zur Geochemie der Tiefenwässer und der organischen Substanz im Nordteil der DDR. *Zeitsch. f. angew. Geol.*, 15, H. 3, p. 113—124. Berlin.
- PALYS J. (1969) — *Mikropierwiastki w solankach karbonu na Górnym Śląsku*. Arch. Inst. Geol. (maszynopis). Warszawa.
- PAZDRO Z. (1964) — *Hydrogeologia ogólna*. Wyd. Geol. Warszawa.
- RANKAMA K., SAHAMA T. G. (1955) — *Geochemistry*. The University of Chicago Press. Chicago.
- WAŻNY H. (1967) — *Pierwiastki śladowe w cechszynie Polski zachodniej*. *Biul. Inst. Geol.*, 213, p. 5—63. Warszawa.
- WAŻNY H. (1969) — *Stront w utworach węglanowych cechszyny Polski*. *Kwart. geol.*, 13, p. 322—337, nr 2. Warszawa.
- ZYKA V. (1958) — *Geochemická zonalnost minerálnich vod Středni Evropy*. *Geologický Sborník*, 9, p. 265—299, nr 2. Bratislava.
- АЛЕКИН О. А. (1953) — *Основы гидрохимии*. Ленинград.
- БОЙКО Т. Ф. (1969) — *Металлоносность поверхностных вод и рассолов*. Изд. „Наука”, Москва.
- КОЛОДЯЖНАЯ А. А. (1963) — *Режим химического состава атмосферных осадков и их метаморфизация в зоне аэрации*, Изд. АН СССР. Москва.
- КУЗЬМИН Е. Е., ПОСОХОВ Е. В. (1968) — *Химический состав поверхностных и подземных вод Норильского района*. „Гидрохимические материалы”, 47, стр. 63—76.
- ЛУКАШЕВ К. Н. (1964) — *Геохимическое поведение элементов в гипергенном цикле миграции*. Изд. „Наука и Техника”. Минск.
- МАРТЫНОВА М. А., САМАРИНА В. С. (1966) — *О некоторых закономерностях поведения главных компонентов природных вод*. „Вопросы гидрогеологии и гидрохимии”, стр. 47—65. Изд. Ленингр. Унив.
- ПИННЕКЕР Е. В. (1967) — *Палеогидрогеологические реконструкции и возраст рассолов Ангаро-Ленского артезианского бассейна. Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока*. Изд. „Наука”, стр. 37—56. Москва.
- ПОСОХОВ Е. В. (1963) — *По поводу статьи Л. С. Балашова „О двух генетических классах солёных вод в осадочных отложениях”*. *Гидрохимические материалы*, стр. 115—119. Изд. АН СССР. Москва.
- ПОСОХОВ Е. В. (1969) — *Формирование химического состава подземных вод*. Ленинград.
- РОНОВ А. Б. (1964) — *Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы*. *Геохимия*, 8, стр. 715—744.
- СУГАВАРА КЕН (1964) — *Миграция элементов в гидросфере и атмосфере. Химия земной коры*, II, стр. 469—479. Изд. „Наука”. Москва.
- ЧАКЛИН А. В. (1967) — *Путешествия за тайной*. Изд. „Мысль”. Москва.

Зенобиуш ПЛОХНЕВСКИ, Халина ВАЖНЫ

МАГНИЕВЫЕ ВОДЫ ПОЛЬШИ НА ФОНЕ ГЕОХИМИИ МАГНИЯ

Резюме.

Целью настоящей работы являлось описание геохимических свойств магния и его содержания в магниевых водах Польши, т. е. в тех минеральных водах, в которых он составляет свыше 20% мг — экв. всех катионов. Данные, касающиеся размещения этих вод, опираются на результаты нескольких тысяч химических анализов минеральных вод Польши. На фигуре 2 представлено размещение пунктов, в которых воды с минерализацией свыше 1 г/л, содержат магний в количестве превышающем 20% мг — экв.

Исследования показали, что количество магния в подземных водах Польши колеблется в очень широких пределах и его максимальное количество, из всех определенных до сих пор, составляет 51,6 г/л (фиг. 3). В количестве свыше 20 г/л магний содержится в сильно насыщенных водных растворах (с общей минерализацией свыше 200 г/л). При меньших минерализациях, воды с содержанием $Mg^{2+} > 20\%$ милливал встречаются реже. Не отмечено отчетливой корреляции между показателем $\frac{г Ca^{2+}}{г Mg^{2+}}$ и общей минерализацией.

Увеличение содержания магния происходит одновременно с увеличением количества кальция, но количественная связь между этими элементами не отчетлива (фиг. 5). Максимальное содержание магния отмечается в водах пермских отложений на территории Предсудетской моноклинали. Это хлоридные воды с очень высокой общей минерализацией (часто 200—400 г/л). Содержание катионов в них различно. Чаще всего встречаются воды с составом катионов $Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, кроме них встречаются также воды, в которых катионы образуют следующие ряды: $Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$, $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+$, $Mg^{2+} > Ca^{2+}$, $Mg^{2+} > Na^+ > Ca^{2+}$. За пределами Предсудетской моноклинали на территории Польши большое количество магния в подземных водах отмечено также в нескольких глубоких буровых скважинах, пробуренных в центральной и северной частях страны (до 20 г/л Mg^{2+}). Изученное до настоящего времени содержание магния в подземных водах Польши указывает на то, что наиболее благоприятные условия концентрации этого элемента имеют место в пермских карбонатных отложениях, особенно в горизонте главного доломита (стасфурт). Оценка представленных фактов и их логическая связь с геохимическими тенденциями магния позволяют предполагать, что весьма насыщенные водные растворы пермских отложений на территории Предсудетской моноклинали, по крайней мере частично, являются остатками вод пермского бассейна. Главным образом здесь идет речь о тех водах, которые находятся в гидродинамически изолированных пластах.

Zenobiusz PŁOCHNIEWSKI, Halina WAŻNY

MAGNESIUM WATERS OF POLAND IN THE LIGHT OF MAGNESIUM GEOCHEMISTRY

Summary

The purpose of this work was to present geochemical properties of magnesium and of its occurrence in magnesium waters of Poland, i.e. in mineral waters, in which it makes more than 20% of e.p.m. of all cations. Data on the distribution of

these waters are taken from several thousand chemical analyses of mineral waters in Poland.

Fig. 2. presents the location of points in which waters, characterized by a mineralization greater than 1 g/l, contain magnesium in the amounts higher than 20% of e.p.m.

The examinations have demonstrated that the magnesium content in ground waters of Poland widely ranges, maximum values so far ascertained being 51,6 g/l (Fig. 3). In an amount greater than 20 g/l magnesium occurs only in some strongly concentrated water solutions (with their total mineralization greater than 200 g/l). In the case of a lower mineralization the frequency of waters with Mg^{2+} content greater than 20% of e.p.m. is lower. No distinct correlation has been ascertained to occur between the ratio $\frac{rCa^{2+}}{rMg^{2+}}$ and the total mineralization. An increase in magnesium content is simultaneous with the increase in calcium content, but quantitative relations of these chemical elements are not distinct (Fig. 5). Maximum content of magnesium is in waters of Permian formations, within the Fore-Sudetic monocline area. These are chloride waters characterized by a high total mineralization (frequently 200–400 g/l). Here the percentage of cations varies. Most frequently there are found here waters characterized by the following cation composition: $Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$. Beside, there occur also waters, in which cations make the following series: $Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$; $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+$; $Mg^{2+} > Ca^{2+}$; $Mg^{2+} > Na^+ > Ca^{2+}$. Outside the Fore-Sudetic monocline, considerable amounts of magnesium in ground waters of Poland have been found in several deep bore holes within the central and northern areas of the country (up to 20 g/l Mg^{2+}). The present-day knowledge of the magnesium content in ground waters of Poland demonstrates that the most favourable conditions for concentration of this chemical element are in the Permian carbonate formations, particularly at the horizon of Main Dolomite (Stassfurt). The evaluation of the facts here considered and their logical relation with the geochemical tendencies of magnesium allows us to assume that the highly concentrated water solutions found to occur in the Permian formations within the Fore-Sudetic monocline are, partly at least, a relict of the Permian water basin. The problem concerns here mainly waters, which occur in the hydrodynamically isolated strata.