

Anna MAJKA SMUSZKIEWICZ

## Chemizm wód trzeciorzędowych rejonu Machowa

### WSTĘP

Rozpoczęcie prac odwodnieniowych w rejonie Machowa pozwoliło na prowadzenie bardziej szczegółowych badań w kierunku rozeznania chemizmu wód trzeciorzędowych tego obszaru. Opracowanie niniejsze obejmuje wyniki pierwszego etapu badań chemizmu wód serii wapieni osiarkowanych i piasków baranowskich.

Składam serdeczne podziękowania Panu Drowi Janowi Czerwińskiemu za pomoc i wskazówki przy opracowywaniu tematu.

### ZARYS BUDOWY GEOLOGICZNEJ REJONU

Złoże siarki rejonu Machowa, powstałe w procesie przeobrażenia złóż gipsów, występuje w kompleksie utworów trzeciorzędowych, które leżą bezpośrednio na podłożu kambryjskim. Utwory mioceńskie tworzą od dołu:

- piaski i piaskowce baranowskie — torton,
- wapienie osiarkowane i płonne — torton,
- iły krakowieckie — torton i sarmat.

Bezpośrednio na łach krakowieckich leżą utwory czwartorzędowe, wykształcone w postaci żwirów, piasków i glin.

### WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

W układzie geologicznym rejonu Machowa występują dwa poziomy wodonośne — czwartorzędowy i trzeciorzędowy.

Pierwszy — o swobodnym zwierciadle — występuje w piaskach i żwirach czwartorzędowych. Poziom ten zasilany jest głównie opadami i kontaktuje z wodami doliny Wisły. Pod względem chemicznym wody czwartorzędowe są wodami słodkimi, nie zawierającymi siarkowodoru.

Trzeciorzędowy poziom wodonośny jest poziomem ciśnieniowym, odizolowanym od poziomu czwartorzędowego warstwą ilów krakowieckich. Poziom ten stanowią wapienie oraz piaski i piaskowce baranowskie. Wapienie charakteryzują się bogatą siecią szczelin i kavern, którymi prowadzą wody.

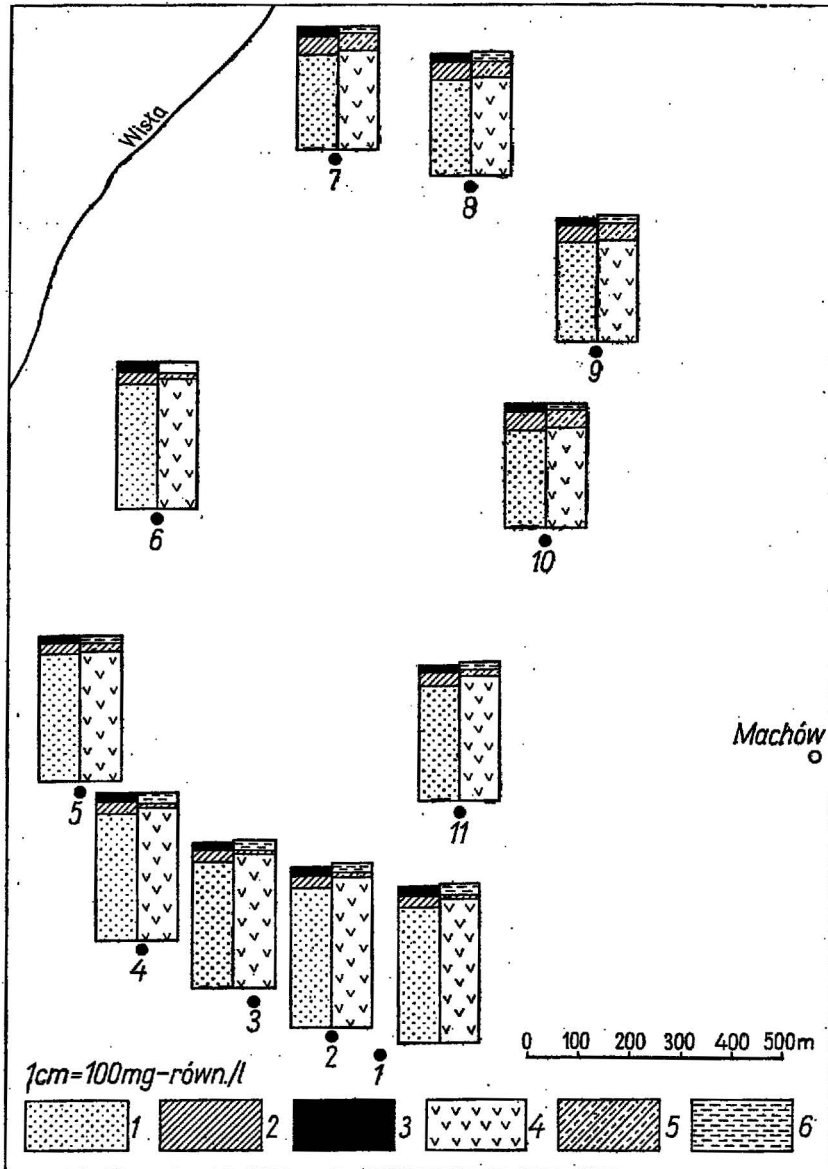


Fig. 1. Wykresy składu chemicznego wód trzeciorzędowych

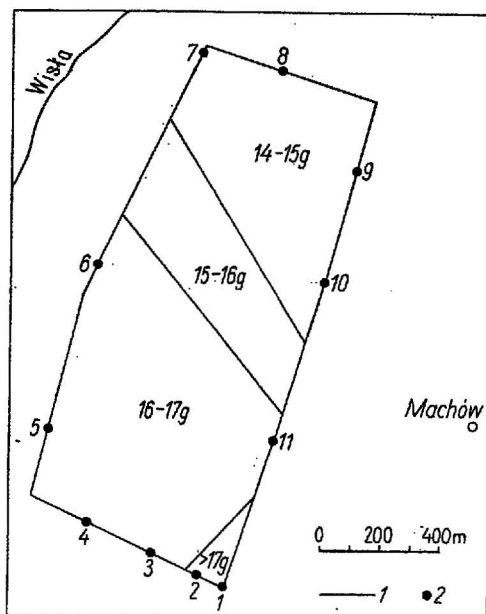
Diagrams of chemical composition of Tertiary waters

1 -  $\text{Na}^+$ ; 2 -  $\text{Ca}^{2+}$ ; 3 -  $\text{Mg}^{2+}$ ; 4 -  $\text{Cl}^-$ ; 5 -  $\text{SO}_4^{2-}$ ; 6 -  $\text{HCO}_3^-$

Seria baranowska występująca pod wapieniami wykształcona jest jako piaski drobnoziarniste, przewarstwione wkładkami piaskowców. Miąższość wkładek jest różna — od kilku cm do kilku metrów. Miąższość całego kompleksu wodonośnego wynosi od 50 do 70 m, wapieni średnio 10 m. W zasadzie obie warstwy stanowią jeden ciśnieniowy poziom wodonośny.

Fig. 2. Mapa mineralizacji wód trzeciorzędowych rejonu Machowa  
Map of mineralization of Tertiary waters in the region of Machów

1 — rejon badań; 2 — punkty pobrania wód do analiz chemicznych  
1 — area of study; 2 — points of water sampling for chemical analyses



Obszar zasilania poziomu trzeciorzędowego występuje na lewym brzegu Wisły, na wychodniach płasków baranowskich pokrytych żwirami czwartorzędowymi, w rejonie Piaseczno — Świniary. Upad warstw następuje w kierunku wschodnim. Rejon Machowa położony jest w odległości ok. 7 km od wychodni utworów wodonośnych.

Tabela 1

Graniczne wartości pH wód trzeciorzędowych w poszczególnych otworach

Numer otworu	Okres badań	Wartość pH	
		min.	max.
1	1967 r.	6,84	7,00
2		6,60	7,30
3		6,44	7,35
4		6,47	7,36
5		6,42	7,90
6		6,43	7,30
7		6,38	7,20
8		6,48	7,21
9		6,80	7,05
10		6,73	6,80
11		6,30	7,20

#### METODYKA BADAŃ CHEMIZMU WÓD

Badania chemizmu, prowadzone w celu ustalenia składu chemicznego wód oraz ewentualnych jego zmian w czasie, realizowane są poprzez wykonywanie:

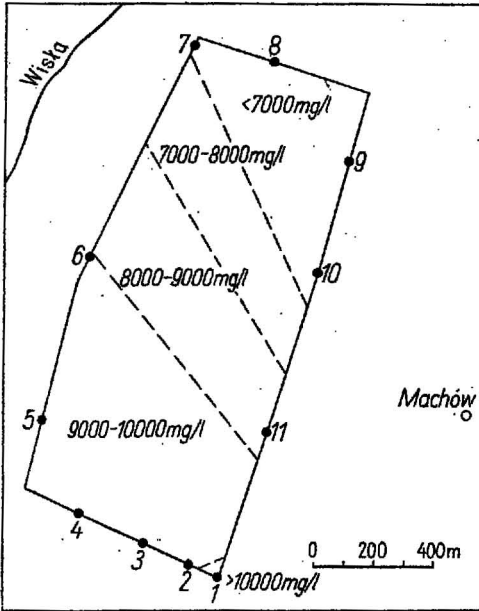


Fig. 3

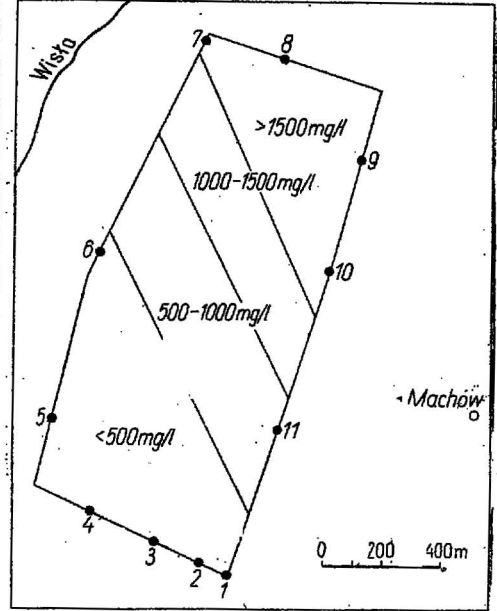


Fig. 4

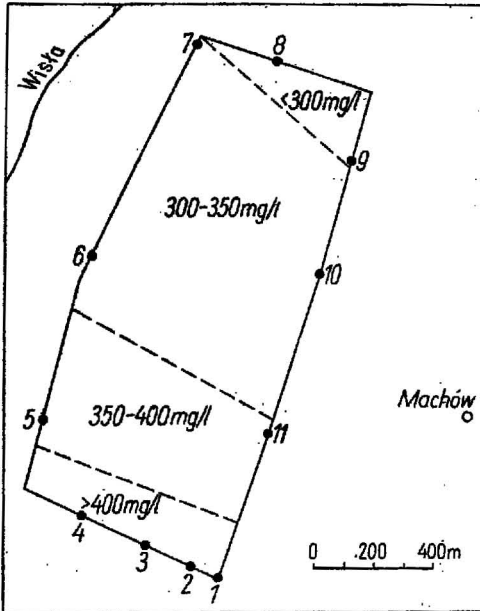


Fig. 5

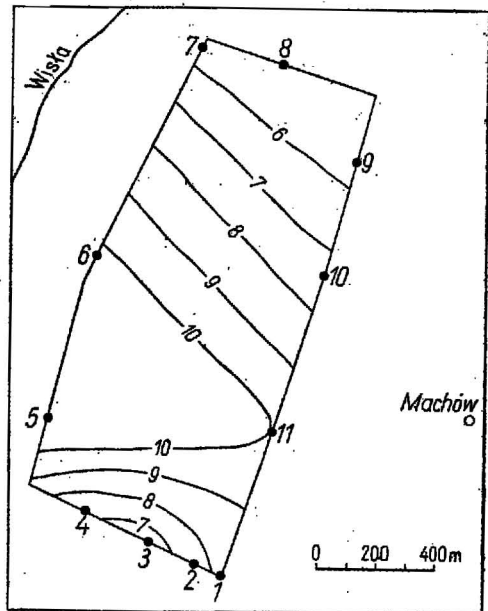


Fig. 6

Fig. 3. Mapa zawartości chlorków w wodach trzeciorzędowych rejonu Machowa  
 Map of chloride contents in Tertiary waters in the region of Machów  
 Objasnienia jak na fig. 2  
 Explanations as in Fig. 2

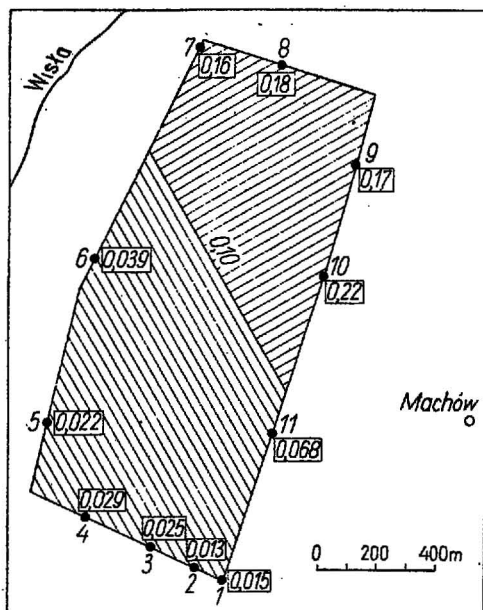


Fig. 7

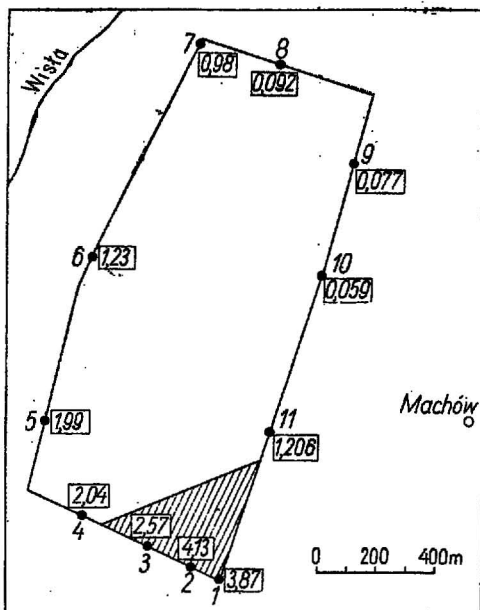


Fig. 8

Fig. 7. Wartość współczynnika  $\frac{r \text{SO}_4^{2-}}{r \text{Cl}^-}$  wód trzeciorzędowych rejonu Machowa

Value of coefficient  $\frac{r \text{SO}_4^{2-}}{r \text{Cl}^-}$  of Tertiary waters of the region of Machów

Objaśnienia jak na fig. 2  
Explanations as in Fig. 2

Fig. 8. Wartość współczynnika  $\frac{r \text{Cl}^- - \text{Na}^+}{r \text{SO}_4^{2-}}$  wód trzeciorzędowych rejonu Machowa

Value of coefficient  $\frac{r \text{Cl}^- - \text{Na}^+}{r \text{SO}_4^{2-}}$  of Tertiary waters of the region of Machów

Objaśnienia jak na fig. 2  
Explanations as in Fig. 2

Fig. 4. Mapa zawartości siarczanów w wodach trzeciorzędowych rejonu Machowa  
Map of sulphate contents in Tertiary waters of the region of Machów  
Objaśnienia jak na fig. 2  
Explanations as in Fig. 2

Fig. 5. Mapa zawartości  $\text{H}_2\text{S}$  w wodach trzeciorzędowych rejonu Machowa  
Map of  $\text{H}_2\text{S}$  contents in Tertiary waters of the region of Machów  
Objaśnienia jak na fig. 2  
Explanations as in Fig. 2

Fig. 6. Mapa zawartości baru w wodach trzeciorzędowych rejonu Machowa (izolinie zawartości baru w mg/l)  
Map of barium contents in Tertiary waters of the region of Machów (contour lines of barium content in mg/l)  
Objaśnienia jak na fig. 2  
Explanations as in Fig. 2

1 — analiz pełnych z oznaczeniem własności fizycznych, pH, twardości, utlenialności, zasadowości, zawartości siarkowodoru i siarczków, mineralizacji ogólnej oraz następujących kationów i anionów:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{og})$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{NH}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ .

2 — analiz wskaźnikowych na zawartość  $\text{H}_2\text{S}$ .

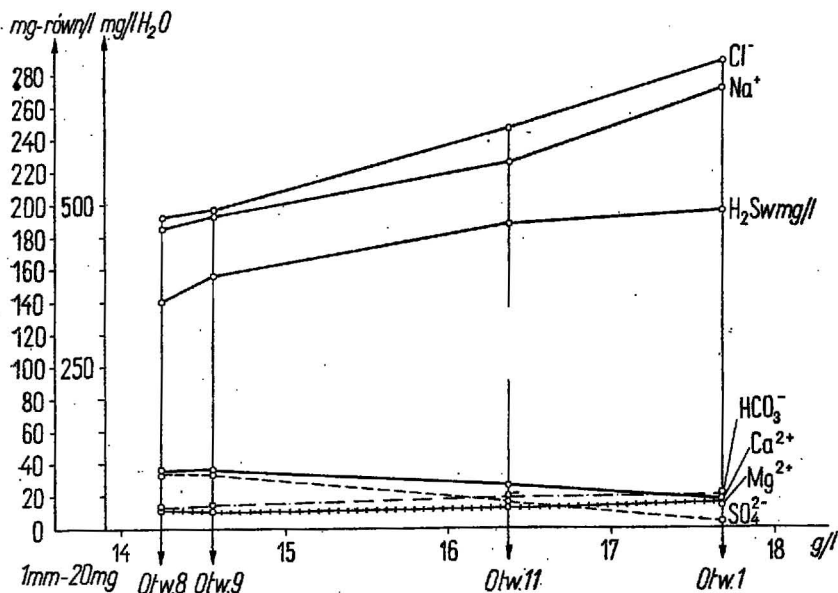


Fig. 9. Wykres składu jonowego w stosunku do mineralizacji w opróbowanych otworach

Diagram of ionic composition in relation to mineralization in the bore holes examined

Do opróbowania pełnego wytypowano 11 otworów studziennych rozmieszczonych w badanym rejonie stosunkowo regularnie. Niniejsze opracowanie opiera się na materiale analitycznym obejmującym 140 analiz chemicznych pełnych, wód pobranych w 1967 r., z wytypowanych otworów, których lokalizację podano na mapach hydrochemicznych.

Analizy chemiczne wód zostały wykonane przez Zakładowe Laboratorium Badawcze Kopalń i Zakładów Przetwórczych Siarki. Próbkę wód do analiz pobierane były w trakcie ciągłego pompowania z zachowaniem obowiązujących zasad. W otworze 3 zostały również wykonane badania próbnikowe na różnych głębokościach. Wykonawcą opróbowania oraz analiz gazów byli pracownicy Oddziału Instytutu Naftowego w Krośnie. Analizy chemiczne wykonano w Dziale Badań Technicznych K i ZPS. Materiał analityczny został przeliczony i sprawdzony metodą porównania sumy kationów w miligramorównoważnikach z sumą anionów w miligramorównoważnikach.

Tabela 2

Ogólna twardość wód trzeciorzędowych z poszczególnych otworów w °n

Numer otworu	Twardość	Średnia	Min.	Max.
1	ogólna	101,40	100,30	103,10
	węglanowa	55,87	54,36	56,64
	niewęglanowa	45,91	44,22	46,50
2	ogólna	105,7	98,5	111,5
	węglanowa	56,97	54,95	57,76
	niewęglanowa	49,23	42,04	57,8
3	ogólna	99,10	86,10	108,0
	węglanowa	55,51	53,84	58,88
	niewęglanowa	42,25	27,86	50,80
4	ogólna	97,30	94,50	105,00
	węglanowa	57,03	47,68	59,73
	niewęglanowa	44,67	36,46	47,80
5	ogólna	101,20	94,5	104,5
	węglanowa	58,93	56,0	67,2
	niewęglanowa	42,30	34,05	46,24
6	ogólna	129,96	124,1	140,0
	węglanowa	40,39	36,8	43,18
	niewęglanowa	89,52	83,56	99,62
7	ogólna	104,33	97,50	115,3
	węglanowa	57,00	47,76	58,32
	niewęglanowa	48,33	41,26	60,04
8	ogólna	130,43	126,20	134,0
	węglanowa	38,96	37,57	42,56
	niewęglanowa	90,97	83,64	96,43
9	ogólna	131,85	128,6	133,75
	węglanowa	40,47	39,25	40,88
	niewęglanowa	91,37	88,79	92,87
10	ogólna	34,85	138,32	140,6
	węglanowa	36,45	38,26	40,88
	niewęglanowa	95,52	98,15	104,15
11	ogólna	111,86	99,2	115,27
	węglanowa	49,34	44,8	56,36
	niewęglanowa	63,46	45,68	67,55

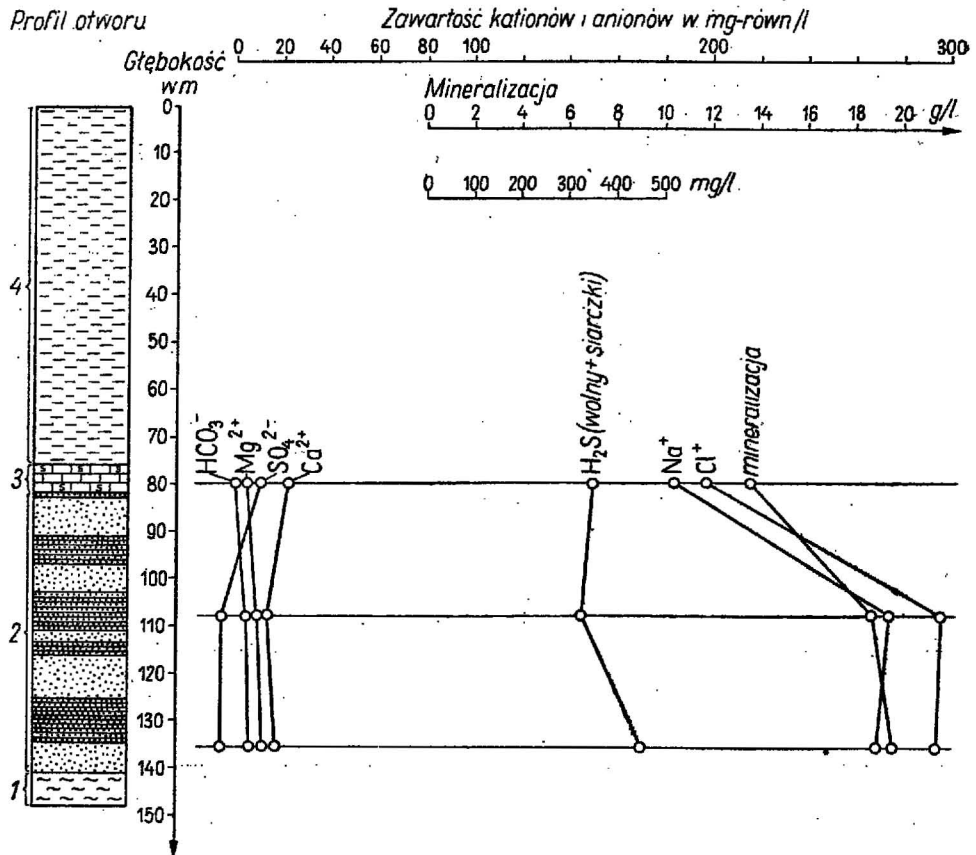


Fig. 10. Zależność wielkości mineralizacji i składu chemicznego wód od głębokości ich występowania w otworze nr 3  
Dependence of mineralization value and of chemical composition of waters upon depths in bore hole No 3

1 — mułowce helwetu; 2 — piaski i piaskowce baranowskie; 3 — wapienie z siarką; 4 — ility krakowieckie  
1 — Helvetian siltstones; 2 — Baranów sands and sandstones; 3 — limestones with sulphur; 4 — Krakowiec clays

#### CHARAKTERYSTYKA WÓD POZIOMU TRZECIORZĘDOWEGO

Własności fizyczne wód. Wody trzeciorzędowe charakteryzują się barwą zielonkawą lub czarną, zapachem zdecydowanie siarkowodorowym. Temperatura wód wynosi 14—15° C.

Własności chemiczne wód. Wody charakteryzują się pH w granicach 6,3—7,9. W tab. 1 podane są graniczne wartości pH wód trzeciorzędowych w poszczególnych otworach, zestawione na podstawie wszystkich analiz.

Ogólna twardość wód trzeciorzędowych występuje w przedziale 86°—140°m. Jak wynika z zestawienia (tab. 2), najwyższą twardością ogólną z równoczesnym największym udziałem twardości stałej charakteryzują



Zestawienie wartości mineralizacji

Tabela 3

Nr studni	Mineralizacja		
	min.	max.	śr.
1	17,535	18,478	17,680
2	17,974	18,918	18,468
3	14,459	17,638	16,734
4	16,360	17,508	16,892
5	16,490	17,690	16,902
6	15,930	17,230	16,526
7	13,959	14,645	14,197
8	14,045	14,708	14,218
9	14,166	14,861	14,564
10	14,296	14,480	14,389
11	15,292	17,136	16,370

Wyniki analiz próbnikowych wód trzeciorzędowych

Tabela 4

Składniki	W przeliczeniu na czyste węglowodory		W przeliczeniu na mieszaninę	
	% obj.	g/m <sup>3</sup>	% obj.	g/m <sup>3</sup>
C	98,46	705,7	58,88	422,0
C <sub>2</sub>	1,54	20,8	0,92	12,4
C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	ślady	—	ślady	ślady
CO <sub>2</sub>	—	—	5,50	108,6
O <sub>2</sub>	—	—	0,00	0,0
N <sub>2</sub>	—	—	34,70	433,9
	100,0	726,5	100,0	976,9

Minimalne i maksymalne stężenia jonowe wód obszaru Machowa

Tabela 5

Składniki	mg/l		% miligramorównoważników	
	min.	max.	min.	max.
Na <sup>+</sup>	4250,0	6600,0	76,58	88,44
Ca <sup>2+</sup>	305,2	756,3	4,87	15,45
Mg <sup>+</sup>	116,5	251,4	3,25	7,85
K <sup>+</sup>	21,0	42,0	0,21	0,40
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2,1	90,2	0,03	1,58
Sr <sup>2+</sup>	5,8	35,6	0,04	0,99
Ba <sup>2+</sup>	1,8	31,01	0,01	0,16
Cl <sup>-</sup>	6701,0	10796,0	78,69	92,65
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	125,9	1853,4	0,82	15,77
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	707,8	137,3	4,86	7,74
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	18,2	125,9	0,1	1,03

Uwaga: Suma anionów wyrażona jako 100% miligramorównoważników, suma kationów również jako 100% miligramorównoważników.

się wody w północno-wschodniej części badanego obszaru. Rozkład twardości jest proporcjonalny do zawartości siarczanów, których występowanie ilustruje fig. 4. Wody Machowa zaliczyć można do bardzo twardych.

#### MINERALIZACJA OGÓLNA

Wielkość mineralizacji wody w badanym rejonie zawarta jest w przedziale 14—19 g/l, co ilustruje tab. 3. W oparciu o zebrany materiał analityczny można wydzielić strefy odpowiadające wzrostowi mineralizacji o 1 g/l. Jak wynika z mapy mineralizacji, wzrasta ona generalnie z północy ku południowi. Najwyższe wartości mineralizacji zostały stwierdzone bowiem w otworach studziennych odwierconych w południowej części obszaru. Dane z wierceń wskazują, że w tej właśnie części obszaru strop kambru zalega najgłębiej +16,5 m n.p.m. Tym samym w tej części obszaru seria utworów wodonośnych znajduje się najgłębiej, co potwierdzałoby dotychczasowe spostrzeżenia, które wykazywały zmienność mineralizacji w kierunku wychodni warstw wodonośnych; w rejonie Piaseczno — Świńniary w kierunku NW-SE, tj. zapadania utworów wodonośnych.

Rozmieszczenie stref mineralizacji na podstawie obecnego rozeznania wskazuje jednak na strefowość hydrochemiczną o kierunku NE-SW, tj. innym niż dotychczas dokumentowane. Taki układ stref mineralizacji sugeruje związek zjawisk hydrochemicznych z elementami tektonicznymi tego samego kierunku.

W otworze nr 3 przeprowadzone zostały przy pomocy próbnika badania chemizmu wody na poszczególnych głębokościach otworu. Wyniki analiz chemicznych z tabeli 6 wykazują wzrost mineralizacji wraz z głębokością i zmiany w stosunkach jonowych, co zostało przedstawione na wykresach (fig. 10, 12) i będzie omówione w dalszym ciągu opracowania.

W badaniach zajmowano się również zagadnieniem zmian zachodzących w wielkości mineralizacji z upływem czasu. Jak dotychczas badania prowadzone w 1967 r. nie wykazały zmian w chemizmie wód. Systematyczne badania prowadzone są nadal.

#### ZAWARTOŚĆ GAZÓW

Wody trzeciorzędowe z rejonu Machowa charakteryzują się wysoką zawartością siarkowodoru, dochodzącą do 550 mg/l. Tak wysoka koncentracja siarkowodoru narzuca konieczność oczyszczania wód przed wpuśzczeniem ich do wód powierzchniowych oraz prowadzenia systematycznych badań i obserwacji.

W oparciu o wyniki badań można stwierdzić, że najwyższymi zawartościami  $H_2S$  charakteryzują się otwory położone w części południowej, najniższym w części północnej badanego obszaru. Ilustruje to fig. 5. Badania próbnikowe w otw. 3 wykazały obecność węglowodorów. Uzyskane wyniki podane są w tabeli 4.

Zawartość siarkowodoru oznaczona jodometrycznie wynosi:  $H_2S = 70,57 \text{ g/m}^3$ . Analizę wykonali: M. Martynek, A. Kwaciszewska, K. Weron i Z. Liwosz na aparacie Chrom I Giede oraz Ubbelohde Czako.

Zawartość węglowodorów oznaczono na chromatografie Chrom I i Giede GCHF 18. Zawartość  $H_2S$  — jodometrycznie.

Wyniki analiz chemicznych wód trzeciorzędowych z otworu nr 3

Miejsce pobrania	Głębokość pobrania w m	Data pobrania	pH	Mineralizacja	H <sub>2</sub> S	Zawartość jonów w mg/l, mval/l, % mval						Wskaźniki hydrochemiczne							
						Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HS	SiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	$\frac{rSO_4}{rCl}$	$\frac{rNa}{rCl}$	$\frac{rCl-rNa}{rSO_4}$
Machów otw. 3	80	sierpień 66 r.	7,3	14273	382	7350 205,80 86,36	804 16,88 7,08	396 6,33 2,64	294 8,89 3,73	31,7 0,42 0,16	4500 193,50 81,20	36,2 0,94 0,38	568 28,40 12,0	132 10,82 4,6	6 0,14 0,04	17,8 0,25 0,12	0,0822	0,94	0,787
	108	sierpień 66 r.	6,7	19564	486	10800 304,5 93,86	73 1,5 0,46	671 10,98 3,38	245 7,40 2,28	26,0	6530 280 87,34	38,3 0,97 0,31	397 19,76 6,15	208 16,95 5,25	53 0,13 0,04	53,5 0,75 0,21	0,0049	0,92	16,33
	136	sierpień 66 r.	7,1	20345	357	10750 301 92,95	20 0,42 0,12	720 11,52 3,55	254 7,68 2,37	24,7 3,2 0,98	6450 277,35 86,3	31,9 0,83 0,28	464 23,30 7,22	208 17,05 5,29	6,4 0,15 0,05	17,7 0,25 0,08	0,0013	0,92	16,33

Zestawienie parametrów hydrochemicznych oraz mineralnych i maksymalnych zawartości jonów w wodach trzeciorzędowych rejonu Machowa

Nr otworu	pH	H <sub>2</sub> S	Mineralizacja	Zawartość w mg/l, m-val/l, % m-val											Wskaźniki hydrochemiczne			Formuła składu solnego wody
				Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>+</sup>	Mg <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$\frac{rSO_4^{2-}}{rCl^-}$	$\frac{rCl^- - rNa^+}{rSO_4^{2-}}$	$\frac{rNa^+}{rCl^-}$	
1	6,84—7,0	382,18—475,69	17.535—18.478	6000 — 6450 260,9 — 280,47 86,9 — 87,77	41,0 — 41,5 1,05 — 1,06 0,33 — 0,35	369,5 — 414,08 18,44 — 20,66 5,8 — 6,88	184,2 — 222,46 15,15 — 18,29 4,84 — 6,03	11,15 — 22,79 0,25 — 0,52 0,08 — 0,16	5,64 — 11,28 0,08 — 0,16 0,03 — 0,05	32,22 — 46,88 1,78 — 2,6 0,6 — 0,84	9927 — 10460 280,0 — 295,0 91,28 — 92,09	167,03 — 270,8 3,48 — 5,64 1,09 — 1,84	1195,95 — 1232,56 19,6 — 20,2 6,27 — 6,59	34,82 — 125,92 0,91 — 3,28 0,29 — 1,03	0,015	3,87	0,94	$M_{17,6} \frac{Cl^{92} HCO_3^{5,4} SO_4^{1,4}}{Na^{87,6} Ca^{6,5} Mg^{5,3}}$
2	6,60—7,30	335,0 — 505,5	17.974—18.918	6100 — 6600 265,32 — 282,72 86,33 — 88,15	25,2 — 41,5 0,65 — 1,06 0,21 — 0,32	407,49 — 473,48 20,33 — 23,63 6,25 — 7,54	175,5 — 251,46 14,43 — 20,68 4,53 — 6,12	5,79 — 15,94 0,13 — 0,36 0,04 — 0,12	1,93 — 16,86 0,03 — 0,24 0,02 — 0,08	18,04 — 69,45 1,0 — 3,85 0,32 — 1,24	10211 — 10.796 288,0 — 304,5 91,69 — 92,65	152,63 — 259,18 2,7 — 5,4 0,82 — 1,67	1195,95 — 1259,87 19,6 — 20,6 6,16 — 6,43	20,84 — 64,78 0,53 — 1,7 0,01 — 0,52	0,013	4,13	0,93	$M_{18,5} \frac{Cl^{92} HCO_3^{5,3} SO_4^{1,3}}{Na^{87} Ca^{6,7} Mg^{5,9}}$
3	6,44—7,35	315,89—467,19	14.459—17.638	4900 — 6000 213,07 — 260,97 85,15 — 88,44	25,5 — 39,5 0,65 — 1,01 0,22 — 0,38	395,94 — 442,4 19,76 — 22,08 4,87 — 7,9	116,47 — 209,3 9,58 — 17,21 3,25 — 5,78	9,06 — 16,89 0,21 — 0,38 0,07 — 0,15	1,79 — 10,75 0,03 — 0,16 0,01 — 0,06	30,67 — 63,14 1,07 — 3,5 0,39 — 1,15	7871 — 9998 222,0 — 282,0 88,64 — 91,75	164,97 — 411,4 3,42 — 8,56 1,15 — 3,35	1171,55 — 1281,34 19,2 — 21,0 6,6 — 7,67	25,15 — 35,24 0,66 — 0,93 0,21 — 0,34	0,025	2,57	0,93	$M_{16,7} \frac{Cl^{90,5} HCO_3^{6,9} SO_4^{0,3}}{Na^{86,4} Ca^{6,9} Mg^{4,9}}$
4	6,47—7,36	315,89—494,54	16.360—17.508	5400 — 6000 234,81 — 260,97 85,41 — 87,65	26,0 — 42,0 0,66 — 1,07 0,23 — 0,37	403,09 — 493,64 20,11 — 24,63 6,91 — 8,42	118,82 — 183,94 9,77 — 15,13 3,45 — 5,2	6,91 — 21,32 0,16 — 0,49 0,05 — 0,17	5,18 — 14,05 0,05 — 0,2 0,01 — 0,07	27,05 — 61,34 1,5 — 3,4 0,52 — 1,18	9209 — 9857 260,0 — 278,0 89,73 — 90,97	302,79 — 424,15 6,3 — 8,77 2,06 — 3,01	1195,34 — 1299,68 19,0 — 21,3 6,48 — 7,24	23,26 — 70,52 0,38 — 1,84 0,13 — 0,61	0,029	2,04	0,93	$M_{16,9} \frac{Cl^{90,0} HCO_3^{6,9} SO_4^{2,6}}{Na^{86,5} Ca^{7,8} Mg^{4,9}}$
5	6,42—7,90	316,2 — 415,9	16.490—17.690	5400 — 6000 239,16 — 260,97 81,98 — 87,04	27,0 — 40,0 0,69 — 1,02 0,24 — 0,38	396,66 — 477,34 19,79 — 23,82 6,59 — 8,32	161,47 — 197,79 13,28 — 16,32 4,5 — 5,91	7,18 — 24,81 0,13 — 0,57 0,04 — 0,21	3,59 — 31,06 0,05 — 0,45 0,01 — 0,16	2,8 — 90,2 0,15 — 4,5 0,42 — 1,58	8793 — 10070 248,0 — 284,0 88,61 — 91,6	125,89 — 620,8 2,62 — 12,93 0,9 — 4,32	1220,36 — 1372,91 20,0 — 22,5 6,72 — 7,74	18,26 — 78,44 0,63 — 1,28 0,16 — 0,44	0,022	1,99	0,95	$M_{16,9} \frac{Cl^{90,6} HCO_3^{7,1} SO_4^{1,9}}{Na^{86,1} Ca^{7,4} Mg^{5,03}}$
6	6,43—7,30	223,61—455,91	15.930—17.230	5250 — 5950 228,35 — 258,79 83,68 — 86,91	26,0 — 39,5 0,66 — 1,01 0,24 — 0,35	305,18 — 609,28 15,23 — 30,41 6,94 — 11,14	125,86 — 278,29 10,0 — 22,89 3,54 — 7,85	6,72 — 17,05 0,15 — 0,39 0,05 — 0,14	3,36 — 17,37 0,05 — 0,25 0,03 — 0,09	2,10 — 64,94 0,11 — 3,6 0,03 — 1,23	8545 — 9644 241,0 — 282,0 87,66 — 91,16	231,62 — 744,63 4,82 — 15,5 1,56 — 5,54	1195,28 — 1269,17 19,6 — 20,8 6,66 — 7,57	23,69 — 73,04 0,62 — 1,46 0,21 — 0,62	0,039	1,23	0,95	$M_{16,5} \frac{Cl^{89,0} HCO_3^{7,0} SO_4^{3,5}}{Na^{87,5} Ca^{8,1} Mg^{5,1}}$
7	6,38—7,20	281,64—340,95	13.959—14.645	4300 — 4500 184,81 — 195,73 78,68 — 81,11	22,5 — 37,0 0,58 — 0,95 0,24 — 0,40	593,19 — 692,52 29,6 — 34,56 12,27 — 14,37	131,18 — 209,88 11,32 — 17,26 4,64 — 7,28	7,34 — 35,59 0,13 — 0,81 0,05 — 0,99	2,3 — 10,28 0,03 — 0,37 0,01 — 0,16	3,74 — 55,92 0,21 — 3,1 0,09 — 1,29	6701 — 7233 189,0 — 204,0 78,91 — 81,6	1432,9 — 1655,47 29,83 — 34,46 12,36 — 14,39	793,23 — 939,69 13,0 — 15,4 5,42 — 6,11	19,89 — 63,39 0,52 — 1,84 0,21 — 0,75	0,16	0,98	—	$M_{14,2} \frac{Cl^{80,2} SO_4^{13,4} HCO_3^{5,9}}{Na^{79,5} Ca^{13,6} Mg^{5,6}}$
8	6,48—7,21	263,46—350,3	14.045—14.708	4250 — 4400 184,85 — 191,38 78,48 — 80,14	21,0 — 35,0 0,54 — 0,90 0,23 — 0,39	669,02 — 725,71 33,35 — 36,21 13,87 — 15,31	121,6 — 170,36 10,0 — 14,01 4,23 — 5,83	8,7 — 29,18 0,2 — 0,67 0,08 — 0,28	2,9 — 11,88 0,05 — 0,17 0,02 — 0,08	16,26 — 41,49 0,9 — 2,3 0,38 — 0,96	6701 — 6949 189,0 — 194,0 78,69 — 80,07	1602,21 — 1781,33 33,34 — 37,08 13,81 — 15,28	707,81 — 886,46 11,6 — 14,5 4,86 — 6,03	23,41 — 55,19 0,62 — 1,45 0,25 — 0,61	0,18	0,092	0,98	$M_{14,2} \frac{Cl^{79,5} SO_4^{14,4} HCO_3^{5,7}}{Na^{79,3} Ca^{14,4} Mg^{5,03}}$
9	6,80—7,05	247,52—380,48	14.166—14.861	4300 — 4600 187,02 — 200,07 78,87 — 79,62	26,0 — 32,0 0,66 — 0,82 0,27 — 0,35	674,46 — 721,85 33,66 — 36,02 13,99 — 15,19	132,9 — 149,57 10,88 — 12,3 4,59 — 5,07	10,57 — 13,91 0,24 — 0,32 0,09 — 0,13	4,45 — 9,28 0,06 — 0,14 0,02 — 0,06	36,08 — 50,51 2,0 — 2,8 0,84 — 1,11	6772 — 7233 194,0 — 204,0 79,18 — 80,76	1544,4 — 1703,6 32,15 — 35,57 12,92 — 14,46	854,25 — 927,47 14,0 — 15,2 5,76 — 6,02	28,86 — 51,14 0,76 — 1,34 0,3 — 0,56	0,17	0,077	0,98	$M_{14,6} \frac{Cl^{79,8} SO_4^{13,8} HCO_3^{5,8}}{Na^{79,8} Ca^{13,2} Mg^{4,8}}$
10	6,73—6,80	259,54—297,5	14.296—14.480	4300 — 4425 187,03 — 192,46 76,58 — 79,13	22,5 — 35,0 0,58 — 0,9 0,24 — 0,37	707,41 — 756,31 35,3 — 37,44 14,6 — 15,45	148,35 — 158,2 12,2 — 13,01 4,98 — 5,41	10,38 — 14,73 0,24 — 0,34 0,1 — 0,14	1,5 — 7,42 0,02 — 0,11 0,01 — 0,05	19,84 — 43,3 1,10 — 2,4 0,45 — 0,97	6736 — 6843 191,97 — 193,0 78,39 — 79,17	1715,12 — 1853,36 35,7 — 38,58 14,72 — 15,77	793,2 — 890,86 13,0 — 14,6 5,31 — 5,95	31,77 — 40,2 0,83 — 1,05 0,34 — 0,53	0,22	0,059	1,10	$M_{14,4} \frac{Cl^{78,7} SO_4^{15,3} HCO_3^{5,6}}{Na^{78,0} Ca^{15,0} Mg^{5,2}}$
11	6,30—7,20	351,71—424,0	15.292—17.136	5000 — 5850 217,47 — 254,45 82,65 — 86,91	25,0 — 39,5 0,64 — 1,01 0,22 — 0,36	461,84 — 564,82 23,05 — 28,18 7,87 — 10,52	149,66 — 192,21 12,31 — 15,82 4,2 — 6,01	6,9 — 16,95 0,16 — 0,38 0,06 — 0,14	3,5 — 23,39 0,05 — 0,34 0,02 — 0,12	18,04 — 63,14 1,0 — 3,4 0,35 — 1,34	8084 — 9360 228,0 — 262,0 84,74 — 89,56	471,05 — 1126,82 9,82 — 23,46 3,33 — 8,72	976,28 — 1226,46 16,0 — 20,1 5,64 — 6,78	28,03 — 58,5 0,74 — 1,54 0,26 — 0,53	0,068	1,206	0,91	$M_{16,3} \frac{Cl^{87,4} HCO_3^{6,2} SO_4^{6,0}}{Na^{84,4} Ca^{9,5} Mg^{4,8}}$

## CHARAKTERYSTYKA SKŁADU CHEMICZNEGO WÓD TRZECIORZĘDOWYCH

Dla wód trzeciorzędowych rejonu Machowa charakterystyczne są dwa główne jony  $\text{Cl}^-$  i  $\text{Na}^+$ . Zawartość jonu  $\text{Cl}^-$  wynosi od 78% do 92%, jonu  $\text{Na}^+$  od 76 do 88% miligramorównoważników. Według klasyfikacji Szczukariewa są to więc wody chlorkowo-sodowe. Procentowy udział pozostałych jonów jest w związku z tym niewielki. Na tab. 5 zestawione są minimalne i maksymalne stężenia poszczególnych jonów w odniesieniu do całego obszaru, a w tab. 6 — graniczne zawartości jonów w poszczególnych otworach. Graficzną ilustrację składu chemicznego wód przedstawia fig. 11.

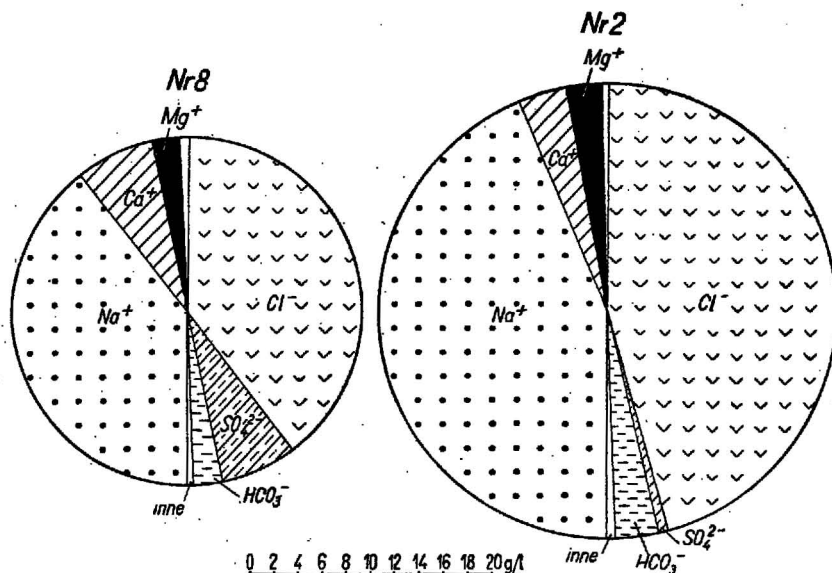


Fig. 11. Diagramy kołowe składu chemicznego wód trzeciorzędowych z otworów nr 8 i nr 2

Circular diagrams of chemical composition of Tertiary waters in bore holes No No 8 and 2

Analogicznie do wydzielonych stref mineralizacji wody trzeciorzędowe w badanym rejonie charakteryzuje stopniowa zmiana składu chemicznego. W miarę wzrostu mineralizacji następuje stopniowy wzrost zawartości jonów chloru i sodu. Wzrasta również zawartość jonów  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$  oraz zawartość  $\text{H}_2\text{S}$ . Natomiast zawartość jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  maleje.

Zmiany te obrazuje wykres składu jonowego w stosunku do mineralizacji, poprowadzony przez otwory studziene usytuowane w linii o kierunku z północy ku południowi (fig. 9) oraz mapy zawartości chlorków, siarczanów i siarkowodoru (fig. 3, 4, 5). Badanie próbnikowe wody na poszczególnych głębokościach w otworze 3 wykazały również analogiczne tendencje (fig. 10). Charakterystycznymi składnikami badanymi w wodach Machowa jest bar i stront. Siarczan baru jest głównym składnikiem osad-

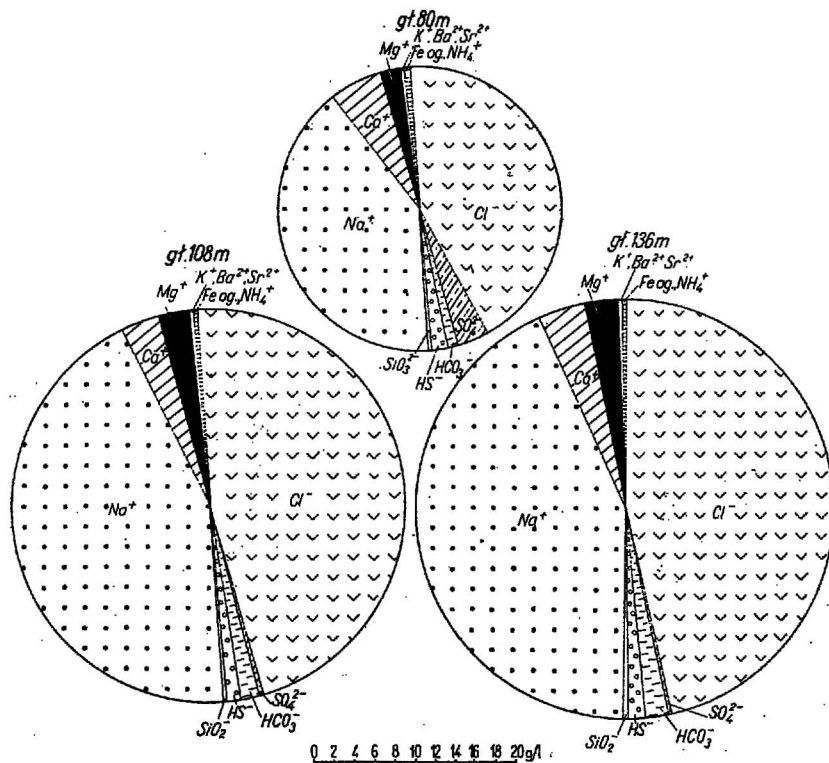


Fig. 12. Diagramy kołowe składu chemicznego wód trzeciorzędowych z otworu nr 3  
Circular diagrams of chemical composition of Tertiary waters in bore hole No 3

du wytrącającego się na pompach. W rozmieszczeniu jonu  $Ba^{2+}$  nie stwierdza się regularności w zależności od wielkości mineralizacji, co obrazuje mapa zawartości tego jonu (fig. 6).

Wykonana w jednym otworze specjalna analiza wody wykazała występowanie jonów, bromu i fluoru. Współczynnik  $rCl/rBr$  wynosi 405, jest więc bliski wartości tego współczynnika dla wód morskich. Wartości współczynnika  $rSO_4^{2-}/rCl^-$  oraz  $rCl^- - rNa^+/rSO_4$  świadcza również o morskim pochodzeniu wód trzeciorzędowych.

Na podstawie wyżej omówionych współczynników badany obszar można podzielić na rejon wód o współczynnikach hydrochemicznych charakterystycznych dla wód morskich (rejon głębszego zalegania utworów wodonośnych) oraz rejon o współczynnikach charakterystycznych dla wód o składzie zmienionym w wyniku infiltracji (rejon płytszego występowania utworów wodonośnych).

Анна МАЙКА СМУШКЕВИЧ

## ХИМИЗМ ВОД ТРЕТИЧНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ РАЙОНА МАХОВА

### Резюме

Работа касающаяся химизма вод третичных образований района Махова опирается на результаты исследований, производимых в процессе эксплуатации системы, осушающей третичные отложения. Аналитический материал включает 140 полных химических анализов проб, взятых в 1967 г. из скважин, выделенных для исследований. Третичный водоносный горизонт является напорным горизонтом, изолированным от четвертичного слоем краковецких глин.

Этот горизонт составлен известняками, а также барановскими песками и песчаниками. Третичные отложения залегают непосредственно на кембрийском основании.

Воды третичных отложений характеризуются минерализацией в границах 14—18 г/л, а также большим содержанием сероводорода, достигающим 550 мг/л. Главными ионами являются ион  $\text{Cl}^-$ , содержание которого превышает 90% миллиграммэквивалентов, а также ион  $\text{Na}^+$ , содержание которого превышает 80% миллиграммэквивалентов. Согласно классификации Шукарева это воды хлорнатриевого типа. Процентное содержание остальных ионов таким образом невелико. Представленные в работе карты содержания отдельных ионов, списки и таблицы представляют характер вод и распределение компонентов.

В исследуемом районе подтверждено постепенное увеличение минерализации в направлении понижения водоносных пород. Расположение зон минерализации объясняется связью гидрохимических явлений с элементами тектоники того же направления. Специальный анализ вод показал наличие ионов брома, иода и фтора. Гидрохимические коэффициенты вод свидетельствуют о морском происхождении третичных вод. На основании этих коэффициентов исследуемый район можно разделить на район вод с гидрохимическими коэффициентами, характерными для морских вод (район глубокого залегания водоносных горизонтов), а также район с коэффициентами, характерными для вод с непостоянным составом из-за инфильтрации (район неглубокого залегания химических отложений).

---

Anna MAJKA SMUSZKIEWICZ

## CHEMICAL COMPOSITION OF TERTIARY WATERS IN THE REGION OF MACHÓW

### Summary

The present elaboration of chemical composition of Tertiary waters found to occur in the region of Machów is based on the results of the researches conducted during the exploitation of a system draining Tertiary formations. Analytical materials comprised 140 bulk chemical analyses of samples taken in 1967 in several bore holes selected for study. The Tertiary water-bearing horizon is a pressure one, isolated from the Quaternary horizon with a bed of Krakowiec clays. The horizon is built up of limestones, and of Baranów sands and sandstones. The Tertiary formations directly rest on Cambrian substratum.

The Tertiary waters are characterized by a mineralization that ranges from 14 to 18 g/l, and by a high  $H_2S$  contents, up to 550 mg/l. To the principal ions belongs the  $Cl^-$  ion, the amount of which exceeds 90% of milligramme-equivalents; and  $Na^+$  ion, which exceeds 80% of milligramme-equivalents. According to Shtshukhariev's classification, the waters are of chloride-sodium type. In consequence of this, the percentage of the remaining ions is small. The maps of ion contents, lists and tables, presented in this paper, reflect the character of waters and the distribution of components.

The region in study is characterized by a gradual increase in mineralization directed along the dips of the water-bearing formations. The distribution of mineralization zones suggests an interrelation between the hydrochemical phenomena and tectonic elements of the same directions. A special analysis of water revealed the presence of bromine, iodine and fluorine ions. Hydrochemical coefficients prove the marine origin of the Tertiary waters. On the basis of these coefficients, the area in study may be subdivided into a region of waters having hydrochemical coefficients characteristic of marine waters (region of deep-seated water-bearing formations), and a region having hydrochemical coefficients characteristic of waters, the composition of which has been changed due to infiltration processes (region of shallow occurrence of chemical formations).