



Potencjalna korozyjność wód mineralnych w rejonie Piwnicznej-Zdroju

Elżbieta WOJNA-DYLĄG¹⁾

¹⁾ Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, AGH w Krakowie, Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland; email: dylag@agh.edu.pl

<http://doi.org/10.29227/IM-2025-01-36>

Submission date: 29-04-2025 | Review date: 30-06-2025

Abstrakt

Korozja w systemach dystrybucji wód wpływa negatywnie nie tylko na infrastrukturę eksploatacyjną, ale także na jakość rozprowadzanej wody. Korozja zmniejsza opłacalność ekonomiczną eksploatacji ze względu na pojawiające się uszkodzenia, wymagające naprawy i ograniczające sprawność dystrybuowania wód.

Znajomość właściwości korozyjnych wód jest wskazówką do właściwego projektowania, a w dalszej kolejności użytkowania infrastruktury eksploatacyjnej dla ujęć wód. Pozwala przewidzieć potencjalne problemy z możliwością wystąpienia korozji i sugeruje sposoby jej zapobiegania poprzez zastosowanie materiałów o podwyższonej odporności na agresywność korozyjną, bądź też rozważenie wykorzystania innych metod obniżania właściwości korozyjnych wody.

Specyficzne warunki geologiczne i hydrogeologiczne w rejonie Piwnicznej powodują występowanie wód leczniczych typu szczaw oraz kwasowęglowych.

Ocena agresywności korozyjnej tych wód jest ważnym czynnikiem wpływającym na infrastrukturę eksploatacyjną. Dla określenia agresywności korozyjnej wód wyznaczono wartości wybranych indeksów: Ryznara, Langeliera i Larsona-Skolda.

Obliczone wskaźniki agresywności korozyjnej dla wód z rejonu Piwnicznej-Zdroju są zróżnicowane. Woda z otworu P-14 wykazuje potencjalnie silnie właściwości korozyjne, wody ujmowane z otworów P-7 i P-8 są niekorozyjne. Wody lecznicze z pozostałych odwiertów z rejonu Piwnicznej (P-1, P-2, P-5, P-6, P-9, P-11, P-16, P-17 i P-18) można scharakteryzować jako wody przejściowo agresywne lub z niskimi właściwościami korozyjnymi.

Słowa kluczowe: Piwniczna-Zdrój, wody mineralne, wody lecznicze, eksploatacja wód, korozyjność wód

WSTĘP

Korozja w systemach dystrybucji wód wpływa negatywnie nie tylko na infrastrukturę eksploatacyjną, ale także na jakość rozprowadzanej wody. Korozja zmniejsza opłacalność ekonomiczną eksploatacji ze względu na pojawiające się uszkodzenia, które wymagają naprawy i ograniczają sprawność przesyłu [1,2]. Przykład korozji rur wykorzystywanych do eksploatacji wód mineralnych przedstawia rysunek 1. Korozja powoduje również obniżenie jakości wód, która może być zanieczyszczona produktami korozji [3]. Narastające w trakcie eksploatacji osady korozyjne charakteryzują się porowatością i mogą stanowić siedlisko dla mikroorganizmów. Tworzący się biofilm powstaje nie tylko na powierzchni metali, ale może również się tworzyć na powierzchniach materiałów syntetycznych [4,5]. W wyniku rozwoju biofilmu zmieniają się nie tylko właściwości organoleptyczne takie, jak: zapach, barwa, czy mętność wody, ale również zmienia się skład wód poprzez zanieczyszczenie substancjami organicznymi, azotem amonowym oraz produktami korozji metali [3].

Celem pracy jest ocena potencjalnej korozyjności wód mineralnych z rejonu Piwnicznej-Zdroju, jako jednego z wielu czynników powodujących korozję infrastruktury eksploatacyjnej. W uzdrowisku Piwniczna-Zdrój ujmowane są wody lecznicze, a więc niezwykle ważne jest dobranie odpowiednich materiałów infrastruktury wydobywczej, która przedłużając jej żywotność jednocześnie będzie chronić walory zdrowotne tych wód.

BUDOWA GEOLOGICZNA OBSZARU BADAŃ

Obszar badań znajduje się w obrębie tektoniczno-facjalnej strefy krynickiej (płaszczowina magurska), która w rejo-

nie Piwnicznej-Zdroju osiąga szerokość ok. 17 km [6]. Wody mineralne typu szczawy i wody kwasowęglowe zostały ujęte w piaskowcach z Piwnicznej (eocen) i warstwach z Zarzecza (paleocen–eocen) [7].

Warstwy z Zarzecza (formacja z Zarzecza) występują w serii krynickiej jednostki magurskiej Karpat Zewnętrznych pomiędzy Rytrem a Łomnicą-Zdrojem. Wykształcone są przeważnie jako drobnorytmiczny flisz zbudowany z piaskowców i łupków. Piaskowce są drobnoziarniste, popielato- lub stalowoszare o spoiwie wapienistym, łupki zaś ilasto-margliste, szare [8,9]. Miąższość warstw z Zarzecza sięga 200 m [10].

Ogniu piaskowców z Piwnicznej na obszarze badań zbudowane jest ze średnioziarnistych piaskowców o strukturze nieuporządkowanej, o barwie głównie jasnoszarej. Głównym minerałem jest kwarc, z domieszką skaleni, niekiedy z okruciami skał egzotycznych, z domieszką muskowitu [8,9]. Całkowita miąższość warstw z Piwnicznej sięga 1000 m [11].

WODY MINERALNE REJONU PIWNICZNEJ-ZDROJU

Występowanie wód mineralnych w rejonie Piwnicznej-Zdroju związane jest z obecnością strefy dyslokacyjnych tworzących systemy szczelin do znacznych głębokości. Specyficzne warunki geologiczne i hydrogeologiczne w rejonie Piwnicznej powodują występowanie wód leczniczych typu szczawy oraz kwasowęglowe [12]. Wody mineralne typu szczawy są unikatowym surowcem mineralnym, powstającym w skomplikowanych warunkach gazowo-wodnych, gdzie do strumienia wód podziemnych przemieszczających się w ośrodku skalnym następuje dopływ gazowego CO₂. W strefie dopływu gazowego CO₂, ulega on rozpuszczeniu w wodach podziemnych, tworząc kwas węglowy, zaś w dalszym etapie w wyniku



Rys. 1. Skorodowane rury wykorzystywane do eksploatacji wód mineralnych

Fig. 1. Corroded pipes used for mineral water exploitation



Rys. 2. Lokalizacja otworów wiertniczych w rejonie Piwnicznej-Zdroju

Fig. 2. Location of boreholes in the Piwniczna-Zdrój region

jego dysocjacji następuje obniżanie się odczynu pH tych wód. Wody podziemne stają się zatem medium silnie agresywnym w stosunku do skał budujących warstwę wodonośną i w wyniku ich intensywnego rozpuszczania zwiększają swoją mineralizację [13].

Analizie poddano wody lecznicze z otworów P-1, P-2, P-5, P-6, P-7, P-8, P-9, P-11, P-14, P-16, P-17 i P-18 (rys. 2). Są to szczywy typu $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$, $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Mg-Na-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Na-Mg-Ca}$ [14, 6].

OCENA POTENCJALNEJ AGRESYWNOŚCI KOROZYJNEJ WYBRANYCH WÓD MINERALNYCH

Agresywność korozyjna wody to jej właściwość, wynikająca ze składu chemicznego, powodująca niszczenie skał, betonów oraz konstrukcji metalowych pozostających z nią w kontakcie [15]. Należy jednak mieć na uwadze, że szeroko rozumiane procesy korozji są zawsze wypadkową wynikającą z właściwości danego materiału i zdolności wody do przyspieszenia lub opóźnienia tego procesu. Właściwa ocena agresywności korozyjnej wód jest więc niełatwym zadaniem. Na przestrzeni lat opracowano wiele wskaźników i norm wspomagających tą ocenę [16].

W pracy do oceny potencjalnej agresywności korozyjnej wód mineralnych z rejonu Piwnicznej-Zdroju zastosowano trzy wskaźniki powiązane z równowagą węglanowo-wapniową wody, ponieważ procesy odkładania się osadu CaCO_3 są jednym z najważniejszych czynników wpływających na korozyjność wód. W tym celu użyto trzech wskaźników (indeksów): indeks nasycenia Langeliera (LSI), indeks nasycenia Ryznara (RSI) oraz indeks Larsona-Skolda. Wyznaczenie wartości tych wskaźników wykonano poprzez

obliczenia z wykorzystaniem znanych parametrów fizyko-chemicznych wód zawartych w tabeli 1, takich, jak: temperatura, rzeczywista zmierzona wartość pH wody, sucha pozostałość, zawartość jonów wapniowych (Ca^{2+}), jonów wodorowęglanowych (HCO_3^-), jonów węglanowych (CO_3^{2-}), jonów siarczanowych (VI) (SO_4^{2-}) oraz jonów chlorkowych (Cl^-) [6]. Wyliczenia przeprowadzono zgodnie ze wzorami zawartymi w tabeli 2. Wartość pHs (wartość pH dla wody nasyconej w węglan wapnia) obliczono zgodnie z normą PN-72/C-04609 [17].

Interpretacja otrzymanych wyników opiera się o literaturowe wartości dla danego typu indeksu zawarte w tabeli 3.

Analizując otrzymane dane (tabela 2, 3) wyłącznie poprzez pryzmat jednego z indeksów tj. indeksu Larsona-Skolda można wywnioskować, że wody mineralne z rejonu Piwnicznej-Zdroju ujmowane odwiertami: P-1, P-2, P-5, P-6, P-7, P-8, P-9, P-11, P-14, P-16, P-17 i P-18 nie są korozyjne. Wartość tego indeksu wynosi dla wszystkich wód mniej niż 0,8 i wskazuje, że jony chlorkowe i siarczanowe (VI) nie zakłócają tworzenia się ochronnego osadu węglanowego. Jednak inne indeksy oceny korozyjności wód zastosowane w pracy potwierdzają to stwierdzenie tylko w dwóch przypadkach. Jak wynika z tabel 2 i 3, wody ujmowane z otworów P-7 i P-8 są potencjalnie niekorozyjne. Świadczy o tym wartość wszystkich trzech obliczonych indeksów. Indeks Ryznara wynosi 5,193 i 5,211 ($\text{RSI} < 6$), Indeks Langeliera wynosi 0,653 i 0,645 ($\text{LSI} > 0,5$), a Indeks Larsona-Skolda jest zdecydowanie mniejszy niż 0,8 (tabela 2). Wynik ten świadczy, że wody z tych otworów (P-7 i P-8) mają właściwości inkrustacyjne, co oznacza, że z wód wytrąca się osad węglanu wapnia, tworzący naturalną warstwę ochronną rur eksploatacyjnych.

Tab. 1. Wybrane parametry fizyko-chemiczne wód mineralnych niezbędne do oceny potencjalnej agresywności korozyjnej [7]

Tab. 1. Selected physicochemical parameters of mineral waters required to assess their potential corrosive aggressiveness [7]

Nazwa otworu	Zawartość składnika [g/l]					Temp. [°C]	pH	Sucha pozostałość [g/l]
	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺			
P-1	0,004	1,464	0,0	0,0085	0,236	11,8	6,0	1,941
P-2	0,002	2,193	0,0	0,0003	0,349	12,3	5,9	2,904
P-5	0,013	0,853	0,0	0,0679	0,161	13,5	6,4	1,240
P-6	0,014	0,798	0,0	0,0471	0,139	14,3	6,5	1,152
P-7	0,017	4,102	0,0	0,0003	0,352	12,6	6,5	5,361
P-8	0,026	4,989	0,0	0,0046	0,288	12,7	6,5	6,613
P-9	0,014	2,141	0,0	0,0096	0,234	11,0	6,2	2,859
P-11	0,009	0,848	0,0	0,0296	0,160	13,9	6,7	1,181
P-14	0,011	0,688	0,0	0,0264	0,160	10,7	6,35	0,978
P-16	0,015	1,817	0,0	0,0030	0,173	11,3	6,3	2,416
P-17	0,005	1,426	0,0	0,0002	0,213	11,6	6,05	1,888
P-18	0,009	2,348	0,0	0,0002	0,278	12,0	6,23	3,160

Tab. 2. Zestawienie wartości indeksów określających agresywność korozyjną wybranych wód mineralnych z rejonu Piwnicznej-Zdroju

Tab. 2. List of values of indexes determining the corrosive aggressiveness of selected mineral waters from the Piwniczna-Zdrój region

Nazwa otworu	Indeks stabilności Ryznara IR= 2(pH _s) - pH	Indeks nasycenia Langeliera LSI = pH - pH _s	Indeks Larsona-Skolda LS $\frac{\mu\text{valCl} + \mu\text{valSO}_4}{\mu\text{valHCO}_3 + \mu\text{valCaCO}_3}$
P-1	6,878	-0,439	0,008
P-2	6,301	-0,201	0,002
P-5	7,175	-0,388	0,077
P-6	7,217	-0,359	0,068
P-7	5,193	0,653	0,007
P-8	5,211	0,645	0,010
P-9	6,420	-0,110	0,014
P-11	6,862	-0,081	0,041
P-14	7,506	-0,578	0,051
P-16	6,699	-0,199	0,015
P-17	6,947	-0,448	0,006
P-18	6,130	0,050	0,006

Tab. 3. Wartości indeksów agresywności korozyjnej (indeks stabilności Ryznara, indeks nasycenia Langeliera oraz indeks Larsona-Skolda) w powiązaniu z właściwościami wód [3,16]

Tab. 3. The values of the corrosion aggressiveness indexes (Ryznar stability index, Langelier saturation index and Larson-Skold index) in relation to the water properties [3,6]

Rodzaj indeksu	Wartość indeksu	Potencjalne właściwości wody
Indeks stabilności Ryznara (RSI)	RSI < 6	niekorozyjne
	6 < RSI < 7	o średniej korozyjności
	RSI > 7	korozyjne
Indeks nasycenia Langeliera (LSI)	LSI < -0,5	korozyjne
	-0,5 < LSI < 0,5	o niekreślonych właściwościach
Indeks Larsona-Skolda (LS)	LS < 0,8	niekorozyjne
	0,8 < LS < 1,2	korozyjne
	LS > 1,2	Wody silnie korozyjne

Z drugiej strony, woda z otworu P-14 wykazuje potencjalnie silnie właściwości korozyjne, na co wskazują wartości indeksów Ryznara (7,506), jak i Langeliera (-0,578). Wody ujmowane z odwiertów P-5 i P-6 są potencjalnie korozyjne według tylko jednego z indeksów (indeksu Ryznara). Pozostałe wody z otworu P-1, P-2, P-9, P-11, P-16, P-17 i P-18 charakteryzują się potencjalnie niskimi właściwościami korozyjnymi, bądź są w stanie równowagi węglanowej.

WNIOSKI

W pracy po raz pierwszy scharakteryzowano właściwości korozyjne wód leczniczych ujętych odwiertami w rejonie Piwnicznej-Zdroju. Obliczone wskaźniki agresywności korozyjnej dla tych wód są zróżnicowane. Woda z otworu P-14 wykazuje potencjalnie silnie właściwości korozyjne, o czym świadczą wartości indeksów Ryznara (7,506) i Langeliera (-0,578). Z drugiej strony wartości indeksów Ryznara, Langeliera i Larsona-Skolda wskazują, że wody ujmowane z otworów P-7 i P-8 są niekorozyjne. Wody lecznicze z pozostałych odwiertów z rejonu Piwnicznej (P-1, P-2, P-5, P-6, P-9, P-11, P-16, P-17 i P-18) można scharakteryzować jako wody prze-

ściowo agresywne lub z niskimi właściwościami korozyjnymi. Wartości indeksów agresywności korozyjnej zamykają się w tym przypadku w przedziale od -0,448 do 0,05 dla Indeksu Nasycenia Langeliera i w przedziale od 6,13 do 7,217 dla Indeksu Stabilności Ryznara.

Znajomość właściwości korozyjnych wód jest wskazówką do właściwego projektowania, a w dalszej kolejności użytkowania infrastruktury eksploatacyjnej dla ujęć wód. Pozwala przewidywać potencjalne problemy z wystąpieniem korozji i sugeruje możliwości jej zapobiegania poprzez zastosowanie materiałów o podwyższonej odporności na agresywność korozyjną, bądź też rozważenie wykorzystania innych metod obniżania właściwości korozyjnych wody jak np. jej napowietrzanie [20].

Podziękowania

Badania prowadzono w ramach subwencji Nr 16.16.190.779 Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu, AGH w Krakowie.

Literatura – References

1. Kowal A. L., Świdorska-Bróż M., 2003: Oczyszczanie wody. Wydawnictwa, PWN, Warszawa.
2. Chruszcz-Lipska K., Winid B., Solecki M. L., Macuda J., Łukańko Ł., Maruta M., 2019: Agresywność korozyjna wód podziemnych w województwie małopolskim (Corrosion aggressiveness of groundwater of Małopolska Province, Poland). *Przemysł Chemiczny* 98/5, 780-783.
3. Alipour V., Dindarloo K., Mahvi A. H., Rezaei L., 2015: Corrosion and scaling tendency in Bandar Abbas drinking water distribution system and determination the optimum index. *Journal of Water and Health*, 13.1, str. 204-210.
4. Nawrocki J., Świetlik J., 2011: *Ochrona środowiska*, vol. 33, 4.
5. Świdorska-Bróż M., Wolska M., 2006: *Ochrona środowiska*, vol. 28, 4.
6. Porwisz, B., Radwan, J., Chowaniec, J., Zuber, A., 2011: Wody podziemne Piwnicznej-Zdroju, ich wiek i obszary zasilania, według danych izotopowych. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, nr 445, *Hydrogeologia* z. 12/2, 485—493.
7. Rajchel L. 2012: *Szczawy i wody kwasowęglowe Karpat Polskich*. Wydawnictwa AGH, Kraków.
8. Golonka J., Rączkowski W., 1981: *Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski 1:50 000, Arkusz Piwniczna (1051)*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
9. Golonka J., Rączkowski W., 1984: *Objaśnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski 1:50 000, Arkusz Piwniczna (1051)*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
10. Oszczytko N., 1979: Budowa geologiczna północnych stoków Beskidu Sądeckiego między Dunajcem a Popradem (płaszczowina magurska). *Rocznik PTG*, 49, 3-4, Warszawa.
11. Ostrowicka H., 1979: *Stratygrafia płaszczowiny magurskiej w okolicach Piwnicznej*. *Rocznik PTG*, 49, 1-2, Warszawa.
12. Paczyński B., Sadurski A. 2007: *Hydrogeologia regionalna Polski, tom II; Wody mineralne, lecznicze, termalne oraz kopalniane*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
13. Czop M., Motyka J., Rajchel L., 2011: *Współczesne zagrożenia wód mineralnych i leczniczych doliny Popradu (Karpaty, Południowa Polska)*. BPIG 445.
14. Kowalski J., Tott M., 2006: *Objaśnienia do Mapy Hydrogeologicznej Polski 1:50 000, arkusz Piwniczna (1051)*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
15. Kleczkowski A. S., Rózkowski A., (red), 1997: *Słownik hydrogeologiczny (praca zbiorowa)*. Wydawnictwo Trio.
16. Robinson A. L., 2024: *Potential Corrosivity of Untreated Groundwater in Louisiana, U.S.* Geological Survey, Reston, Virginia.
17. Polska Norma PN-72/C-04609: *Woda i ścieki - Wstępna jakościowa ocena korozyjnego działania zimnych wód naturalnych na przewody z żeliwa, stali zwykłej lub ocynkowanej*.
18. PN-EN 12502, 2006: *Ochrona materiałów metalowych przed korozją. Wytyczne do oceny ryzyka wystąpienia korozji w systemach rozpraszania i magazynowania wody*.
19. Falewicz P., Dreła I., Kulczykowska S., 2018: *Agresywność korozyjna wód użytkowych. Ochrona przed korozją t.4-5/2018*, Wydawnictwo SIGMA-NOT.
20. Siwiec T., Michel M. M., Reczek L., 2016: *Wpływ napowietrzania na zmianę agresywności korozyjnej wody podziemnej w stosunku do stali i betonu*. *Acta Scientiarum Polonorum*, 15 (1) 2016, 95-105.

Potential Corrosiveness of Mineral Water in the Piwniczna-Zdrój Region

Corrosion in water distribution systems has a negative impact not only on the operational infrastructure, but also on the quality of the distributed water. Corrosion reduces the economic profitability of operation due to the damage that occurs, requires repair and limits the efficiency of water distribution.

Knowledge of the corrosiveness properties of water is a guide to the proper design and subsequent use of the operational infrastructure for water intakes. It allows for the prediction of potential problems with the possibility of corrosion and suggests ways to prevent it by using materials with increased resistance to corrosive aggressiveness, or considering the use of other methods of reducing the corrosive properties of water.

Specific geological and hydrogeological conditions in the Piwniczna region cause the occurrence of therapeutic waters of the carbonate type. The assessment of the corrosive aggressiveness of these waters is an important factor influencing the operational infrastructure. To determine the corrosive aggressiveness of waters, the values of selected indexes were determined: Ryznar, Langelier and Larson-Skold. The calculated corrosive aggressiveness indexes for waters from the Piwniczna-Zdrój region are varied. Water from P-14 well shows potentially highly corrosive properties, waters taken from P-7 and P-8 wells are non-corrosive. Therapeutic waters from other wells from the Piwniczna region (P-1, P-2, P-5, P-6, P-9, P-11, P-16, P-17 and P-18) can be characterized as temporarily aggressive waters or with low corrosive properties.

Keywords: *Piwniczna-Zdroj, mineral waters, therapeutic waters, exploitation of waters, corrosiveness of waters*