

Význam grafickej analýzy hydrogeochemických dát pri interpretácii pôvodu minerálnych vôd flyšového pásma a predhlbne Západných Karpát

NATÁLIA BAČOVÁ

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, regionálne centrum, Jesenského 8, 040 01 Košice

Significance of the graphic analysis of hydrogeochemical data for interpretation of origin of mineral water of Flysch Belt and Foredeep of Western Carpathians

The contribution reviews and compares selected genetic classifications of natural water by different authors. Author of this contribution is preferring the classification by Kirjuchin et al. (in Švarcev, 1996). The opinions on genesis of mineral water from the Flysch Belt of Western Carpathians, reviewed in contribution after various authors reflect the recent knowledge in this field in the world and in described territory.

The interpretation of the origin of strongly mineralized water from localities in the Flysch Belt in Slovakia requires learning of wider relations, influencing the origin of mineral water in wider area. Article emphasizes the importance of statistic and graphic evaluation of selected hydrogeochemical data (contents of Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , Br^- , and stable isotopes ^{18}O and D), as well as some remarkable regional regularities in chemical and isotopic composition detected by data processing from localities of mineral water of the Flysch Belt and Carpathian Foredeep in the territory of Moravia, Slovakia and Poland.

Key words: mineral water, origin of natural water, chemical composition, isotopic composition, Flysch Belt and Foredeep of Western Carpathians

Úvod

Vo flyšovom pásme a predhlbni Západných Karpát sú známe lokality minerálnych vôd (v súlade s definíciou uvedenou v hydrogeologickom slovníku – Hanzel et al., 1998) s rôznym chemickým a izotopovým zložením. Procesmi ich formovania a genézou sa zaoberali významní odborníci u nás aj v zahraničí. Minerálne vody širších území skúmali a hodnotili vo svojich prácach predovšetkým Dowgiało et al. (1969), Franko et al. (1975), Franko a Kolářová (1983), Dowgiało (1976), Leśniak a Dowgiało (1986), Zuber a Grabczak (1987), Zakovič et al. (1988), Gučalo et al. (1982), Kolodij a Kojnov (1984), Porowski (2006), Oszczypko a Zuber (2002), Rajchel et al. (2004), Pluta (2005) a Bačová a Michalko (2007). Pôvod vôd s celkovou mineralizáciou vyššou ako $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ zo slovenského úseku flyšového pásma evidentne nie je možné opísať bez poznania širších súvislostí, uplatňujúcich sa vo výskyte minerálnych vôd v podstatne väčšom okolí priestore.

V príspevku chceme poukázať na význam grafickej interpretácie hydrochemických a izotopových údajov pri opisovaní pôvodu vôd a na niektoré pozoruhodné regionálne zákonitosti formovania chemického a izotopového zloženia, zistené takýmto syntetizujúcim spracovaním údajov.

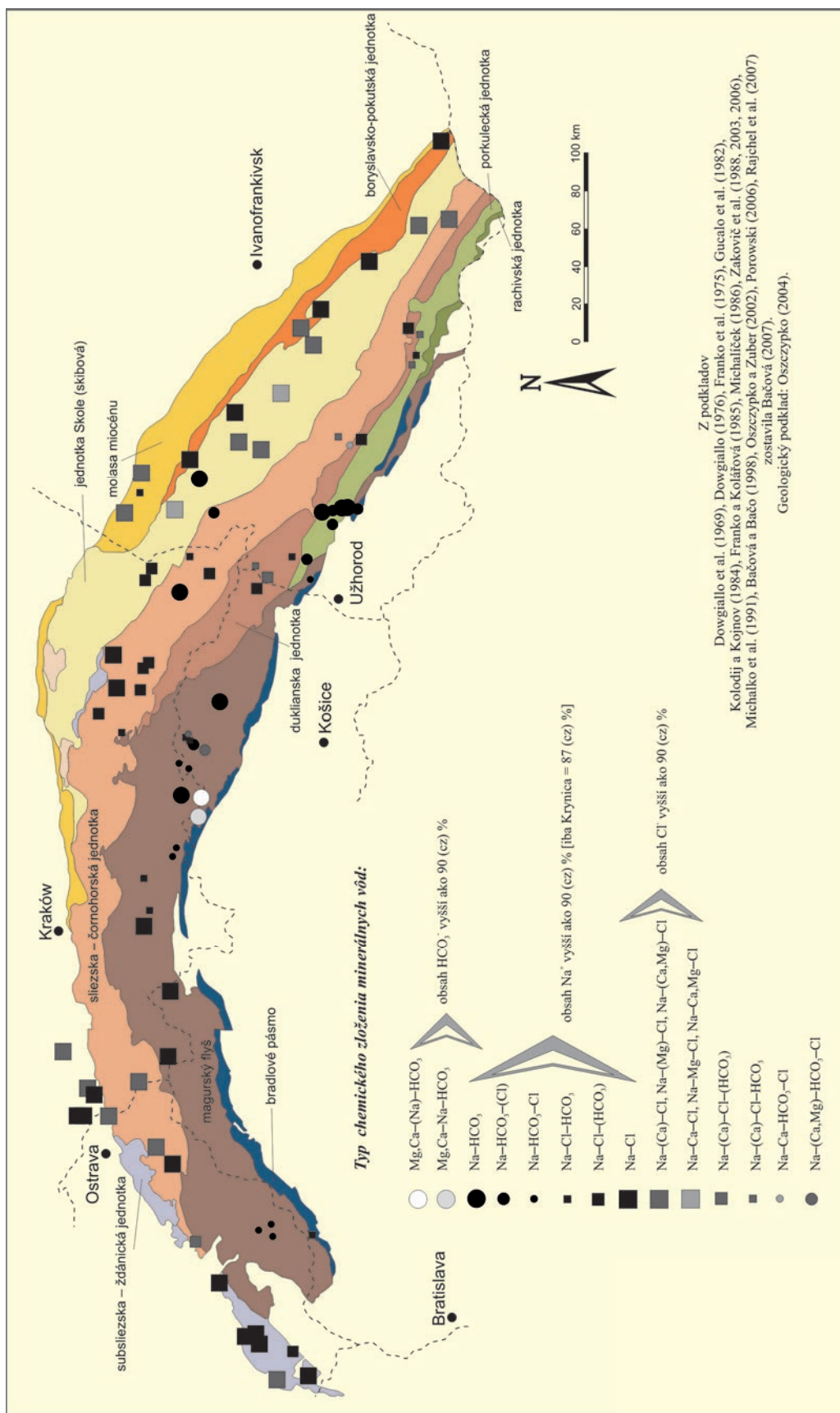
Chemické zloženie minerálnych vôd

Najvýznamnejšie výskyty minerálnych vôd flyšového pásma a predhlbne Západných (Morava, Slovensko, Poľsko) a čiastočne aj Východných Karpát (Ukrajina) sú situované na obrázku 1.

Na podklade štruktúrnej schémy flyšového pásma Karpát zostavenej Oszczypkom (2004) je vyobrazených 88 lokalít s uvedením ich zoznamu. Zdroje údajov použitých pri zostavení obrázka 1 a 2 sú citované v spodnej časti obrázka 2. Aj keď je rozmiestnenie lokalít v obrázku 1 relatívne nerovnomerné, získavame pomerne ucelený obraz o chemickom zložení vôd.

Na obrázku 2 je chemické zloženie minerálnych vôd vyjadrené použitím klasifikácie Kurlova (in Klimentov, 1980), založenej na princípe prevládajúcich iónov. Do názvu chemického typu sa zahŕňajú ióny so zastúpením vyšším ako 25 cz %, kationy a anióny sa uvádzajú v poradí podľa znižovania obsahu. Túto klasifikáciu sme upravili tak, že ióny s obsahom vyšším ako 10 cz % sa uvádzajú v zátvorke. Vďaka tomu je možné lepšie sledovať trend stúpania či poklesu obsahu chloridov. Klasifikácia Kurlova sa javí ako najvhodnejšia na súhrnnú interpretáciu údajov o minerálnych vodách rôznych lokalít s odlišným východiskovým vyjadrením chemického zloženia.

Vody s obsahom chloridov vyšším ako 90 cz % sú známe predovšetkým z vonkajšieho okraja karpatského oblúka. V priestore magurského a duklianskeho príkrovu sú známe najmä z lokalít Sól – Oravská Polhora – Rabka. Obsah nátria vyšší ako 90 cz % je príznačný najmä pre silno slané vody až veľmi silné solanky (v súlade s klasifikáciou prírodných vôd podľa celkovej mineralizácie vypracovanou Švarcevom, 1996; tab. 1) rovnako z vonkajšieho okraja karpatského oblúka a tiež pre vody s mineralizáciou do $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ z ostatných oblastí flyšového pásma, zväčša temer slané (podľa citovanej klasifikácie).



Obr. 2. Makrochemické zloženie minerálnych vôd flyšového pásma a predhľbne Karpát (Morava, Slovensko, Poľsko a Ukrajina) na podklade štruktúrnej schémy.

Fig. 2. Macrochemical composition of mineral water from the Flysch Belt and Carpathian Foredeep (Moravia, Slovakia, Poland and Ukraine) plotted in structural scheme of the territory.

Tab. 1
Klasifikácia podzemných vôd podľa celkovej mineralizácie
Classification of groundwater according to TDS

Celková mineralizácia (g . l ⁻¹)	Názov podzemnej vody		Celková mineralizácia (g . l ⁻¹)	Názov podzemnej vody
< 0,2	sladká	ultrasladká	< 1,0	sladká
0,2 – 0,5		mierne sladká		
0,5 – 1		vlastná sladká		
1 – 3	temer slaná	veľmi mierne slaná	1 – 3	nepatrne slaná
3 – 10		mierne slaná	3 – 10	mierne slaná
10 – 30	slaná	slabo slaná	10 –35	veľmi slaná
30 – 50		silno slaná	> 35	soľanka
50 – 100	slabá			
100 – 320	silná			
320 – 500	veľmi silná			
> 500	extrémne nasýtená			
Švarcev, 1996			USGS ((http://water.nv.gov/WaterPlanning/))	

Najvyšší obsah rozpustených látok majú v skúmanom priestore vody z horninového prostredia predhľbne Karpát, respektíve z podložia tektonických jednotiek flyšového pásma. Silné soľanky sú známe napríklad z lokalít Ustrón, Lapczyca (Poľsko), Luga, Tekučeje, Moršin, Pyňany a ďalších (Ukrajina).

Genetické klasifikácie prírodných vôd

Skúmaniu pôvodu prírodných vôd sa venovala a venuje značná pozornosť odborníkov u nás i vo svete. Štúdiom a interpretovaním sústredeného rozsiahleho materiálu o procesoch a podmienkach formovania chemického a izotopového zloženia vôd dospeli k pozoruhodným výsledkom. Názory na pôvod prírodných vôd sa vyvíjali v súvislosti so získavaním nových poznatkov z konkrétnych lokalít. V tabuľke 2 uvádzame niektoré genetické klasifikácie prírodných vôd. Rovnakou farbou písma sú vyjadrené vody rovnakého (podobného) pôvodu. Vyjmúc genetickú klasifikáciu Zuberu et al. (2007), zameranú len na vody územia Poľska (autor nevyčleňuje magmatickú alebo juvenilnú vodu, definuje dehydratačnú), všetky ostatné klasifikácie sú porovnateľné, viac či menej detailné. Rozlišujú jednoznačne vody meteorického a magmatického pôvodu. Sedimentačné vody podľa Kirjuchina et al. (in Švarcev, 1996) iní autori zrejme nazvali syngenetickými, fosílnymi či formačnými (odlíšené červenou farbou). Prírodné vody však najčastejšie predstavujú zmes rôznych genetických typov vôd. Zreteľne to vidieť aj v grafoch v nasledujúcom texte.

Klasifikácia prírodných vôd z hľadiska ich pôvodu by mala zohľadňovať predovšetkým hlavné hydrogeochemické procesy podieľajúce sa na ich výslednom chemickom zložení. Domnievame sa, že pri opise a triedení minerálnych vôd kľúčovú úlohu zohráva predovšetkým skúmanie chemického zloženia (pôvodu jednotlivých zložiek), ktoré je rozhodujúce aj z hľadiska ich využívania. Izotopové zloženie ($\delta^{18}\text{O}$ a δD) tieto poznatky významne dopĺňa. Odráža predovšetkým mieru izolovanosti vôd od recentných meteorických. Dôležité je skúmať ho najmä pri riešení problematiky ochrany vôd.

Prehľad názorov na pôvod minerálnych vôd flyšového pásma Západných Karpát

Najvýznamnejšie výsledky rozsiahlych výskumov týkajúcich sa najmä slaných vôd a soľaniek flyšového pásma na Slovensku vo svojich prácach zhrnuli predovšetkým Franko (1986 in Michalko et al., 1991), Zakovič et al. (1988) a Michalko et al. (1991).

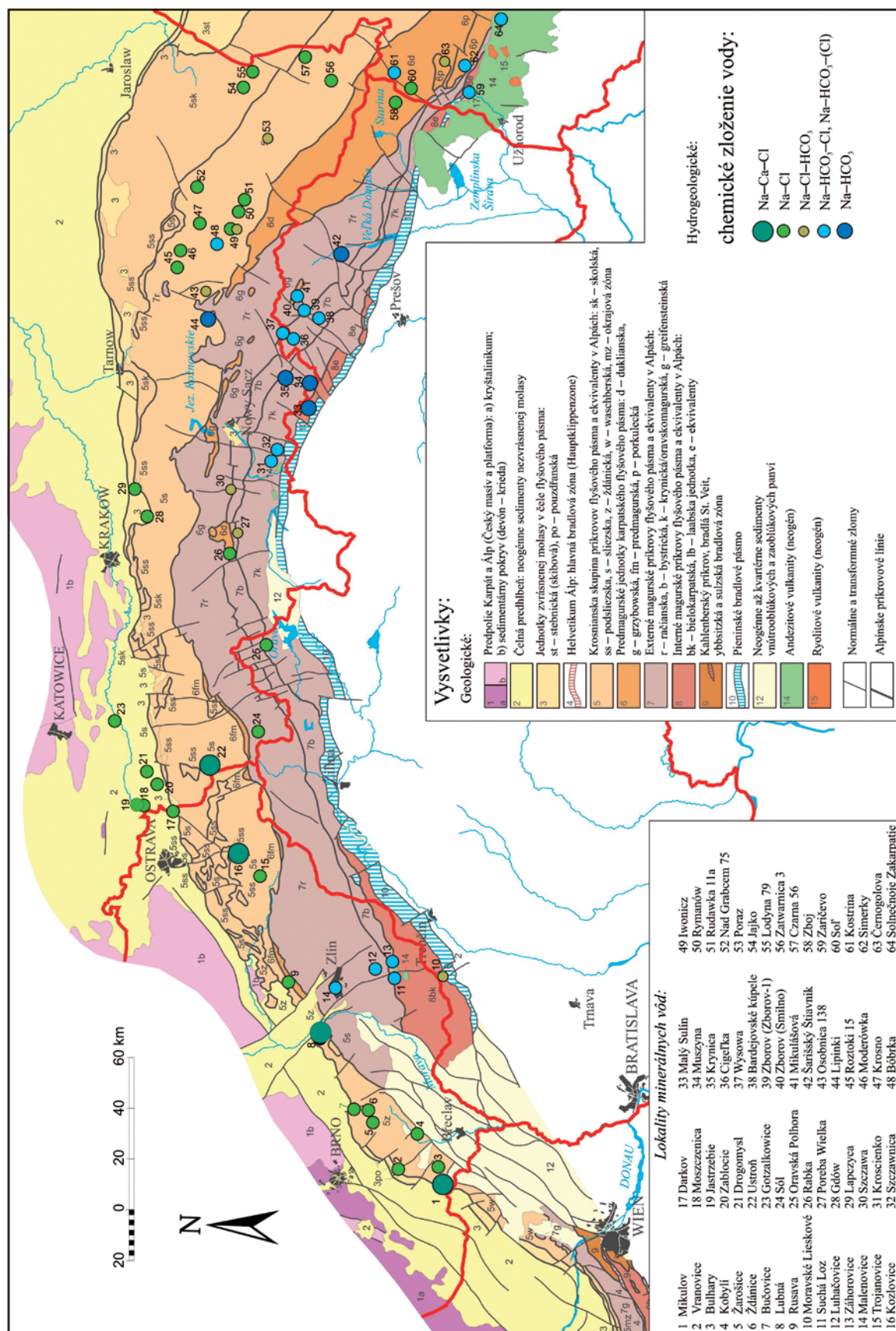
Franko (l. c.) v prípade vôd z oblasti Rabky (Poľsko) a Oravskej Polhory predpokladá prevládajúci podiel synsedimentárnych marinogénnych vôd. Vody Wysowej, Cigelky, Bardejova a Luhačovic považuje za zmiešané vody, ktoré vznikajú miešaním vôd typu Oravská Polhora s recentnými atmosférickými vodami. Zakovič et al. (1988) konštatujú, že z poznatkov získaných interpretáciou geologických pomerov, hydraulických vlastností hornín a hydrogeochemických faktorov vyplýva, že jódovo-brómové vody Oravskej Polhory (z vrtu FPJ-1) sú infiltračne nedegradované marinogénne vody, ktoré pochádzajú z uzavretej hydrogeologickej štruktúry. Primárnym kolektorom je pieskovcové súvrstvie jednotky Obidowa – Slopnice (– Zboj). Prvotné vody pochádzali pravdepodobne z morských vôd, ktoré mali obmedzený styk s otvoreným morom, a procesmi evaporácie sa ich salinita zvyšovala. Po následnom uzatvorení v horninovom prostredí podliehali iba malým zmenám v procesoch metamorfózy. Interakcia voda – hornina prebiehala pravdepodobne iba v obmedzenej miere, pretože horninové prostredie tvoria hydrogeochemicky málo aktívne minerály. Vznik chemického zloženia minerálnej vody z vrtu KLK-1 v Moravskom Lieskovom (Potfaj et al., 1986; celková mineralizácia 25,6 g · l⁻¹, typ Na–Cl–HCO₃) opisujú autori ako rozptyľovanie hlbinných – marinogénnych – vôd Na–Cl typu do infiltračne degradovaného horninového prostredia s vodami Na–HCO₃ typu. Pri hodnotení minerálnej vody z vrtu Zborov-1 [celková mineralizácia 16,4 – 17,1 g · l⁻¹, typ Na–HCO₃–(Cl)] Michalko et al. (1991) predpokladajú, že pôvod vody najlepšie opisuje viaczložkový model za účasti fosilnej morskej vody a metamorfnej a meteorickej (paleoinfiltračnej) zložky. Pripúšťajú aj účasť organickej vody. Domnievajú sa, že minerálne vody v Cigelke,

Tab. 2
Genetická klasifikácia prírodných vôd
Genetic classification of natural water

Typ vody	Genetické typy prírodných vôd		Genetická klasifikácia podpovrchových vôd		Genetická klasifikácia prírodných vôd		Hlavné genetické typy podzemných vôd		Genetické typy podzemných vôd			Genetická klasifikácia podzemných vôd		
	atmosférická		meteorická		morská		infiltračná		meteorická	infiltračná	meteorická		meteorická	
Typ vody	meteorická	povrchová		morská			infiltračná							
		evaporitová		meteorická			infiluačná							
		litogénna		formačná			kondenzačná							
	morská	pórová		metamorfná			sedimentogénna							
		povrchová		magmatická			metamorfogénna							
		podzemná		juvenilná			magmatogénna							
	fosílna	pórová		exotická			uvolnená v dôsledku dehydratácie minerálov							
		morská		organická			juvenilná							
		naftová		ostatné vody										
	metamorfná	evaporitová												
		endogénna												
	vulkanická													
	magmatická													
Čistá	Pačes, 1983		White, 1986		Sheppard, 1986		Kírljuchin et al., 1988		Kírljuchin Korotkov a Švarcev (in Švarcev, 1996)		Zuber, 2007			

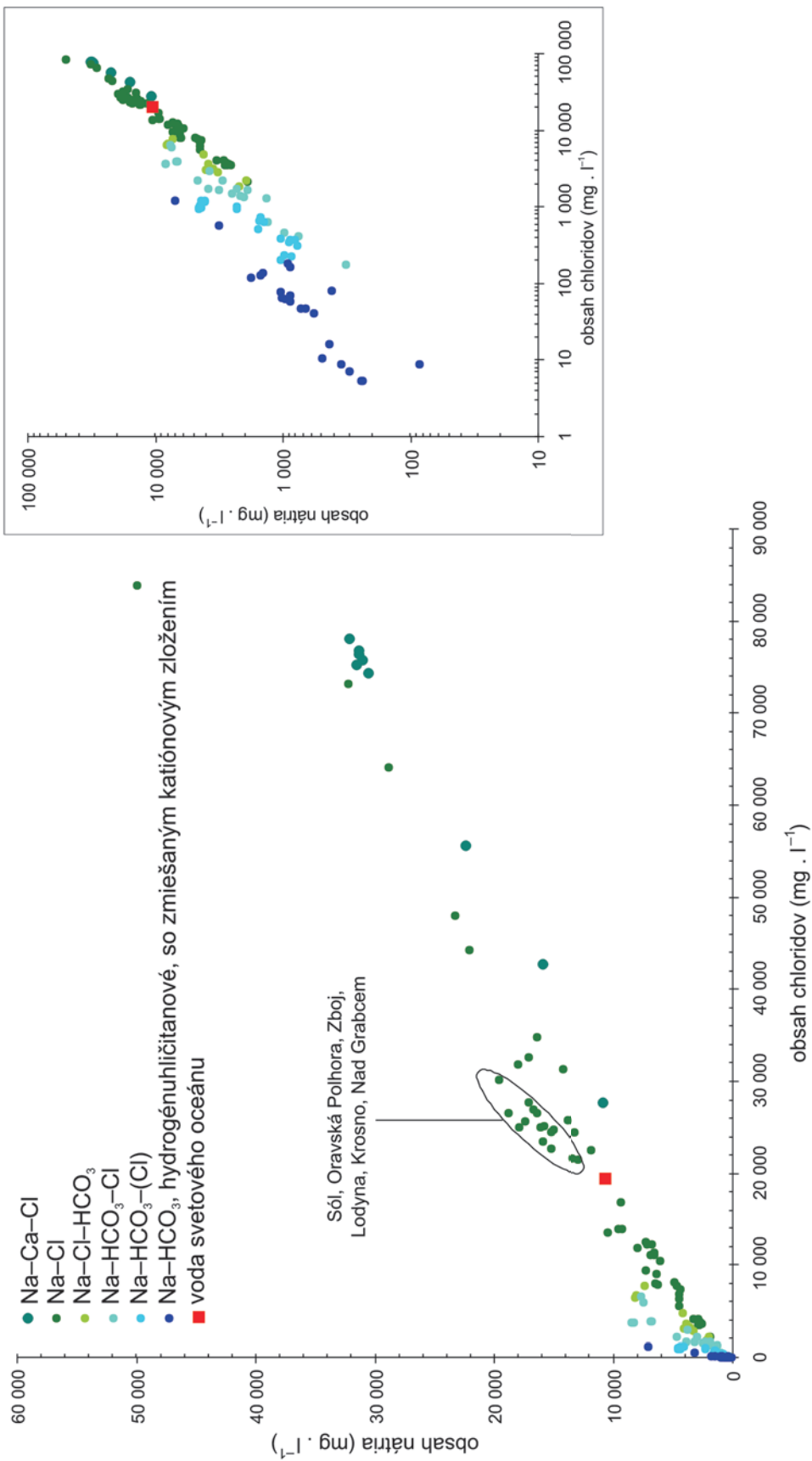
Bardejove a Luhačoviciach predstavujú podiel zdrojových (hlbinných) vôd zmiešaných v rôznom stupni s obyčajnými podzemnými vodami (v Luhačoviciach je obsah $\delta^{18}\text{O}$ $-1,9\text{‰}$ a δD $-51,2\text{‰}$, v Bardejove je $\delta^{18}\text{O}$ $-6,1\text{‰}$ a δD $-61,1\text{‰}$).

Pôvod minerálnych vôd typu Na-Cl, Na-Cl-HCO₃ a Na-HCO₃-Cl vystupujúcich vo flyši Západných Karpát skúmali mnohí významní poľskí odborníci. Výsledky prác v osemdesiatych rokoch minulého storočia publikovali a interpretovali Dowgiałło, Glogoczowski a Barański, Dowgiałło a Slawinski, Leśniak a Leśniak a Dowgiałło. Najskôr zdôrazňovali vystupovanie najmenej dvoch zložiek vôd v rôznych pomeroch: infiltračnej a reliktnéj. Leśniak (1980) predpokladá aj účasť metamorfnej vody, uvoľnenej v dôsledku dehydratácie ílových minerálov v podmienkach nízkoteplotného metamorfizmu. Zuber a Grabczak (1985) usudzujú, že minerálne vody Wysowej, Rabky, Szczawy, Szczawnice a Poręby Wielkiej reprezentujú miešanie infiltračných a metamorfných vôd. Zároveň sa nazdávajú, že treba vylúčiť genetický súvis vysokého obsahu chloridov v opisovaných vodách s morskými vodami. Podľa nich zvýšená koncentrácia môže byť výsledkom lúhovania flyšových hornín metamorfnými vodami. Predpokladajú, že chloridové vody vyskytujúce sa v jasielskom synklinóriu – Iwonicz, Rymanów, Krośno – alebo v podloží flyšu podsúľskej jednotky – Ustroń – sú paleoinfiltračné. Ich izotopové zloženie podľahlo zmene v dôsledku procesov súvisiacich so vznikom ložísk ropy. Neskôr Leśniak a Dowgiałło (1986) konštatujú, že chloridové vody vystupujúce vo flyši Karpát majú z hľadiska chemického zloženia výrazné znaky genetickej spätosti s morskou vodou. Oszczypko a Zuber (2002) vyjadrujú názor, že chloridové vody obohatené o CO₂ vo flyšovom pásme Západných Karpát na území Poľska často obsahujú nemeteorickú zložku s izotopovým zložením typickým pre dehydratačné vody formujúce sa počas metamorfných procesov ($\delta^{18}\text{O} \approx +6,5\text{‰}$, $\delta\text{D} \approx -25\text{‰}$). Porovnanie s ďalšími známymi výskytmi vôd s podobným izotopovým zložením

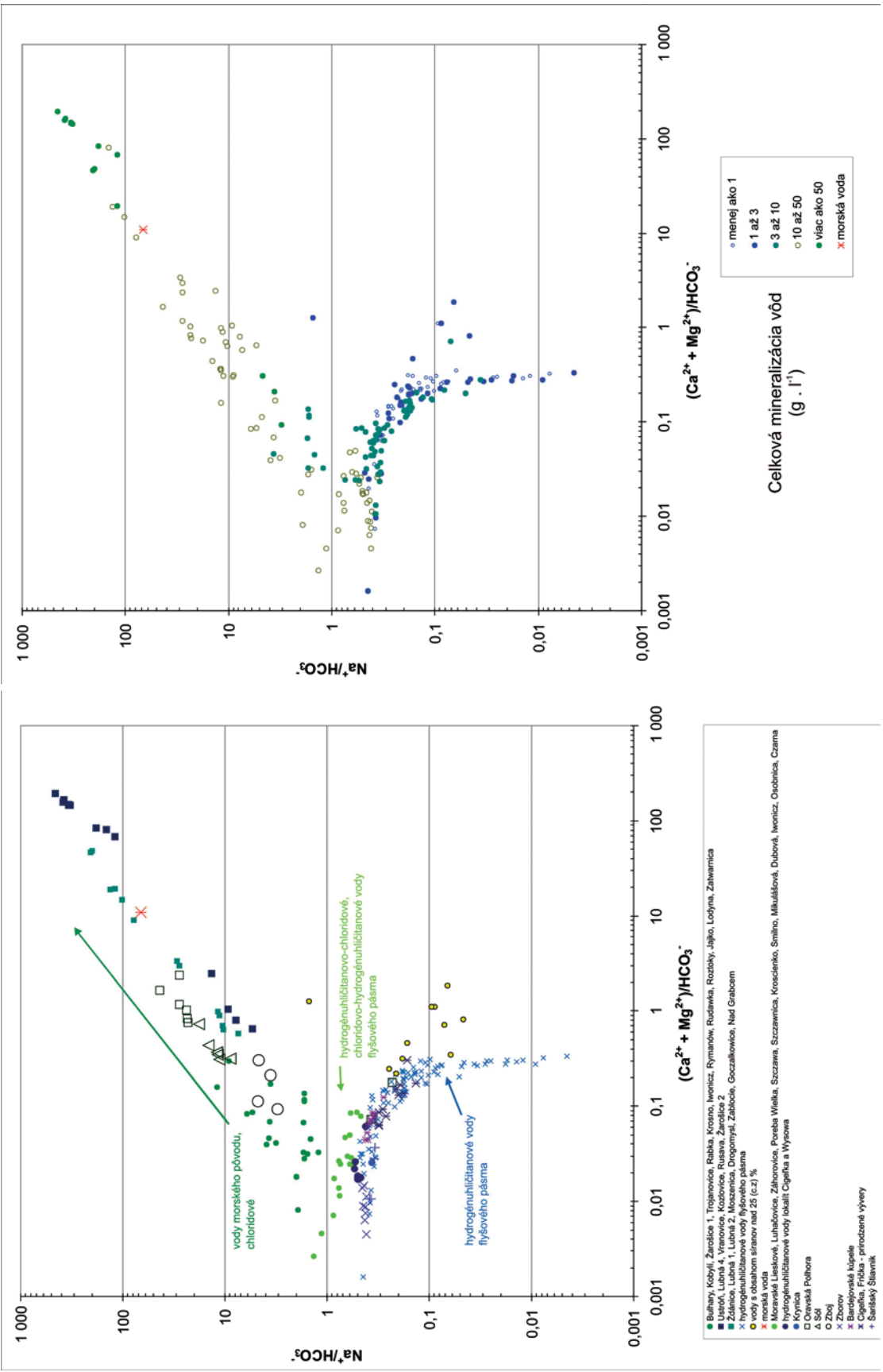


Obr. 3. Lokality minerálnych vôd fyšcového pásma Západných Karpát (Moravy, Slovenska a Poľska).

Fig. 3. Localities of mineral water from the Fyšcový pásma Západných Karpátians (Moravia, Slovakia and Poland).



Obr. 4. Vzťah medzi obsahom nátría a chloridov v minerálnych vodách flyšového pásma a predhľbne Karpát.
Fig. 4. Relation between sodium and chlorides content in mineral water of the Flysch Belt and Foredeep of Carpathians.



Obr. 5. Vzťah medzi koeficientmi $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$ a $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ v minerálnych vodách flyšového pásma a predhľbne Západných Karpát.
Fig. 5. Relation between $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$ and $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ in mineral water of Flysch Belt and Foredeep of Western Carpathians.

naznačuje, že sú predovšetkým výsledkom transformácie smektitu na illit počas poklesovej diagenézy flyšových sedimentov. Autori konštatujú, že pre takéto vody je charakteristický vysoký obsah chloridov (asi do $14 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$), v rôznych regiónoch rozdielny. Súdja, že nie sú badateľné žiadne príspevky morskej vody, hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ a δD sú nepatrne rozptýlené. Predpokladajú, že pre tieto vody sú charakteristické vysoké hodnoty koeficientov Na/Cl a B/Cl . Rajchel et al. (2004) opisujú genézu chloridových vôd lokality Sól. Dovtedajší výskum izotopového zloženia poukázal na to, že väčšina vôd nesporne reprezentuje zmesi slaných neinfiltračných vôd s lokálnymi infiltráčnymi vodami. Autorka prezentuje argumenty dokazujúce pôvod neinfiltračnej zložky soľaniek lokality Sól spätý s dehydratáciou ílových minerálov prebiehajúcou v čase diagenézy flyšových sedimentov v súlade s argumentmi opísanými Oszczypkom a Zuberom (2002). Ďalej však uvádza, že chemické zloženie pravdepodobne určujú pozostatky sedimentačných vôd obohatených v procese ultrafiltrácie prebiehajúcom počas spevňovania sedimentov. Rekapituluje, že v prípade vôd lokality Sól z dvoch protichodných procesov – osladzovania sedimentačných vôd dehydratačnými vodami a obohacovania o chemické zložky v dôsledku ultrafiltrácie – dominujúcim sa zdá druhý proces vedúci k vysokému zasoleniu, významne prevyšujúcemu mineralizáciu morskej vody.

V súvislosti s opisom pôvodu minerálnych vôd ukrajinských Karpát Kolodij a Kojnov (1984) podľa izotopového zloženia vyčleňujú vody infiltráčnej aj sedimentačnej genézy a ich zmesi. Konštatujú, že v sv. časti flyšového pásma a predhlbne ukrajinských Karpát dominujú sedimentogénne vody, ktoré sa často stretávajú už v hĺbke 1 000 m. Analýza izotopového zloženia vodíka a kyslíka umožňuje rozlíšiť vody, ktoré sú podľa genézy rôzne, ale majú identické chemické zloženie a mineralizáciu. Identické izotopové zloženie môžu mať vody s rôznou genézou. Preto pri dôkladnom posudzovaní genézy vôd je potrebné komplexne analyzovať hydrogeochemické údaje, údaje o zložení plynov, o izotopoch, údaje z hydrogeotermie a paleohydrogeológie s ohľadom na geologické a technické podmienky prejavov vôd. Autori zdôrazňujú značnú úlohu paleoinfiltráčnych soľaniek vylúhovania soľnosnej molasy miocénu vo formovaní silných soľaniek typu $\text{Na}-\text{Ca}-\text{Cl}$ flyšu karpatskej predhlbne a flyšového pásma Karpát. Berúc do úvahy, že takéto soľanky sa vyskytujú v značnej časti flyšového pásma, taký rozsiahly výskyt je možné predpokladať aj pod nasunutým flyšom molasy neogénu a zodpovedajúcu amplitúdu nasunutia flyšového pásma na predhlbeň.

Interpretácia chemického a izotopového zloženia minerálnych vôd

V nasledujúcom texte sa zameriavame na grafickú interpretáciu údajov o obsahu nátria, hydrogénuhličitanov, chloridov a bromidov v minerálnych vodách a izotopovom zložení vôd s cieľom vyjadriť existujúce regionálne zákonitosti formovania chemického zloženia vôd. Poukážeme na význam grafického zobrazenia vzťahu medzi jednotlivými charakteristikami chemického zloženia vôd pri opise

pôvodu a pozície minerálnych vôd zo Slovenska v rámci celého skúmaného priestoru flyšového pásma a predhlbne Západných Karpát.

Chemické zloženie minerálnych vôd

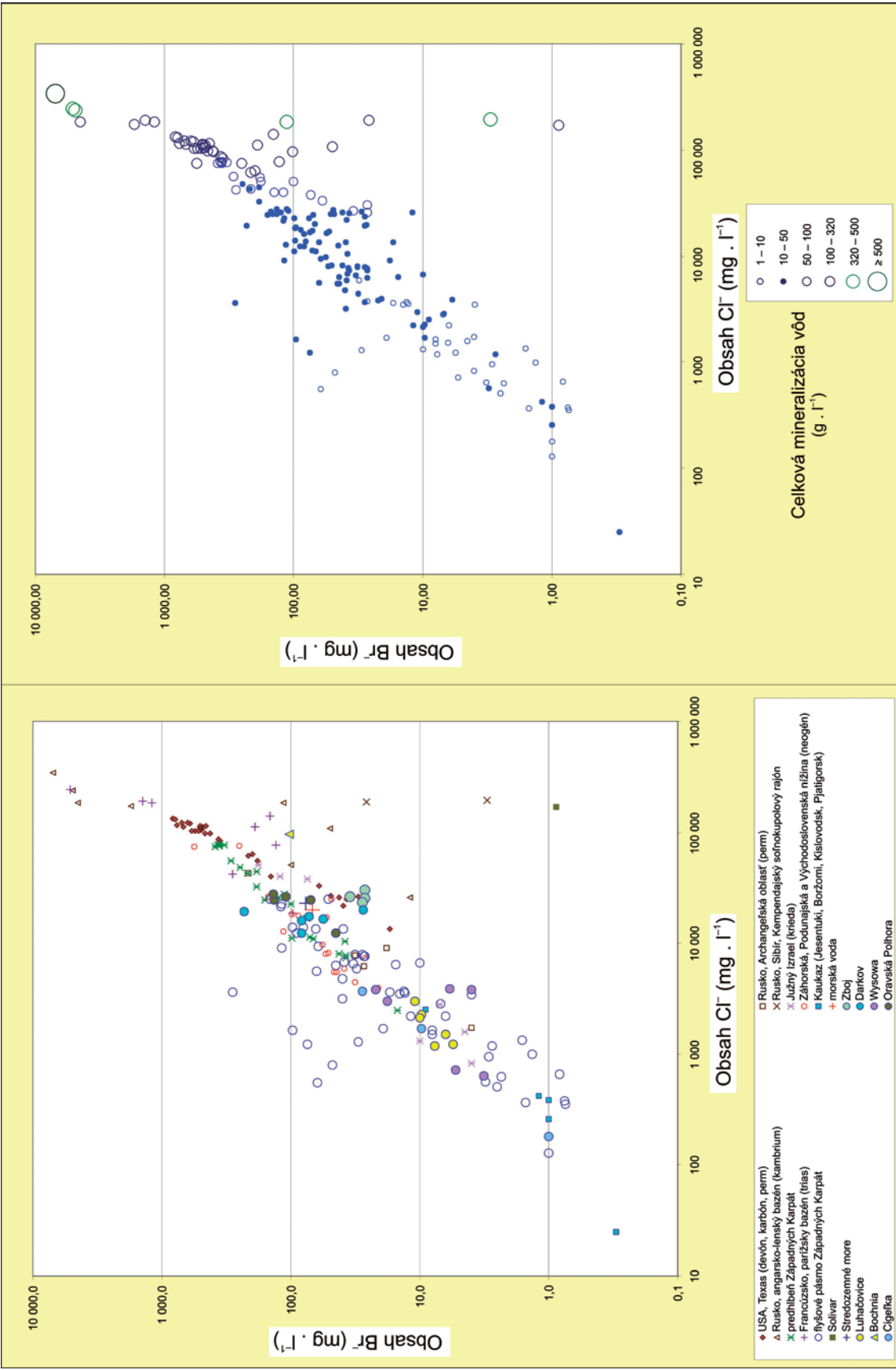
Na obrázku 3 sú znázornené chemické typy minerálnych vôd vybraných lokalít (na podklade štruktúrnej schémy flyšového pásma a predhlbne Západných Karpát zostavenej Lexom et al., 2000). Vzťah medzi obsahom nátria a chloridov v týchto vodách vykresľuje graf na obrázku 4. Na oboch obrázkoch sú jednotlivé chemické typy vôd vyjadrené rovnakými farbami značiek.

Vo všeobecnosti vody typu $\text{Na}-\text{Cl}$ vystupujú najmä v sedimentárnych horninách. Sú prítomné v oblastiach ložísk kamennej soli, ílovcov a sadrovcov s vložkami halitu. Ide najmä o vody s vysokou mineralizáciou (soľanky). Sú najrozšírenejšie, vo vertikálnom smere tvoria najhrubšiu hydrogeochemickú zónu – zónu soľaniek (Švarcev, 1996). Táto zóna sa nachádza v rôznej hĺbke (kým v artézskych panvách je zóna soľaniek iba niekoľko stoviek metrov pod povrchom, v hydrogeologických masívoch býva v hĺbke až niekoľko kilometrov) a nesúvisí už výslovne s horninovým prostredím. Obyčajne ide o zónu hydrogeochemickej stagnácie (Macioszczyk a Dobrzyński, 2007).

V skúmanom regióne Západných Karpát majú najvyšší celkový obsah rozpustených látok slané vody až silné soľanky (podľa klasifikácie Švarceva, 1996; tab. 1) typu $\text{Na}-\text{Cl}$ až $\text{Na}-\text{Ca}-\text{Cl}$ z priestoru predhlbne Západných Karpát. Vyskytujú sa v sedimentoch neogénu (Lapczyca) a v podloží flyšových príkrovov krosnianskej skupiny (devón, vrt U-3A kúpeľov Ustroń v Poľsku, soľanka exploatovaná z hĺbky 1 318 až 1 728 m; Rajchel et al., 2007). Dosahujú celkovú mineralizáciu až vyšie $130 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Na obrázku 4 sú znázornené tmavozelenými krúžkami (silnú soľanku lokality Ustroń predstavuje skupinka najväčších tmavozelených bodov s maximálnym obsahom nátria a chloridov).

V grafe vzťahu medzi obsahom nátria a chloridov (obr. 4) sa v súbore vôd typu $\text{Na}-\text{Cl}$ nápadne vyčleňuje skupinka bodov reprezentujúcich vody lokalít Sól, Oravská Polhora, Zboj, Krosno, Lodyna a Nad Grabcem. Majú relatívne vyšší obsah nátria (vo vzťahu k chloridom) ako vody z podložia flyšového pásma. To pravdepodobne odzrkadľuje fakt, že ide o vody zo samotného flyšového pásma, ktorých chemické zloženie je ovplyvnené ionovýmennými procesmi.

Predpokladáme, že na lokalitách pri vnútornom okraji karpatského oblúka (napr. Luhačovice, Cigelfka, Wysowa, Szczawa) vyšší obsah chloridov v minerálnych vodách typu $\text{Na}-\text{HCO}_3-(\text{Cl})$ až $\text{Na}-\text{HCO}_3-\text{Cl}$ signalizuje prítomnosť určitého (rôzne veľkého) podielu vôd typu $\text{Na}-\text{Cl}$ z podstatne väčšej hĺbky (zo zóny soľaniek). Vyplýva to aj z grafu znázorňujúceho vzťah medzi koeficientmi $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ a $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$ (obr. 5). Slané vody až soľanky typu $\text{Na}-\text{Cl}$ zaujímajú vždy polohu v hornej časti grafu (koeficient $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$ je vyšší ako 1). Ide o sedimentačné vody (podľa klasifikácie Kirjuchina et al. in Švarcev, 1996; tab. 2). Zo Slovenska sem patria silno slané vody až soľanky z lokalít Zboj a Oravská Polhora. V rámci vôd



Obr. 6. Bromidy a jodidy v minerálnych vodách flyšového pásma a predhľbne Západných Karpát a vybraných lokalít z rôznych častí sveta.
Fig. 6. Bromides and iodides in mineral water of Flysch Belt and Foredeep of Western Carpathians and selected localities of various parts of the world.

typu Na–Cl sa zistil najvyšší obsah vápnika a horčíka v silných solankách z podložia flyšového pásma (Ustroň, obr. 5, tmavozelené štvorčeky v pravom hornom rohu grafu).

Hydrogenuhličitanové vody – meteorické (podľa klasifikácie Kirjuchina et al. in Švarcev, 1996) – sa nachádzajú v spodnej časti grafu – koeficient $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$ je vždy nižší ako 1 (prevažne je jeho hodnota nižšia ako 0,5). Sem patria aj minerálne vody typu Na– HCO_3 z početných prirodzených výverov flyšového pásma východného Slovenska – v grafe najmä v strednej časti ľavého spodného kvadrantu. V tom istom kvadrante v jeho pravej časti sú sústredené vody s prevahou vápnika a horčíka v kationovom zložení, pričom sú to zároveň vody s najnižšou celkovou mineralizáciou (v grafe sú zahrnuté aj minerálne vody s celkovou mineralizáciou nižšou ako $3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, najmä z prirodzených výverov vo flyšovom pásme východného Slovenska).

Hodnota koeficienta $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$ približne v rozmedzí 0,5 až 1,05 (plné svetlozelené krúžky) charakterizuje vody typu Na– HCO_3 –Cl až Na–Cl– HCO_3 z lokalít uvedených vo vysvetlivkách. Tieto vody sú prechodným typom medzi opísanými vodami. Predpokladáme, že ich chemické zloženie je výsledkom miešania meteorických a sedimentačných vôd v rôznom pomere.

Na obrázku 5 v grafe vľavo sú identifikované body zastupujúce niektoré významné lokality flyšového pásma Slovenska (menej aj z územia Poľska). Aby bolo možné predstaviť si ich pozíciu v rámci celého skúmaného priestoru, vpravo je graf znázorňujúci hodnoty celkovej mineralizácie vôd. Obrázok tak významnou mierou napomáha pri utváraní uceleného obrazu o formovaní chemického zloženia minerálnych vôd flyšového pásma a predhľbne Západných Karpát.

Pri posudzovaní pôvodu vôd má rovnako nezanedbateľný význam aj hodnotenie a interpretovanie údajov o obsahu chloridov, bromidov a jodidov. Skúma sa pomer hmotnostnej koncentrácie týchto halogenidov (Cl/Br, Br/I), ktorý umožňuje posúdiť spätosť vôd s ložiskami soli, ropy a zemného plynu alebo so sedimentogénnymi vodami (Pich a Turek, 1972; Worden, 1996; Winid a Witczak, 2004; Bačová, 2009).

Na obrázku 6 je znázornený obsah chloridov a bromidov vo vodách flyšového pásma a predhľbne Západných Karpát v porovnaní s minerálnymi vodami (najmä silnými solankami) rôznych častí sveta (zdroje východiskových údajov o obsahu bromidov a jodidov: Goebel, 1964; Franko et al., 1975; Franko a Michalíček, 1975; Franko a Kolářová, 1983; Michalíček, 1986; Pluta, 2005; Rajchel et al., 2004; Rajchel et al., 2007; Krahulec et al., 1977, 1978; Dowgiałło et al., 1969; Dowgiałło, 1976; Oszczyk a Zuber, 2002; Ďurkovič et al., 1982; Zakovič et al., 1988, 2003, 2006; Pacindová et al., 1997; Michalko et al., 1991; Porowski, 2006; Kirjuchin et al., 1993; Stueber et al., 1998; Rosenthal et al., 1999; Fontes a Matray, 1993). Graf má nesporne veľký význam pri skúmaní pôvodu minerálnych vôd. Solanky morského pôvodu alebo vody s určitým podielom takýchto solaniek (s nižšou celkovou mineralizáciou) majú pozíciu vymedzenú na línii s najväčším zhustením bodov. Od tejto línie sa odkláňajú body zastupujúce vody s istým

rastúcim podielom vôd vylúhovania ložísk soli – vpravo. Vyšší obsah bromidov, ako je priemerný obsah vo vodách morského pôvodu, naznačuje spätosť s akumuláciami uhlovodíkov – body umiestnené vľavo od línie najväčšieho zhustenia bodov v grafe. Pri obsahu chloridov vyššom ako $100 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ sa začína prejavovať štádium vypadávaní halitu zo solaniek. Toto štádium graf znázorňuje výrazným spomalením rastu obsahu chloridov v solankách, zatiaľ čo obsah bromidov naďalej stúpa (v sedimentačných vodách morského pôvodu vysokých štádií odparovania) alebo rapídne klesá (solanky vylúhovania ložísk soli).

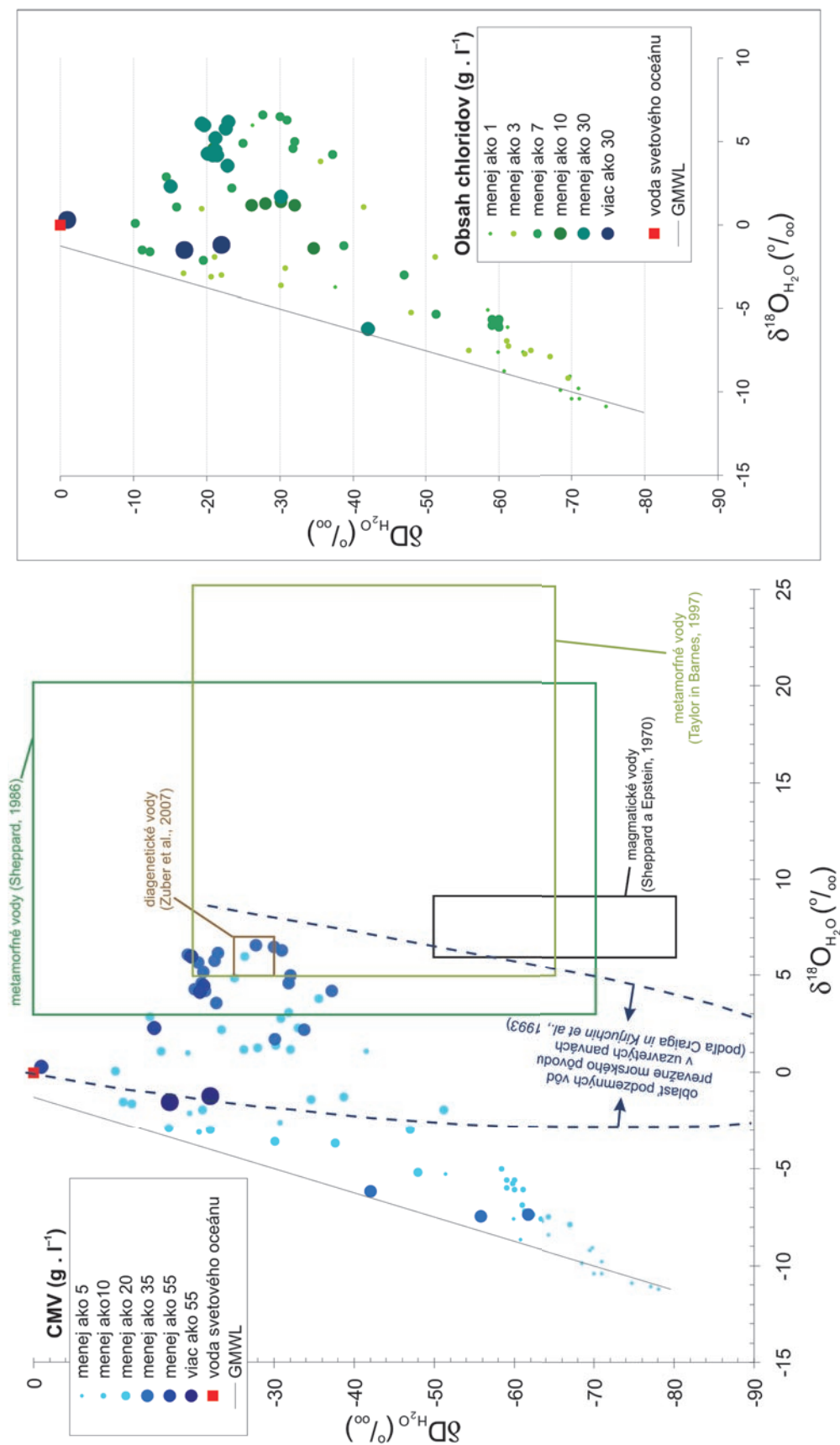
Vody flyšového pásma a predhľbne Západných Karpát sú v grafe odlišené od ostatných modrým obrysom značiek. V rámci nich sú identifikované niektoré lokality. Vody Oravskej Polhory, Soli (Poľsko) a Zboja majú identické chemické zloženie (obr. 3) a približne rovnaký celkový obsah rozpustených látok. Poloha bodov zastupujúcich vodu zo Zboja však poukazuje na istý podiel mineralizácie vznikajúcej vylúhovaním soli – v grafe veľmi transparentne indikovaný značným posunom bodov od línie najväčšieho zhustenia značiek smerom doprava.

Izotopové zloženie minerálnych vôd

Údaje o izotopovom a chemickom zložení minerálnych vôd vybraných lokalít flyšového pásma a predhľbne Západných Karpát sú zhrnuté v tabuľke 3. Ide o vody s celkovým obsahom rozpustených látok vyšším ako $3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Z ich spracovania a grafického vyhodnotenia (obr. 4 – 8) vyplýva:

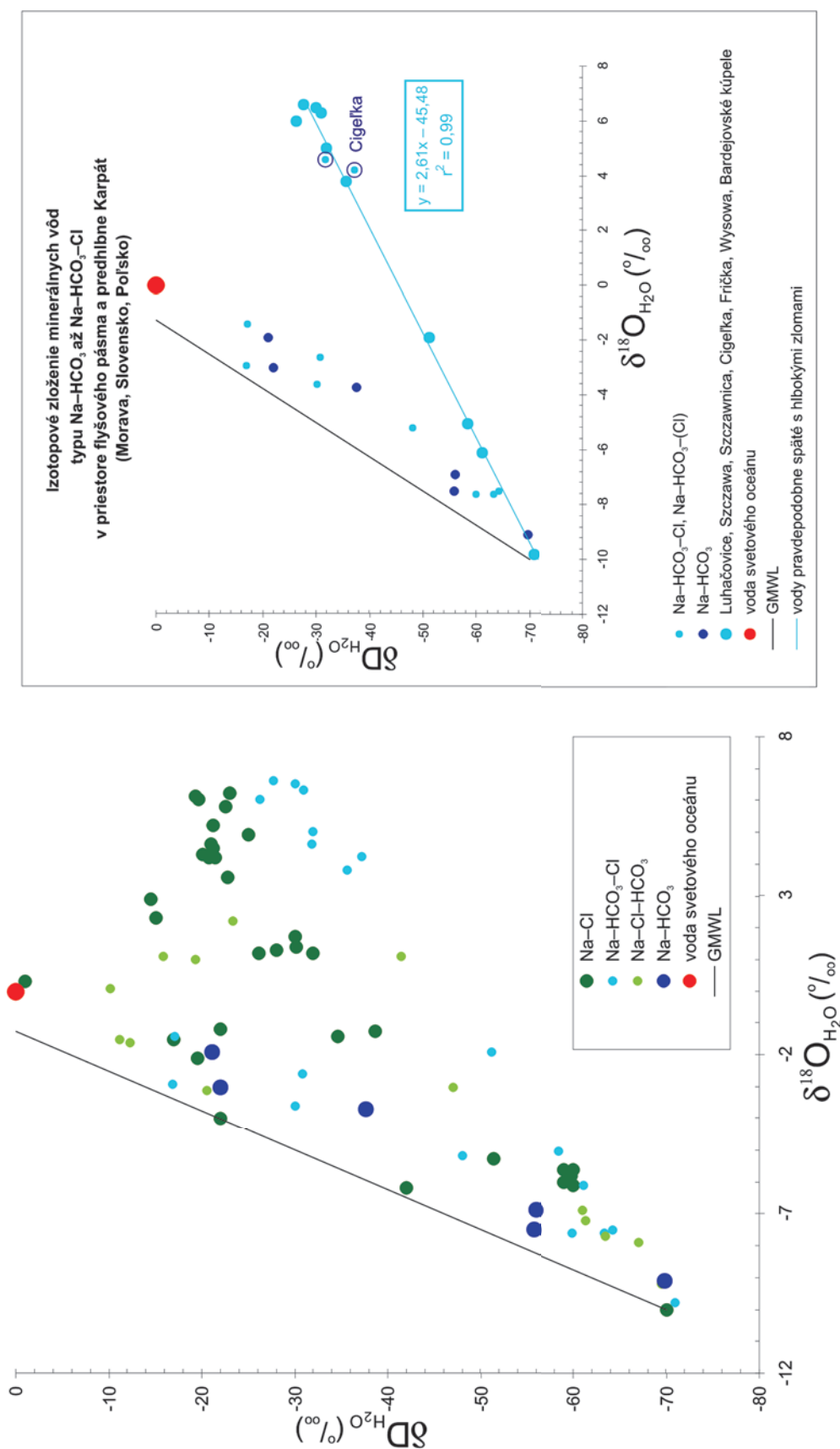
- Vody typu Na–Cl majú zväčša obsah $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ od -2 do $+6$ ‰ a obsah $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ -10 až -40 ‰. Hodnoty $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ sú o niečo vyššie ako v prípade vôd typu Na– HCO_3 –Cl. Izotopovo najťažšie vody typu Na–Cl z priestoru flyšového pásma Karpát v grafe vzťahujú medzi hodnotami $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ a $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ spadajú do relatívne širokej oblasti podzemných vôd prevažne morského pôvodu v uzavretých bazénoch vymedzenej Craigom (obr. 7). Na základe interpretácie údajov o izotopovom a chemickom zložení minerálnych vôd z priestoru flyšového pásma Západných Karpát usudzujeme, že tieto vody majú veľmi pravdepodobne morský pôvod. Evidentne ide o sedimentačné vody podľa klasifikácie Kirjuchina et al. (in Švarcev, 1996; tab. 2) a Kirjuchina (2008) či fosílné vody morského pôvodu podľa Whitea (1963). Rozdielne chemické a izotopové zloženie badateľne odráža ich nerovnomerné miešanie s meteorickými vodami a tiež rôzny vplyv procesov vedúcich k izotopovej frakcionácii.

- Opísať pôvod minerálnych vôd iba na základe interpretácie známych údajov o ich izotopovom zložení nie je možné. Hypotézy o formovaní vôd by boli veľmi nejednoznačné. Vyplýva to aj z grafu na obrázku 7. Body reprezentujúce silno slané vody z hydrogeologických vrtov v Cigelke spadajú do oblasti metamorfických vôd vymedzenej Sheppardom (1986) a súčasne do oblasti morských vôd vymedzenej Craigom. Vzhľadom na pozíciu bodov zastupujúcich vodu zo zdroja Alexandra vo Wysowej môžeme v jej prípade hovoriť o podiele metamorfnej vody, morskej vody alebo ako o diagenetickej vode (Zuber, 2007; tab. 1).



Obr. 7. Izotopové zloženie, celková mineralizácia a obsah chloridov v minerálnych vodách.

Fig. 7. Isotopic composition, total mineralization and chlorides content in mineral water.



Obr. 8. Isotopové zloženie a typ chemického zloženia minerálnych vôd.

Fig. 8. Isotopic composition and type of mineral water.

Iwonicz, Elin 7 (237 m)	7 865	2 580	3 134	1 832	1973	6	-5,3	-51,4	1970	6	Na-Cl
Iwonicz, Elin 7 (176,5 m)	5 878	1 942	2 218	1 597	2001	11	-7,2	-61,3	2001	11	Na-Cl-HCO ₃
Iwonicz, Lubatówka 12	18 760	6 470	7 938	4 132	1976	2	1,3	-28	2001	2	Na-Cl
Iwonicz, Lubatówka 12 (886,5 m)	19 216	6 620	8 300	3 980	2001	11	1,2	-26,2	2001	11	Na-Cl
Iwonicz, Lubatówka 14	17 998	6 250	7 850	3 713	1976	2	1,2	-32	2001	2	Na-Cl
Iwonicz, Lubatówka 14 (786,0 m)	18 372	6 380	7 994	3 738	1995	11	1,4	-30,2	1995	11	Na-Cl
Iwonicz II (366,3 m)	5 519	1 808	2 067	1 511	2001	11	-6,9	-61	2001	11	Na-Cl-HCO ₃
Iwonicz, Erma (186,8 m)	4 369	1 380	1 563	1 284	1991	11	-7,7	-63,5	1991	11	Na-Cl-HCO ₃
Iwonicz, Zofia 6 (304,0 m)	12 503	4 223	5 399	2 636	2001	11	-3	-47	2001	11	Na-Cl
Iwonicz, Roman 5 (440,0 m)	19 010	6 180	4 520	7 140	1998	11	0,1	-10,2	1998	11	Na-Cl-SO ₄
Iwonicz, Karol 2 (35,1 m)	1 570	388	203	732	2001	11	-9,9	-68,5	2001	11	Na-HCO ₃ -Cl
Iwonicz, Klimkówka 27 (446,8 m)	12 912	3 903	2 714	6 168	2001	11	-5,2	-48	2001	11	Na-HCO ₃ -Cl
Iwonicz, Iza 19 (102,5 m)	766	143	54	476	2001	11	-10,4	-70	2001	11	Na-HCO ₃
Rymanów, Minka 5 (564,0 m)	12 918	4 026	3 710	4 965	2000	11	-1,5	-11,2	2000	11	Na-Cl-HCO ₃
Rymanów, Minka 7 (104,0 m)	15 760	4 503	2 086	8 979	2000	11	-1,4	-17,1	2000	11	Na-HCO ₃ -Cl
Rymanów, Klementyna 7 (365,0 m)	16 695	4 664	1 701	10 128	2000	11	-3	-22	2000	11	Na-HCO ₃
Rymanów – Celestyna (prameň)	8 146	2 745	3 608	1 600	1976	2	-5,6	-60	2001	2	Na-Cl
Rymanów, Celestyna (4,5 m)	8 296	2 670	3 688	1 611	2001	11	-5,8	-59,8	2001	11	Na-Cl
Rymanów, Klaudia (prameň)	7 938	2 565	3 563	1 525	1976	2	-5,6	-59	2001	2	Na-Cl
Rymanów, Klaudia (4,5 m)	8 058	2 600	3 580	1 562	2001	11	-6	-59	2001	11	Na-Cl
Rymanów, Tytus (4,5 m)	7 920	2 529	3 510	1 550	2001	11	-6,1	-60	2001	11	Na-Cl
Rymanów 2 (444,0 m)	8 258	2 440	1 560	4 148	2001	11	-7,5	-64,3	2001	11	Na-HCO ₃ -Cl
Rymanów 4 (689,7 m)	6 523	1 985	1 666	2 721	2001	11	-7,9	-67	2001	11	Na-Cl-HCO ₃
Rymanów 5 (508,7 m)	6 515	1 921	993	3 521	2001	11	-7,6	-63,3	2001	11	Na-HCO ₃ -Cl
Rymanów 6 (203,3 m)	3 673	1 070	1 152	1 281	2001	11	-9,2	-69,5	2001	11	Na-Cl-HCO ₃
Rudawka 11a (393,0 m)	29 651	10 488	13 527	5 283	2002	11	4,3	-20,1	2002	11	Na-Cl
Jajko (950,0 m)	12 516	4 466	5 560	2 327	2001	11	2,9	-14,5	2001	11	Na-Cl
Lodyna 76 (492,3 m)	48 967	17 928	24 956	5 622	2001	11	2,3	-15,1	2001	11	Na-Cl
Zatwarnica 3 (886,5 m)	7 975	2 760	3 482	1 630	2001	11	-2,1	-19,5	2001	11	Na-Cl
Zatwarnica 8 (288,5 m)	7 125	2 417	2 775	1 757	2001	11	-3,1	-20,6	2001	11	Na-Cl-HCO ₃
Czarna 130 (1 114,0 m)	11 955	3 721	2 936	5 087	2001	11	-2,9	-16,9	2001	11	Na-HCO ₃ -Cl

Zdroj údajov/Source of data: 1 – Květ a Kačura (1976); 2 – Oszczytko a Zuber (2002); 3 – Rajchel et al. (2004); 4 – Zakovič et al. (1988); 5 – Dowgiałło et al. (1969); 6 – Dowgiałło in Čadek a Pačes (1976); 7 – Pacindová et al. (1997); 8 – Krahulec et al. (1978); 9 – Franko et al. (1975); 10 – Michalko et al. (1991); 11 – Porowski (2006); 12 – Marcin a Melioris (1994); 13 – Corteci a Dowgiałło (1975).

• Zuber (l. c.) uvádza pre diagenetické vody charakteristické hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ od +5 do +7 ‰ a obsah $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ –25 až –30 ‰ a opisuje ich ako vody späté predovšetkým s prechodom smektitov do illitov v hĺbke niekoľko kilometrov. K takýmto vodám zaraďuje vody lokalít Szczawnica, Szczawa a Wysowa. Macioszczyk a Dobrzyński (2007) konštatujú, že zmeny chemického zloženia synsedimentačných vôd sú natoľko podstatné, že niektorí autori na ich opisanie uviedli do literatúry pojem diagenéza vôd. Ďalej uvádzajú, že tento pojem sa v Poľsku neprijal. Podobne sa neprijal ani termín metamorfizácia vôd používaný ruskými bádatelmi, definujúci (vymedzujúci) komplex premien, ktorým podliehajú reliktné vody v etape svojho vylúčenia z hydrologického obehu. V Poľsku sa namiesto toho niekedy používa pojem metamorfóza – teda premena (pretvorenie) podzemných vôd (Pazdro a Kozerski, 1990).

• *Minerálne vody typu Na–HCO₃ a Na–HCO₃–Cl* sú v grafe izotopového zloženia uložené na dvoch priamkach. Tým sú indikované dva súbory s typickým kladným lineárnym korelačným vzťahom medzi hodnotami $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ – $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ (obr. 8):

◦ Prvý pravdepodobne reprezentuje vody z priestoru externých magurských príkrovov flyšového pásma, viazané na hlboké zlomy (a zrejme aj prejavy neogénneho magmatizmu) s prítomným CO₂ predovšetkým predpokladaného hlbinného pôvodu (Cigelka, Wysowa, Luhačovice). Nevylučuje sa ani určitý podiel CO₂ organického pôvodu (príkladom je prírodná liečivá voda Cigelka; Bačová a Bačo, 1998). Veľmi podobné minerálne vody poznáme z regiónu Poľana – Svalava na Ukrajine. Originálny model formovania týchto vôd vypracoval Volkonský (1999). Podáva unikátne zhrnutia o viacdrojovej geneze CO₂ v minerálnych vodách a značnej úlohe biogénnej zložky v rozpuštenom CO₂.

◦ Druhý sa javí ako súbor vôd geneticky spätých s akumuláciami ropy a zemného plynu – predovšetkým z priestoru predmagurských jednotiek a krosnianskej skupiny príkrovov flyšového pásma [obr. 3; vody centrálno-karpatského synklinória (Porowski, 2006)], v grafe izotopového zloženia sú uložené pozdĺž línie Craiga (GMWL).

Významný obsah chloridov v oboch prípadoch veľmi pravdepodobne signalizuje účasť sedimentačných vôd na formovaní výsledného chemického zloženia.

• Vysoké hodnoty $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ a $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ – bez ohľadu na chemické zloženie – poukazujú na dobrú izolovanosť od infiltračných vôd, teda na pôvod vody z priestoru viac alebo menej uzavretých hydrogeologických štruktúr (zo zóny bez vodnej výmeny so zemským povrchom).

Je evidentné, že vody typu Na–HCO₃–(Cl) až Na–HCO₃–Cl, pravdepodobne späté s hlboko siahajúcimi zlomami, majú relatívne najnižší obsah deutéria v rámci flyšového pásma (obr. 7). Vzťah medzi obsahom deutéria a obsahom izotopu kyslíka ¹⁸O v nich vyjadruje rovnica regresnej priamky na obrázku 8.

Porovnaním prírodnej liečivej vody Cigelka (zo zdroja CH-1 alebo V-HC-1) s minerálnou vodou zo zdroja Alexandra v poľských kúpeľoch Wysowa zistíme, že obe

sú typu Na–HCO₃–Cl. Ich výskyt sa veľmi pravdepodobne viaže na ten istý hlboký zlom (muránsky tektonický systém) a izotopové zloženie svedčí o dobrej izolovanosti akumulčných oblastí od meteorických vôd. Naproti tomu, prírodná liečivá voda Cigelka:

- má vyššiu celkovú mineralizáciu a nižší obsah chloridov ako voda zo zdroja Alexandra,
- vyznačuje sa vyšším obsahom hydrogenuhličitanov,
- má nižší obsah izotopu ¹⁸O, zrejme vďaka vyššiemu obsahu CO₂. V oblasti Cigelky je známe množstvo suchých výronov CO₂, podobne ako v okolí Złockieho v Poľsku.

Minerálna voda zo zdroja Alexandra vo Wysowej obsahuje väčší podiel sedimentačnej vody typu Na–Cl (to sa relevantne prejavuje na izotopovom zložení) ako voda z vrtov CH-1 a V-HC-1 v Cigelke.

Záver

Grafická interpretácia údajov o chemickom a izotopovom zložení minerálnych vôd má neoceniteľný význam. Pri vhodne zvolených charakteristikách chemického zloženia sa v grafoch zobrazujúcich ich vzájomný vzťah vody určitého pôvodu umiestňujú do vymedzených pozícií. Syntetizujúce skúmanie vybraných hydrogeochemických údajov o vodách flyšového pásma a predhlbne Západných Karpát v príspevku viedlo k veľmi zaujímavým a závažným zisteniam. Vďaka nim bolo možné detailnejšie opísať pôvod minerálnych vôd konkrétnych lokalít z územia Slovenska.

V rámci flyšového pásma Karpát sa izotopovo najťažšie vody zistili predovšetkým v priestore magurského flyšu (Sól, Oravská Polhora, Rabka, Cigelka, Wysowa, Zborov). Vody s podobným izotopovým zložením sú známe aj na Ukrajine (flyšové pásmo: vrt Maximovskaja-1, 3 005 m, soľanka typu Na–Ca–Cl s CMV 218 g · l⁻¹, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ +3,9 ‰, $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ –54 ‰; vnútorná zóna karpatskej predhlbne: vrt Luga-1, 5 490 – 5 525 m, soľanka typu Na–Ca–Cl s CMV 155 g · l⁻¹, $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ +6,2 ‰, $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ –33 ‰; Kolodij a Kojnov, l. c.). Minerálne vody všetkých spomenutých lokalít majú často zásadne odlišné makrochemické zloženie. Vyskytujú sa v horninovom prostredí s rôznymi geologickými a tektonickými podmienkami. Dá sa povedať, že ich spája iba takmer identické izotopové zloženie. To nám umožňuje usudzovať, že vody majú rozdielny pôvod a izotopové zloženie zreteľne vypovedá iba o miere ich izolovanosti od hydrologického obehu (a teda uplatnenia možných procesov spolupôsobenia vôd s horninovým prostredím ich akumulácie – ultrafiltrácie, dehydratácie a podobne).

V príspevku sme poukázali na význam grafickej interpretácie vybraných hydrogeochemických charakteristík minerálnych vôd. Pri opise pôvodu vôd je vždy nevyhnutné dôsledné skúmanie širokého komplexu geologických, tektonických, hydrogeologických a hydrogeochemických podmienok.

Literatúra

BAČOVÁ, N. & BAČO, P., 1998: Minerálne vody Cigelky a ich postavenie vo flyšovom pásme Západných Karpát. In: *Miner. Slov. (Bratislava)*, roč. 30, s. 453 – 468.

- BAČOVÁ, N., 2006: Vertikálna hydrogeochemická zonálnosť vo flyšovom pásme Karpát a jej odraz vo výskytoch minerálnych vôd východného Slovenska. In: Rubin, H. a Kowalczyk, A., 2006 (ed.): *HYDROGEOCHEMIA '06* (zborník príspevkov na X. medzinárodnej vedeckej konferencii, Sosnowiec, 23. – 24. jún 2006). Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, na CD.
- BAČOVÁ, N. & MICHALKO, J., 2007: Vertikálna hydrogeochemická zonálnosť a izotopové zloženie minerálnych vôd flyšového pásma Karpát. In: Szczepański, A., Kmiecik, E. a Zurek, A., 2007 (ed.): *XIII Sympozjum Współczesne problemy hydrogeologii. Kraków, Wydział Geologii, Geofizyki i ochrony Środowiska AGH*, 33 – 41.
- BAČOVÁ, N., 2009: Bromidy a jodidy v minerálnych vodách flyšového pásma a predhľbne Západných Karpát. In: Flaková, R., Ženišová, Z., Jašová, I. a Ďuričková, A. (eds.): *Zborník z medzinárodnej vedeckej konferencie – HYDROGEOCHEMIA '09* (Bratislava, 18. – 19. jún 2009), s. 150 – 155.
- BARNES, H. L., 1997: Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Third edition. John Wiley, 972 p.
- BATES, R. L. & JACKSON, J. A., 1987: Glossary of geology. AGI Alexandria, Virginia, 788 p.
- DOWGIALLO, J., 1971: Studium genezy wód zmineralizowanych w utworach mezozoicznych Polski północnej. In: *Biul. geol. (Univ. warszaw.)*, 13.
- DOWGIALLO, J., 1976: Problems of the origin of Cl–HCO₃–Na mineral waters of the Polish Flysch Carpathians. In: Čadek, J. a Pačes, T., 1976 (eds.): *Proceedings International Symposium on Water-Rock interactions. Praha, Ústř. Úst. geol.*
- DOWGIALLO, J., KARSKI, A. & POTOCKI, J., 1969: Geologia surowców balneologicznych. Warszawa, Wydawnictwa geologiczne, 296 s.
- FONTES, J. CH. & MATRAY, J. M., 1993: Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. In: *Chem. Geol. (Amsterdam)*, 109, pp. 149 – 200.
- FRANKO, O., GAZDA, S. & MICHALIČEK, M., 1975: Tvorba a klasifikácia minerálnych vôd Západných Karpát. Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra, 232 s.
- FRANKO, O. & KOLÁŘOVÁ, M., 1983: Mapa minerálnych vôd ČSSR 1 : 500 000. Bratislava – Praha, Geol. Úst. D. Štúra – Ústř. Úst. geol.
- FRANKO, O. & MICHALIČEK, M., 1975: Štúdia o jódobrómových vodách. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra.
- GOEBEL, S., 1964: Analýzy chemické wód mineralnych Polski (mapy v skali 1 : 300 000), Tom I, II. Warszawa, Wydawnictwa geologiczne, 1 255 s.
- GUCALO, L. K., KRAJNOV, S. R., KOJNOV, I. M. & JARYNYČ, O. A., 1982: Genezis i formirovanie karbonatnoj sistemy mineralnych vod Sovetskich Karpat (po izotopnomu sostavu). In: *Geochimija (Moskva)*, 10, s. 1 481 – 1 497.
- HANZEL, V., BODIŠ, D., BÖHM, V., BUJALKA, P., FIDES, J., FRANKO, O., HYÁNKOVÁ, K. & JETEL, J., 1998: Geologický slovník. Hydrogeológia. Bratislava, GS SR, Vyd. D. Štúra, 301 s.
- KIRJUCHIN, V. A., KOROTKOV, A. I. & ŠVARCEV, S. L., 1993: Gidrogeochimija. Nedra, Moskva, 383 s.
- KIRJUCHIN, V. A., 2008: Obščaja gidrogeologija. Sankt-Peterburg, 438 s.
- KIRJUCHIN, V. A., KOROTKOV, A. I. & PAVLOV, A. N., 1988: Obščaja gidrogeologija. Leningrad, Nedra, 359 s.
- KLIMENTOV, P. P., 1980: Obščaja gidrogeologija. Moskva, Vysšaja škola, 303 s.
- KOLODIJ, V. V. & KOJNOV, I. M., 1984: Izotopnyj sostav vodoroda i kisleroda podzemnych vod karpatskogo regiona i voprosy ich proischoždenia. In: *Geochimija (Moskva)*, 5, s. 721 – 733.
- KRAHULEC, P., REBRO, A., UHLIARIK, J. & ZEMAN, J., 1977: Minerálne vody Slovenska. Balneografia a krenografia. 1. Osveta, Martin, 456 s.
- KRAHULEC, P., REBRO, A., UHLIARIK, J. & ZEMAN, J., 1978: Minerálne vody Slovenska. Krenografia. 2. Martin, Osveta, 1 040 s.
- LEŠNIAK, P. M. & DOWGIALLO, J., 1986: O genezie wód chlorkowych w Karpatach flyszowych – polemicznie. In: *Przegl. geol. (Warszawa)*, 34, s. 394 – 398.
- LEXA, J., BEZÁK, V., ELEČKO, M., MELLO, J., POLÁK, M., POTFAJ, M. & VOZÁR, J., 2000: Geologická mapa Západných Karpát a prilahlých území. Bratislava, Št. Geol. Úst. D. Štúra.
- MACIOSZCZYK, A. & DOBRZYŃSKI, D., 2007: Hydrogeochemia. Strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 448 s.
- MICHALIČEK, M., 1986: Geochemie hlubinných vod a plynů střední Moravy. In: *Sbor. geol. Věd, Hydrogeol. inž. Geol. (Praha)*, 18, s. 51 – 147.
- MICHALKO, J., BODIŠ, D. & FENDEK, M., 1991: Izotopové, hydrogeochemické a hydrogeologické zhodnotenie vrtu Zborov-1. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra.
- OSZCZYPKO, N., 2004: The structural position and tectono-sedimentary evolution of the Polish Outer Carpathians. In: *Przegl. geol. (Warszawa)*, 8, 2, pp. 780 – 791.
- OSZCZYPKO, N. & ZUBER, A., 2002: Geological and isotopic evidence of diagenetic waters in the Polish flysch Carpathians. In: *Geol. Carpath. (Bratislava)*, Vol. 53, No. 4, pp. 257 – 268.
- PACINDOVÁ, N., BAČO, P., JETEL, J., MICHALKO, J., KOMOŇ, J., KROTKÝ, A., STAŇA, Š., SAMUEL, O., ŽECOVÁ, K. & PROKOP, M., 1997: Ochranné pásma minerálnej vody Cigelka. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra, 150 s.
- PAČES, T., 1983: Základy geochemie vod. In: *Academia, Praha*, 304 s.
- PAZDRO, Z. & KOZERSKI, B., 1990: Hydrogeologia ogólna. Warszawa, Wydawnictwa geologiczne.
- PICH, J. & TUREK, S., 1972: Jod i brom jako wskaźniki genetyczne wód podziemnych na przykładzie środkowej części zapadliska przedkarpaciego. Z badań hydrogeologicznych w Polsce. *Instytut geologiczny, Biuletyn* 256, tom II, 39 – 55.
- PITTER, P., 1990: Hydrochemie. 2. vyd. Praha, Státní naklad. techn. literatury, 565 s.
- PLUTA, I., 2005: Wody kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego – geneza, zanieczyszczenia i metody oczyszczania. *Prace nauk. GIG*, 865, 169.
- POROWSKI, A., 2006: Origin of mineralized water in the Central Carpathian Synclinorium, SE Poland. In: *Stud. geol. pol. (Warszawa)*, 125, pp. 5 – 67.
- RAJCHEL, L., ZUBER, A., DULIŃSKI, M. & RAJCHEL, J., 2004: Występowanie i geneza wód chlorkowych Soli. In: *Przegl. geol. (Warszawa)*, 52, 12, 1 179 – 1 186.
- RAJCHEL, L. & RAJCHEL, J., 2006: Mofeta ze Złockiego (Beskid Sadecki) atrakcja geologiczna. In: *Przegl. geol. (Warszawa)*, 54, 12, 1 089 – 1 092.
- RAJCHEL, L., ŚLIWA, T. & WALIGÓRA, J., 2007: Uwagi o wodach leczniczych Ustronia. In: Szczepański, A., Kmiecik, E. a Zurek, A. (eds.): *XIII Sympozjum Współczesne problemy hydrogeologii. Kraków, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH*, 969 – 976.
- ROSENTHAL, E., WEINBERGER, G. & KRONFELD, J., 1999: Ground water salinization caused by residual Neogene and Pliocene sea water; an example from the Judea Group aquifer, southern Israel. In: *Ground Water*, Vol. 37, No. 2, pp. 261 – 270.
- SHEPPARD, S. M. F., 1986: Characterization and isotopic variations in natural waters. In: Valley, J. W., Taylor, H. P. Jr. and O'Neil, J. R. (eds.): *Stable isotopes in high temperature geological processes. Virginia, Reviews in mineralogy*, 16, pp. 165 – 183.
- SHEPPARD, S. M. F. & EPSTEIN, S., 1970: D/H and ¹⁸O/¹⁶O ratios of minerals of possible mantle or lower crust origin. *Earth planet. Sci. Lett. (Amsterdam)*, 9, pp. 232 – 239.
- STUEBER, A. M., SALLER, A. H. & ISHIDA H., 1998: Origin, migration and mixing of brines in the Permian basin: Geochemical evidence from the Eastern Central Basin Platform, Texas. In: *AAPG Bulletin*, Vol. 82, No. 9, pp. 1 652 – 1 672.
- ŠESTAKOV, V. M. & ORLOV, M. S., 1984: Gidrogeologija. Moskva, Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta, 315 s.
- ŠVARCEV, S. L., 1996: Obščaja gidrogeologija. Moskva, Nedra, 423 s.
- TAYLOR, H. P., 1974: The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. In: *Econ. Geol. (New Haven)*, 69, pp. 843 – 883.
- TAYLOR, B. E., 2001: Hydrogen isotope composition of magmatic Water: Review of variations due to source, igneous environment, and degassing processes. American Geophysical Union, Spring Meeting.

- VOLKONSKIJ, A. G., 1999: Chimičeskij i izotopnyj sostav rastvorjonych gazov uglekislych mineralnyh vod Zakarpattja. In: *Geol. Žurn. (Kijev)*, 3, s. 67 – 74.
- ZAKOVIČ, M., BODIŠ, D., FENDEK, M., GABAUER, G. & BÁLINT, J., 1988: Geologický výskum jódobrómových vôd vo vybraných oblastiach SSR. *Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra*, 68 s.
- ZAKOVIČ, M., PETERCOVÁ, A., HALEČKA, J., BLIŠŤAN, P., SPIŠÁK, Z. & VARGA, M., 2003: Podklady pre návrh ochranných pásiem prírodného liečivého zdroja MS-1 s názvom Johanus v Sulíne, doplnkový HGP. *Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra*.
- ZAKOVIČ, M., HALEČKA, J., PETERCOVÁ, A., SPIŠÁK, Z. & VARGA, M., 2006: Hydrogeologická štruktúra minerálnej vody Malý Sulín. In: *Podzemná voda*, 12, 1, s. 56 – 64.
- ZUBER, A., CIEŻKOWSKI, W., DULIŃSKI, M., HAŁAS, S., LIBER, E., PRZYLIBSKI, T., RÓŻAŃSKI, K. & WITCZAK, S., 2007: Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych. *Wrocław, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej*, 402 s. (In Polish).
- WHITE, D. E., HEM, J. D. & WARING, G. A., 1963: Data of geochemistry. Chapter F: Chemical composition of surface waters. *US Geol. Surv. Prof. Pap. 440-F Washington*.
- WHITE, D. E., 1986: Subsurface waters of different origin. *Water-rock interaction*, 5, Reykjavík, pp. 629 – 632.
- WINID, B. & WITCZAK, S., 2004: Bromide concentration in mine waters from the Wieliczka salt mine as an indicator of their origin and migration of flow paths in the salt deposit. In: *Ann. Soc. geol. Pol.*, 74, pp. 277 – 283.
- WORDEN, R. H., 1996: Controls on halogen concentrations in sedimentary formation waters. In: *Min. Mag. (London)*, 60, pp. 259 – 274.

Rukopis doručený 17.7.2009

Revidovaná verzia doručená 16.9.2009

Rukopis akceptovaný red. radou 12.11.2009

Significance of the graphic analysis of hydrogeochemical data for interpretation of origin of mineral water of Flysch Belt and Foredeep of Western Carpathians

The origin of strongly mineralized water from localities of Flysch Belt in Slovakia evidently cannot be described without wider relations, influencing the origin of mineral water in significantly larger area. Article emphasizes the importance of graphic evaluation of the content of main elements, dissolved in water, when investigating their origin, as well as some regional regularities, forming chemical and isotopic compositions, and being revealed by synthesis of data from localities of mineral water from the Flysch Belt and Foredeep of Carpathians in the territory of Moravia, Slovakia, Poland and Ukraine (Fig. 1).

The chemical composition of mineral water is presented in Fig. 2. The review of selected genetic classifications of natural water by different authors we state in Tab. 2. Opinions on genesis of mineral water in the Flysch Belt of Carpathians, described in our contribution, reflect the knowledge about origin of similar water in the world and both – the Flysch Belt and Foredeep of Western Carpathians.

Water of Na–Cl type (Fig. 3) is known mainly in outer rim of Carpathian Belt. The highest total content of dissolved elements was found in salt water to salt brines (according to classification by Švarcev, 1996) from localities in the area of Foredeep molasse and Krosno group of flysch nappes, where they were found in their footwall – prevailing in Devonian sediments (borehole U-3A Ustroń spa in Poland, brine exploited from the depth 1 318 to 1 728 m; Rajchel et al., 2007). Water of Na–Cl type from Flysch Belt has relatively higher sodium content than water present in its footwall (Figs. 4 and 5). Recent investigation indicates that in the space of Magura and Dukla nappes such water occurs deeper. Their ascents to surface in this area is connected with tectonic overprint of rock environment (Sól – Oravská Polhora – Rabka zone). We suppose that higher content of chlorides in mineral water of Na–HCO₃–(Cl) to Na–HCO₃–Cl types from localities situated at inner margin of Carpathian arc usually signalizes the presence of different ratio of Na–Cl water types (brines) from significantly greater depths (brine zones).

The graphic representation of relations among contents of Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ and hydrogen-carbonates using coefficients (Ca²⁺ + Mg²⁺)/HCO₃[–] and Na⁺/HCO₃[–] contributes to investigation and evaluation of water chemical composition and its origin (Fig. 5). It gives an integrated picture about chemical composition of water of Flysch Belt and Foredeep of Western Carpathians. It is evident that water with different provenance of chemical composition is delimited to precise position.

The content of halogenides (Cl[–], Br[–], I[–]) from the water of Flysch Belt and Foredeep of Western Carpathians, important for data interpretation (Fig. 6), is compared with data from different parts of the world (mainly strong brines). Brines of the sea provenance

or water with the content of these brines (with lower total mineralization) are present in line with the highest concentration of points. The points representing water with increased ratio of water of leached salt deposits are distributed in the right side of this line. The higher bromides content than the average in water of sea provenance indicates the relation with the accumulations of hydrocarbons – points in the graph are distributed left from the line led along the highest concentration of points. At chlorides content above 100 g · l^{–1} the phase of halite deflection from brines starts to act by the deceleration of the growth of chloride content in brines, but the bromides content increases continually (in sedimentary water of sea origin of high evaporation phase) or fastly decreases (brines of salt deposits leaching).

Isotopically the heaviest water of the Na–Cl type from the space of Flysch Belt of Carpathians (Tab. 3, Figs. 7 and 8) is projected in the graph of $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ vs. $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ into the relatively wide area of water of prevailing sea provenance in closed basins – being defined by Craig. They evidently represent the sedimentation water according to Kirjuchin et al. (in Švarcev, 1996; Kirjuchin, 2008), or fossil water of the sea provenance according to White (1963). Different chemical and isotopic compositions reflect their unequal mixing with meteoric water, as well as differing influence of processes leading to isotopic fractionation.

Water of Na–HCO₃ and Na–HCO₃–Cl types in the graph of isotopic composition is projected on two lines, indicating two sets with typical positive linear correlation between values $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ – $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ (Fig. 8). First probable represents the water from the space of external Magura nappes of the Flysch Belt, being tied with deep faults and evidently also with the Neogene magmatism, with present CO₂ of supposed deep-seated origin. Second appears as the set of water related with mineral oil deposits (with accumulation of mineral oil and natural gas) – prevailing from the space of Foremagura units and Krosno group of nappes of the Flysch Belt (in the graph of isotopic composition they are projected along the line of meteoric water GMWL). The chlorides content in both cases very probable signalizes the mixing with sedimentary water of Na–Cl type.

The high $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ and $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ values – irrespective on chemical composition – demonstrate good isolation from infiltration water and the water origin in the space of more-or-less closed hydrogeological structures (from the zone without water exchange with the surface).

When considering the genesis of mineral water, not only the found data about chemical and isotopic composition of water from specific localities must be taken into account, but also an investigation of the wide geological, tectonic, hydrogeological and hydrogeochemical conditions must be done.