

Iwona GAŁA
Państwowy Instytut Geologiczny-
Państwowy Instytut Badawczy
Oddział Świętokrzyski, ul. Zgoda 21, 25-953 Kielce
Tel. 41 361 25 37; e-mail: iwona.gala@pgi.gov.pl

Technika Poszukiwań Geologicznych
Geotermia, Zrównoważony Rozwój nr 2/2013

CHARAKTERYSTYKA HYDROCHEMICZNA SIARCZKOWYCH WÓD TERMALNYCH W OTWORZE BUSKO C-1

STRESZCZENIE

W pracy dokonano charakterystyki hydrochemicznej siarczkowych wód termalnych w otworze Busko C-1. Na podstawie wyników analiz fizyczno-chemicznych określono zmienność podstawowych parametrów. Badania dotyczyły przede wszystkim: temperatury, przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW), zawartości w wodzie głównych jonów: chlorkowych, sodu oraz siarkowodoru. Siarczkowe wody termalne z otworu Busko C-1, związane są z utworami piaszczystymi cenomanu. Jest to woda mineralna typu Cl-Na, H₂S, I.

SŁOWA KLUCZOWE

Woda termalna, woda siarczkowa, skład chemiczny

* * *

WPROWADZENIE

Badany otwór Busko C-1 leży w obrębie Niecki Miechowskiej w rejonie występowania złóż leczniczych wód siarczkowych. Charakter leczniczy tych wód podyktowany jest zawartością siarki, występującej w ilości co najmniej 1 mg/dm³ w postaci siarkowodoru H₂S i jonu hydrosiarczkowego HS⁻. Dodatkowo, dzięki temperaturze przekraczającej 20°C, są to także wody termalne swoiste, zaliczane do wód leczniczych według Prawa geologicznego i górniczego z dnia 9 czerwca 2011 r. (Dz.U. z 2011r. Nr 163, poz. 981). Przedmiotem niniejszej pracy jest charakterystyka siarczkowych wód termalnych w otworze Busko C-1. Wstępną ocenę warunków hydrochemicznych przedstawiła I. Gała 2011 r. Zaznaczyć należy, że jest to najgłębszy otwór wiertniczy eksploatujący wodę siarczkową w opisywanym rejonie oraz jedyny ujmujący wodę termalną.

1. CHARAKTERYSTYKA GEOLOGICZNA REJONU BADAŃ

Badany otwór pod względem administracyjnym znajduje się w mieście Busko-Zdrój w województwie świętokrzyskim. Pod względem geograficznym opisywany obszar leży w południowej części jednostki wyższego rzędu synklinorium szczecińsko-lódzko-miechowskiego, w Niecce Nidziańskiej (Pożaryski 1974). Synklinorium posiada złożoną budowę geologiczną, w obrębie której wyróżnia się struktury drugiego rzędu, takie jak: antykliny (np. Pińczów–Wójcza) i synkliny (np. Buska). Najstarszymi utworami stanowiącymi podłoże jednostki są zmetamorfizowane łupki prekambru, na których leżą silnie zerodowane utwory ordowiku, syluru, dewonu i karbonu (Łyczewska 1975). Nieckę wypełniają płasko leżące, niekompletne osady jury górnej, wykształcone w postaci facji wapienno-mułowcowej, na której zalegają piaski cenomanu, margliste wapienie turonu i margle senonu – górnej kredy. Na nich występuje cienka warstwa utworów neogenu reprezentowana przez osady miocenu oraz lokalnie osady czwartorzędowe, wykształcone jako piaski i żwiry w dolinach rzecznych lub w postaci pokryw lessowych na wyniesieniach. Na rysunku 1 przedstawiono wycinek odkrytej mapy geologicznej z naniesioną lokalizacją otworu Busko C-1.



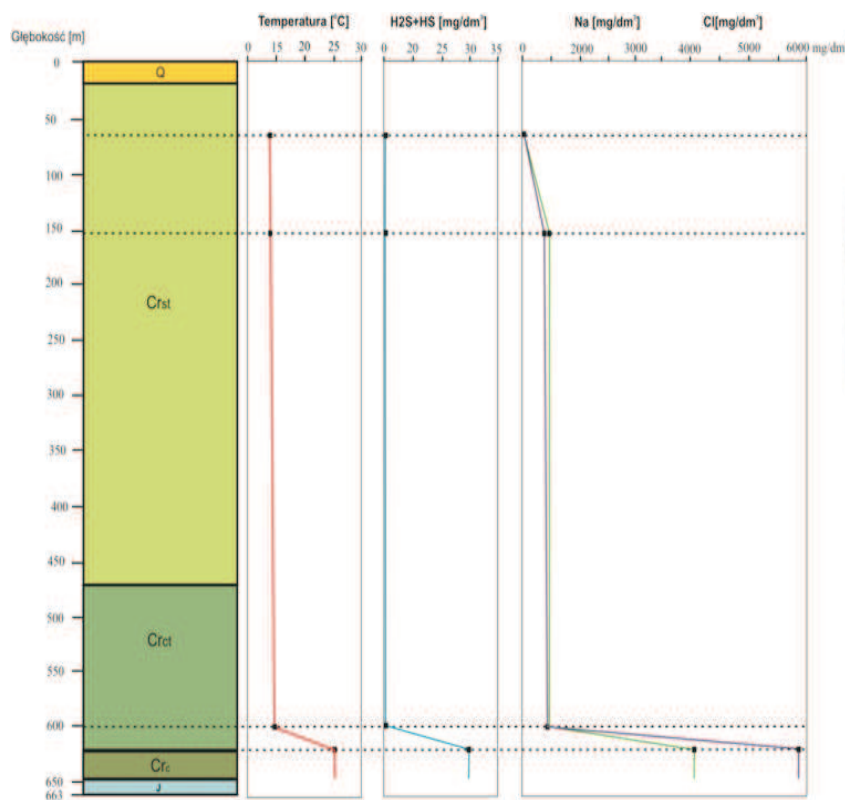
Rys. 1. Budowa geologiczna rejonu Buska-Zdroju (Dadlez, Marek, Pokorski 2000)

Fig. 1. Geological structure in the Busko-Zdrój area (Dadlez, Marek, Pokorski 2000)

Obszar, na którym znajduje się omawiany otwór Busko C-1, charakteryzuje się strukturami blokowo-fałdowymi o kierunku NW-SE, przecinanymi poprzecznymi uskokami

tworzącymi główne bloki. Może to skutkować tym, że kontakty hydrauliczne wód podziemnych w utworach kredy górnej pomiędzy poszczególnymi blokami są mocno ograniczone lub ich nie ma. Zarówno tektonika, jak i rozwój sieci szczelin mają zasadniczy wpływ na warunki hydrogeologiczne oraz skład chemiczny badanych wód (Szczepański i in. 1988).

Omawiany otwór został odwiercony do głębokości 663,0 m i ujmuje wodę z poziomu górnej kredy. Warstwę wodonośną stanowią piaskowce i piaski cenomanu występujące na głębokości 662,2 m p.p.t. (spąg – 649,6 m p.p.t.). Sumaryczna miąższość utworów cenomanu (27,4 m), została w całości zafiltrowana. Ustalone zasoby eksploatacyjne dla ujęcia Busko C-1 wynoszą $Q = 6,0 \text{ m}^3/\text{h}$ przy depresji eksploatacyjnej $S_{\text{max}} = 68,0 \text{ m}$. Ustabilizowane zwierciadło wody znajduje się na głębokości 49,63 m p.p.t. – woda znajduje się pod ciśnieniem hydrostatycznym. Miąższości poszczególnych wydzieli litologicznych występujących w profilu badanego otworu przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Ogólny profil otworu Busko C-1 (Gielżecka-Mądry 2009)

Q – Czwartorzęd; Cr_{st} , Cr_{ct} , Cr_c – Kreda górna: santon, turon, cenoman; J – Jura górna;
 ■ – punkty pomiarowe; - - - głębokości pompowania

Fig. 2. General profile of the Busko C-1 borehole (Gielżecka-Mądry 2009)

Q – Quaternary; Cr_{st} , Cr_{ct} , Cr_c – Upper Cretaceous: Santonian, Turonian, Cenomanian; J – Upper Jurassic; ■ – measuring points; - - - pumping depth

2. WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

Z istniejącego rozpoznania warunków hydrogeologicznych wynika, że wody siarczkowe ujęte otworem Busko C-1 należą do cenomańskiego zbiornika wód podziemnych niecki miechowskiej. Piaskowcowy zbiornik cenomański wyróżnia się bardzo korzystnymi parametrami zbiornikowymi oraz warunkami artezyjskimi lub subartezyjskimi w skali regionalnej. Stropowe uszczelnienie zbiornika stanowią głównie margle santonu lub zbite wapienie, opoki turonu. Występujące poniżej utwory wapienno-mułowcowe jury, w zależności od stopnia spękania bądź krasowienia, stanowią uszczelnienie spągowe lub źródło zasilania pośredniego. Cenomański zbiornik wód podziemnych jest typu porowego, niemal na całym obszarze występują warunki naporowe. Wody zbiornika cenomańskiego charakteryzują się zróżnicowaną mineralizacją, chemizmem i typem genetycznym. Zróżnicowanie temperatur wód cenomańskich zależne jest głównie od głębokości zalegania zbiornika cenomańskiego z wyraźną strefą anomalną w obszarze Grobli. Zmienność temperatur zawiera się w szerokim zakresie od 10 do nawet 75°C na wypływie – oszacowano w otworze badawczym Połom Duży w przedziale głębokości od 2472,5 – do 2582,0 m (Barbacki 2004).

W rejonie otworu Busko C-1 zbiornik cenomański znajdujący się na NE od uskoku radzanowskiego nie posiada jednoznacznie określonych granic oraz obszaru zasilania. Utworami wodonośnymi dla siarczkowych wód termalnych z otworu Busko C-1 są osady cenomanu wykształcone w postaci słabo zwięzłych piasków i zwięzłych, drobnoziarnistych piaskowców glaukonitowych, sporadycznie zlepieńcowatych z wkładkami margli. Ich miąższość w profilu osiąga 27,0 m, a porowatość otwarta piaskowców cenomańskich wynosi średnio 15,6% (Giełżecka-Mądry 2009; Lisik 2010).

3. ANALIZA SKŁADU CHEMICZNEGO WÓD Z OTWORU BUSKO C-1

Według obowiązującej Ustawy z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnicze (Dz. U. z 2011r. Nr 163, poz. 981) jest to woda lecznicza, o zawartości rozpuszczonych składników stałych (TDS) w wysokości 12415 mg/dm³, siarczkowa, jodkowa i termalna. Dlatego badana woda może być wykorzystywana w lecznictwie uzdrowiskowym i w celach rekreacyjnych.

Charakterystykę podstawowych składników wód siarczkowych w badanym otworze wykonano na podstawie archiwalnych wyników z 24 kontrolnych analiz fizyczno-chemicznych od maja 2009 do grudnia 2012, które przedstawiono w tabeli 1. Z uwagi na brak danych o wysokości mineralizacji ogólnej, do szczegółowej charakterystyki wody posłużono się przewodnością elektrolityczną właściwą (PEW) – jako wskaźnikiem mineralizacji i substancji rozpuszczonych mineralnych w wodach. Przewodność wyrażona w $\mu\text{S}/\text{cm}$ w przybliżeniu odpowiada mineralizacji wody wyrażonej w mg/dm³ (Witczak i in. 2013). Przewodność elektrolityczna właściwa kształtuje się na zbliżonym poziomie od początków eksploatacji otworu – około 15000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, sporadycznie występują niewielkie wahania

Tabela 1

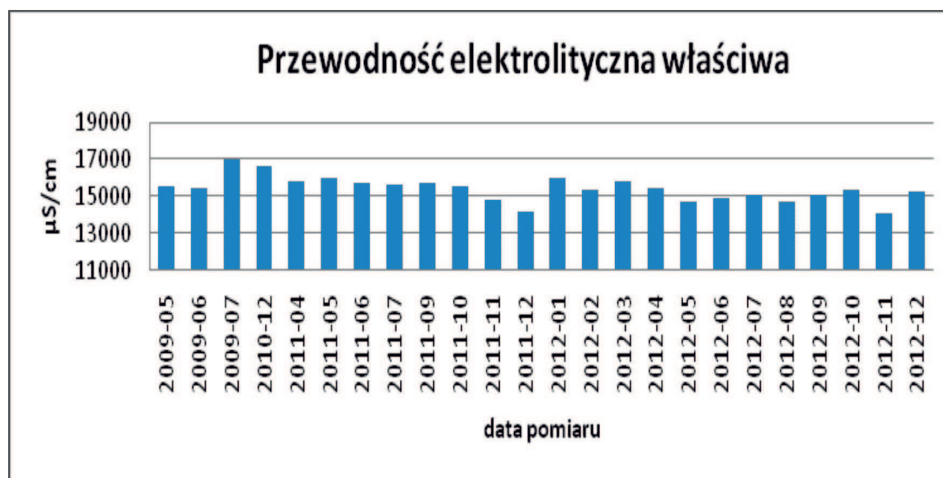
Skład chemiczny wody z otworu Busko C-1 – na podstawie analiz kontrolnych

Table 1

Chemical composition of the waters from Busko C-1 borehole – based on control analysis

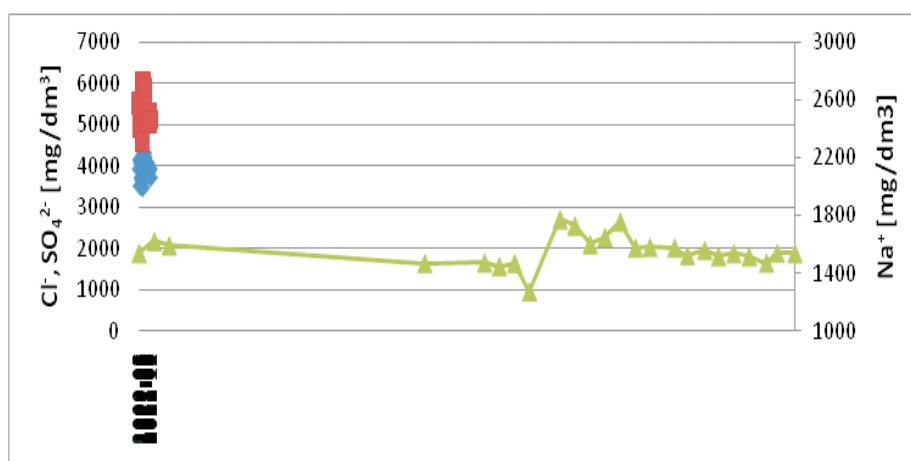
Lp.	Data pobrania	pH	PEW	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₂ S + HS ⁻
			μS/cm	mg/dm ³							
1	2009-05	7,19	15 543	3 927	75	228	148	5 469	1 538	508	30,3
2	2009-06	7,12	15 451	4 161	83	225	147	5 564	1 623	473	29,7
3	2009-07	7,21	16 982	3 518	74	226	144	5 472	1 592	439	32,0
4	2010-12	7,41	16 618	4 075	70	229	136	4 901	1 469	488	41,0
5	2011-04	7,21	15 815	3 720	97	227	133	5 285	1 472	488	38,2
6	2011-05	7,09	15 973	3 660	101	228	121	4 916	1 448	476	37,4
7	2011-06	7,13	15 741	3 920	107	232	121	4 973	1 469	470	34,8
8	2011-07	7,15	15 608	3 475	101	224	158	4 581	1 269	464	35,7
9	2011-09	7,19	15 676	4 280	96	236	180	6 054	1 775	494	38,7
10	2011-10	7,24	15 525	4 065	83	232	153	5 562	1 732	451	40,8
11	2011-11	7,30	14 843	3 915	109	226	152	5 127	1 601	470	36,1
12	2011-12	7,30	14 168	4 330	101	226	152	5 583	1 652	439	30,6
13	2012-01	7,22	15 981	4 230	79	228	153	5 915	1 758	451	34,0
14	2012-02	7,20	15 334	4 055	100	228	153	5 201	1 578	415	39,6
15	2012-03	7,18	15 764	4 000	111	224	155	5 246	1 580	439	34,0
16	2012-04	7,19	15 429	3 850	88	225	153	5 204	1 577	445	38,2
17	2012-05	7,21	14 706	4 100	93	227	150	5 100	1 523	409	37,8
18	2012-06	7,24	14 905	4 060	89	216	153	5 216	1 559	433	31,0
19	2012-07	7,13	15 095	3 800	113	230	152	5 053	1 515	396	40,4
20	2012-08	7,13	14 717	4 005	89	224	153	5 093	1 538	451	39,9
21	2012-09	7,13	15 059	3 945	75	212	102	5 032	1 515	390	42,5
22	2012-10	7,61	15 396	3 905	89	231	153	5 047	1 471	323	38,2
23	2012-11	7,13	14 043	3 945	119	248	145	5 303	1 540	403	30,6
24	2012-12	7,11	15 307	3 725	89	240	150	5 127	1 538	433	29,8

(rys. 3). W składzie wody dominują aniony chlorkowe – ich zawartość kształtuje się na poziomie 5000 mg/dm³ – oraz siarczanowe o stężeniach od 1200 do 1700 mg/dm³. Wśród kationów bardzo duże zawartości (ok. 4000 mg/dm³) wykazują jony sodu (rys. 4). Zawartości stężeń opisanych jonów głównych wykazują wahania, jednak nieznane są do końca przyczyny tych zmian. W celu ich określenia konieczne są dalsze obserwacje i badania wód z otworu Busko C-1.



Rys. 3. Zmiany PEW w wodzie z otworze Busko C-1

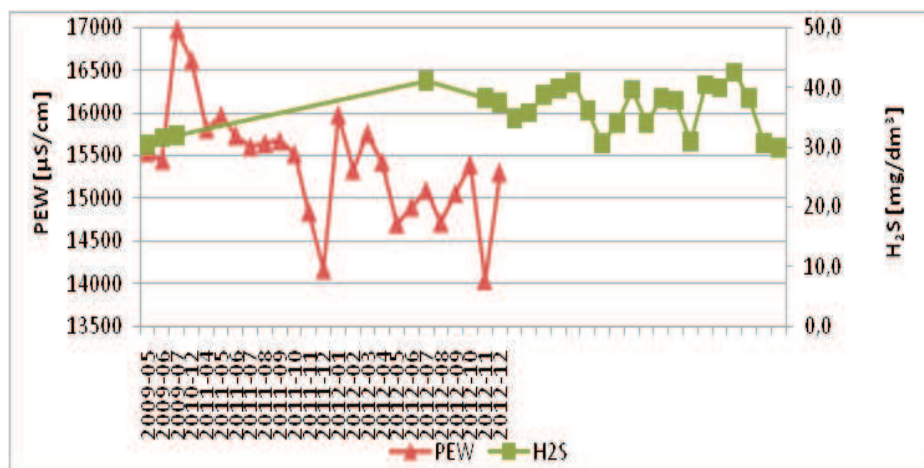
Fig. 3. Changes SEC of waters from Busko C-1 borehole



Rys. 4. Zmiany stężenia Na⁺, Cl⁻ i SO₄²⁻ w wodzie z otworze Busko C-1

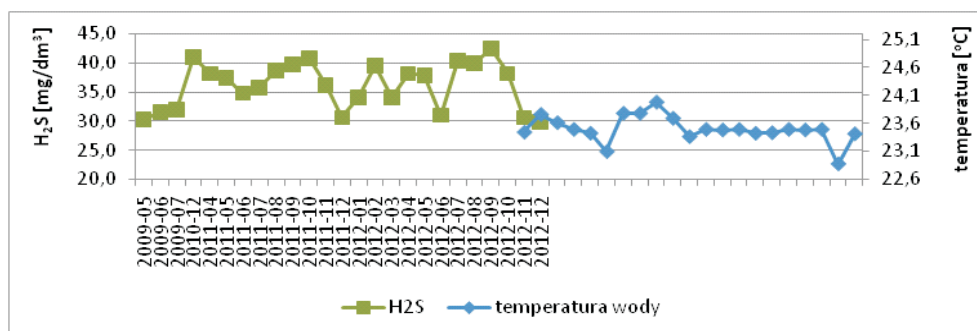
Fig. 4. Changes of Na⁺, Cl⁻ and SO₄²⁻ concentrations of the waters from Busko C-1 borehole

Oprócz tego, badana woda zawiera składniki swoiste: jod w wysokości 1,9 mg/dm³ oraz najcenniejsze z punktu widzenia lecznictwa uzdrowiskowego – siarkowódór i siarczki w wysokości od 29,7 do 42,5 mg/dm³. Zmienność stężeń H₂S + HS⁻ w sposób graficzny obrazują rysunki 5 i 6. Stwierdzono, że wykazuje ona ścisłą zależność od przewodności elektrolitycznej, natomiast nie zauważono wpływu temperatury na zmiany stężeń siarki dwuwartościowej. Prawdopodobnie procesy powstawania siarkowodoru w wodach z utworów cenomanu zachodzą w warunkach beztlenowych, przy współudziale bakterii siarko-



Rys. 5. Zależność PEW od H_2S+HS^- w wodzie z otworu Busko C-1

Fig. 5. Relationship between PEW and H_2S+HS^- of waters from Busko C-1borehole

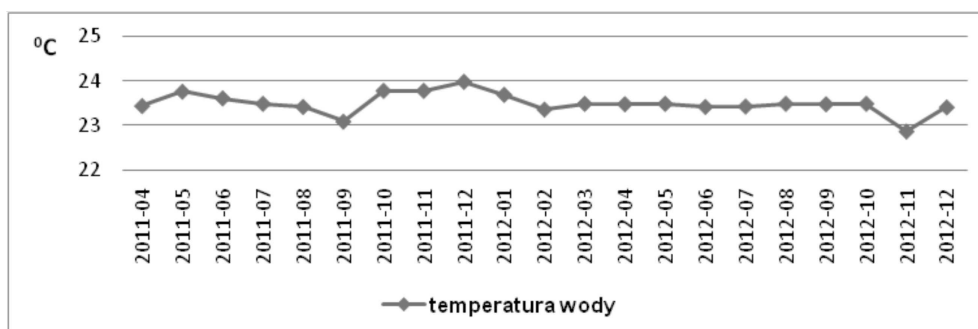


Rys. 6. Zależność PEW od temperatury w wodzie z otworu Busko C-1

Fig. 6. Relationship between SEC and temperature of waters from Busko C-1borehole

wych, które czerpią energię życiową z rozkładu węglowodorów. Reakcja ta przebiega według wzoru: $SO_4^{2-} + 2C + 2H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + H_2S$ (Pazdro, Kozerski 1990; Macioszczyk 1987).

Temperatura wody na wypływie z otworu osiągnęła wartość około 25°C, przy wydajności ujęcia równej 9 m³/h. Dzięki temu można zaliczyć badaną wodę do wód termalnych, umownie określanych terminem wód niskotemperaturowych. Jednak energia z nich uzyskiwana nie daje możliwości bezpośredniego wykorzystania ciepła Ziemi. Konieczne jest zastosowanie urządzeń wspomagających – geotermalnych pomp ciepła, które powodują wzrost energii na wyższy poziom termodynamiczny (Kapuściński, Rodzoch 2010). Obecnie temperatura wody w otworze Busko C-1 utrzymuje się na stałym poziomie około 23,5°C, przy stałej wydajności ujęcia wynoszącej Q = 6 m³/h (rys. 7).



Rys. 7. Temperatura wody w otworze Busko C-1

Fig. 7. The temperature of the waters from Busko C-1 borehole

Badana woda nie jest zanieczyszczona pod względem chemicznym i mikrobiologicznym, przez co spełnia wymogi określone w Ustawie z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnicze (Dz. U. z 2011r. Nr 163, poz. 981) dla wód leczniczych. Korzystne oddziaływanie charakteryzowanej wody uwarunkowane jest nie tylko podwyższoną mineralizacją ogólną, wynoszącą powyżej 1000 mg/dm³, ale przede wszystkim zawartością składników swoistych, takich jak: siarka dwuwartościowa – co najmniej 1mg/dm³, jod – co najmniej 1mg/dm³ oraz fluor – co najmniej 2 mg/dm³. Ich wysokie stężenia w wodzie, po przekroczeniu progu farmakodynamicznego, oddziałują leczniczo na organizm ludzki. Mineralna woda siarczkowo-siarkowodorowa ma szerokie zastosowanie w balneoterapii. Może być wykorzystywana w lecznictwie uzdrowiskowym między innymi: do kąpieli w wannach, do inhalacji i płukania jam ciała oraz do kuracji pitnych. Obecnie woda z otworu Busko C-1 jest przekazywana rurociągiem do obiektów leczniczych w Busku-Zdroju i wykorzystywana do celów kąpielowych.

4. UWAGI NA TEMAT FORMOWANIE SIĘ WÓD

Geneza wód siarczkowych występujących w utworach cenomanu była analizowana przez szereg autorów w wielu opracowaniach i pracach badawczych m.in.: Zuber, Grabczak, 1985; Dowgiałło, Nowicki 1999. Jednakże zarówno geneza, jak i drogi krążenia czy odnawialność wód siarczkowych obszaru Buska-Zdroju wciąż pozostają niewyjaśnione. Według wykonanych badań składu izotopowego określonego w próbie wody z otworu Busko C-1 (Giełżecka-Mądry 2009) ustalono, że skład izotopowy wody jest typowy dla klimatu współczesnego. Wyniki analiz izotopów stabilnych ¹⁸O i ²H wykazały brak trytu, co oznacza wodę całkowicie zasilaną przed 1952 rokiem (Duliński i in. 2009).

Do określenia genezy oraz pochodzenia niektórych składników wód wykorzystano również wskaźniki hydrochemiczne. Wysoka mineralizacja wody, a także wartość wskaźnika sodowo-chlorkowego rNa⁺/rCl⁻ wynosząca powyżej 1 oraz wartość wskaźnika

Cl^-/Br^- powyżej 300 oznacza, że mineralizacja wody pochodzi z ługowania złóż soli, znajdujących się w bliskim otoczeniu. Pochodzenie jonów sodowych i chlorkowych wiąże się z rozpuszczaniem złóż soli kamiennej (halitu), na co wskazuje wartość wskaźnika $r\text{Na}^+/(r\text{Na}^++r\text{Cl}^-)$ w granicach 0,52.

Związek składu chemicznego wód siarczkowych ze składem mineralnym skał wodonośnych potwierdza także wykonana w 2011 r. wstępna analiza wartości wskaźników SI (*Saturation Index*). Wynika z niej, że skład chemiczny badanej wody kształtowany jest głównie przez procesy rozpuszczania osadów węglanowych kredy górnej i marglistych utworów neogenu (miocen) oraz wykazuje ścisły związek ze skałami krystalicznego podłoża (Gała 2011).

PODSUMOWANIE

Reasumując, wody ujęte z piasków i piaskowców cenomanu otworem Busko C-1 należy zaliczyć do wód wysoko zmineralizowanych chlorkowo-sodowych, swoistych, siarczkowych. Woda ta posiada szerokie znaczenie w balneoterapii, przede wszystkim ze względu na zawartość siarki na niższych stopniach utleniania – głównie II, która jest najbardziej czynna biologicznie. Natomiast z uwagi na temperaturę wody kształtującą się w granicach 23,5°C na wypływie, jest to również woda termalna. Parametr ten w przyszłości może być dodatkowym czynnikiem poszerzającym możliwości zagospodarowania badanych wód. Obecne wody z ujęcia Busko C-1 są wykorzystywane jedynie w aspekcie terapeutycznym do zabiegów leczniczych.

LITERATURA

- BARBACKI A. P., 2004 — Zbiorniki wód geotermalnych niecki miechowskiej i środkowej części zapadliska przedkarpackiego. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- DADLEZ R., MAREK S., POKORSKI J., 2000 — Mapa geologiczna Polski bez utworów kenozoiku. Państwowy Instytut Geologiczny.
- DULIŃSKI M., KUC T., RÓŻAŃSKI K., ZUBER A., 2009 — Badania składu izotopowego oraz stężenia trytu w próbach wód z otworów Busko C-1, S-4 i S-5 wraz ze wstępną interpretacją wyników. [W]: Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne ujęcia leczniczych wód siarczkowych Busko C-1 z utworów kredy górnej. Hydrogeotechnika Sp. z o.o., Kielce.
- DOWGIAŁŁO J., NOWICKI Z., 1999 — Ocena „wieku” wód podziemnych na podstawie wybranych metod izotopowych. Biuletyn PIG 388, Warszawa.
- GIEŁŻECKA-MĄDRY D., 2009 — Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne ujęcia leczniczych wód siarczkowych Busko C-1 z utworów kredy górnej. Hydrogeotechnika Sp. z o.o., Kielce.
- KAPUŚCIŃSKI J., RODZIOCH A., 2010 — Geotermia niskotemperaturowa w Polsce i na świecie. Wyd. Medyczne Borgis, Warszawa.

- GAŁA I., 2011 — Wstępne rozpoznanie i charakterystyka siarczkowych wód termalnych w otworze Busko C-1. [W:] Technika poszukiwań geologicznych, geotermia, zrównoważony rozwój. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- LISIK R., 2010 — Lecznice wody siarczkowe rejonu Pińczów–Busko-Zdrój–Kazimierza Wielka. [W:] Wody siarczkowe w rejonie Buska-Zdroju. Hydrogeotechnika Sp. z o.o., Kielce.
- MACIOSZCZYK A., 1987 — Hydrogeochemia. Wyd. Geologiczne, Warszawa.
- ŁYCZEWSKA J., 1975 — Zarys budowy geologicznej pasma wójczo-pińczowskiego. Biuletyn IG 283 Warszawa.
- PAZDRO Z., KOZERSKI B., 1990 — Hydrogeologia ogólna. Wyd. Geologiczne, Warszawa.
- POŻARYSKI W. (red.), 1974 — Budowa geologiczna Polski t. IV, z. 1. Wyd. Geologiczne, Warszawa.
- SZCZEPAŃSKI A., MIECZNIK J., ZUBER A., 1988 — Określenie rejonów perspektywicznych dla ujęcia wód mineralnych w rejonie Buska-Zdroju wraz z projektem badań do ustalenia ich genezy. ODJ i W Krakmex.
- USTAWA z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnicze (Dz.U. z 2011r. Nr 163, poz. 981).
- WITCZAK S., KANIA J., KMIECIK E., 2013 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Wyd. IOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa
- ZUBER A., GRABCZAK J., 1985 — Pochodzenie niektórych wód mineralnych Polski Południowej w świetle dotychczasowych badań izotopowych. Aktualne problemy hydrogeologii. Wyd. Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

HYDROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SULPHIDE THERMAL WATERS IN THE BUSKO C-1 BOREHOLE

ABSTRACT

In this work shows hydrochemical characteristics of the thermal waters of sulphide in the borehole Busko C-1. Based on the results of physical and chemical analysis determined the variability of basic properties. The research concentrated mostly: temperature, specific electrolytical conductivity (SEC), water content of major ions: chlorine, sodium and hydrogen sulfide. Sulphurous thermal waters from Busko C-1 borehole are associated with Cenomanian formations. It is the mineral waters of type Cl-Na, H₂S, I.

KEY WORDS

Thermal water, sulphurous water, chemical composition