

Aleksandra Lewkiewicz-Małysa*, Bogumiła Winid*

ZALEŻNOŚCI MIĘDZY SKŁADNIKAMI CHEMICZNYMI W WODACH SŁABO ZMINERALIZOWANYCH RYMANOWA-ZDROJU**

1. WPROWADZENIE

Rymanów-Zdrój jest uzdrowiskiem położonym na terenie Beskidu Środkowego w dolinie rzeki Tabor. Geologicznie jest to rejon antykliny Iwonicza-Zdroju, która stanowi jedną z ważniejszych struktur tzw. synklinorium karpackiego, znajdującego się w obrębie jednostki śląskiej. W rejonie Rymanowa-Zdroju występują wody nisko, średnio i wysoko zmineralizowane, które udostępniono zarówno w ich naturalnych wypływach (źródłach) jak i za pomocą odwiertów. Wody o podwyższonej mineralizacji zawierają składniki swoiste i są wodami leczniczymi. Współwystępujące z nimi wody o niskiej mineralizacji udostępniono w ich naturalnych wypływach (źródłach) lub stosunkowo płytkimi odwiertami (do ok. 40 m).

Antyklinę iwoniczą budują utwory fliszowe paleogenu i kredy górnej. Wyższa część paleocenu i niższa eocenu są reprezentowane przez naprzemianległe poziomy łupków pstrych i piaskowców ciężkowickich. W rejonie Rymanowa-Zdroju wydzielono cztery poziomy piaskowców i cztery poziomy łupków. Odslonięcia I i II poziomu piaskowca ciężkowickiego występują pomiędzy Iwoniczem a Rymanowem. Piaskowce ciężkowickie poziomu II w profilu potoku Tabor mają około 80 m miąższości, łupki pstre w Rymanowie-Zdroju około 10 m, a piaskowce I poziomu około 65 m. Ponad piaskowcami ciężkowickimi i łupkami pstrykami zalegają warstwy hieroglifowe, których miąższość w Rymanowie wynosi 120 m [9] oraz łupki globigerynowe. Utwory oligocenu to warstwy menilitowe (łupki ciemne bitumiczne z rogowcami w spągu), warstwy przejściowe (łupki szare, margliste z wkładkami piaskowców drobnoziarnistych, szarych) i warstwy krośnieńskie tworzące kompleks piaskowcowo-łupkowy, stanowiące rozległe odslonięcia. Antyklina jest pocięta uskokami poprzecznymi, które dzielą ją na osobne bloki poprzesuwane względem siebie w płaszczyźnie pionowej i uskokami podłużnymi. Dyslokacja nieciągła występuje wzdłuż rzeki Tabor.

Flisz piaskowcowo-łupkowy zalicza się do utworów słabo przepuszczalnych. Właściwości gromadzenia i przewodzenia wody zależą od udziału piaskowców. Słodkie wody podziemne związane są z przypowierzchniową strefą fliszu zwietrzałą i spękaną składającą się z odmiennych litologicznie skał różnego wieku [1]. Charakteryzuje się ona brakiem ciągłości i zmiennością hydrologiczną. Średnie współczynniki filtracji dla utworów flisz-

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca wykonana w ramach badań własnych WWiG nr 10.10.190.343

wych wynoszą $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-6}$ m/s [1, 5]. Wody podziemne są zasilane przez bezpośrednią infiltrację opadów atmosferycznych. Współwystępowanie wód zwykłych i mineralnych związane jest ze strefami dyslokacyjnymi i wychodniami warstw fliszowych. Wody mineralne występują we wszystkich poziomach piaskowców ciężkowickich natomiast wody o niskiej mineralizacji stwierdzono w I i II poziomie piaskowców ciężkowickich, warstwach krośnieńskich i warstwach menilitowych.

2. WSKAŹNIKI HYDROCHEMICZNE I ICH ZRÓŻNICOWANIE

W celu przeanalizowania zależności między składnikami chemicznymi w wodach słabo zmineralizowanych Rymanowa-Zdroju do badań wytypowano osiem ujęć, w większości były to źródła. Z analiz fizykochemicznych wykonanych w ciągu ostatnich kilku lat [3] do interpretacji wykorzystano tylko wartości tych składników, które były konieczne do policzenia dyskutowanych wskaźników hydrochemicznych. Wyniki analiz wytypowanych składników przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1
Wybrane oznaczenia fizykochemiczne w analizowanych wodach

Ujęcia	Nad Leliwą górne	Żelaziste	Nad Leliwą dolne	Pod Kamieniołem	Hubin	D9	Anna	D6
Mineral. [mg/dm ³]	101	209	221	323	464	507	522	683
Poziom	II p. cięż.	I p. cięż.	I p. cięż.	I p. cięż.	w. krośn.	w. krośn.	w. menil.	w. krośn.
pH	7,2	6,61	6,93	7,04	7,24	7,99	6,91	7,25
Na	8,11	2,00	30,03	18,0	4,80	43,00	7,00	30,00
K	2,15	1,76	3,64	3,88	1,60	2,96	2,37	3,10
Ca	17,64	40,88	17,64	50,10	70,10	44,89	100,46	80,16
Mg	1,97	5,02	8,12	7,30	26,30	22,86	11,40	37,45
Cl	3,55	3,55	24,82	21,27	3,55	7,09	7,09	7,09
SO ₄	16,33	16,80	23,71	20,20	36,60	25,02	42,95	44,10
HCO ₃	36,61	140,34	91,53	183,05	305,00	341,70	335,60	463,74
SiO ₂	8,09	6,09	6,77	11,20	8,54	9,80	9,15	8,80

Zawartości poszczególnych jonów z mg/dm³ (tab. 1) zostały przeliczone na mval/dm³, a SiO₂ na mmol/dm³ i policzono równowagowe stosunki między poszczególnymi składnikami.

Składniki jonowe występują w wodzie w określonej proporcji, która zależy od czynników kształtujących chemizm wody, czyli od genezy i procesów zachodzących na drodze jej przepływu. Wskaźniki są wykorzystywane np. do analizy porównawczej wód różnych poziomów i przy klasyfikacji wód. Odpowiednie proporcje między jonami mogą być wynikiem jednego określonego procesu chemicznego, ale często o odpowiednich relacjach między składnikami decyduje kilka czynników. Procesy kształtujące chemizm wody zachodzą w określonych strefach hydrochemicznych, stąd też poznanie ich pozwala wnioskować na temat warunków panujących w rejonach występowania określonych wód, a przez to często możliwe jest wskazanie kierunków przepływu czy też miejsc zasilania. W badaniach hydrogeologicznych wykorzystywane są wskaźniki, które świadczą o warunkach panujących w środowisku obecności wody, np. wskazują na strefę aktywnej wymiany wody, czyli dopływ wód infiltracyjnych, czy też izolowanych struktur geologicznych, gdzie zachodzą procesy diagenety.

Wartości wskaźników hydrochemicznych dla badanych ujęć wraz z komentarzem ich wartości przedstawiono w tabeli 2. Przy interpretacji wskaźników wykorzystano badania i sugestie zawarte w pracach [4, 6, 7, 10].

Tabela 2

Wartości wskaźników hydrochemicznych dla wód słabo zmineralizowanych Rymanowa-Zdroju

Mineralizacja [mg/dm ³]	Nad Leliwą górną	Żelaziste	Nad Leliwą dolne	Pod Kamieniołem	Hubin	D9	Anna	D6
poziom	II p. cięż.	Ip. cięż.	I p. cięż.	I p. cięż.	w. krośn.	w. krośn.	w. menil.	w. krośn.
wskaźnik								
$r \frac{Na^+}{Cl^-}$	3,52	0,89	0,94	1,32	2,09	9,42	1,42	6,57
		utrudniony kont. z w.pow. i infil		zasilanie przez infiltrację opadów atmosferycznych				
$r \frac{Cl^-}{anionów}$	0,08	0,04	0,24	0,15	0,02	0,03	0,03	0,03
	Wietrzenie węglanów lub krzemianów mogłoby być też siarczanów, ale zostało to wykluczone na podstawie wartości dalszych wskaźników							
$r \frac{SO_4^{2-} \cdot 100}{Cl^-}$	339,45	348,33	70,51	69,90	760,79	259,75	445,89	457,83
	Strefa aktywnej wymiany wody z wodami infiltracyjnymi							
$r \frac{Mg^{2+}}{Mg^{2+} + Ca^{2+}}$	0,16	0,17	0,43	0,19	0,38	0,46	0,16	0,44
	wie. Ca, Na, K	Wietrzenie wapieni i dolomitów						
$r \frac{Ca^{2+}}{Ca^{2+} + SO_4^{2-}}$	0,59	0,47	0,37	0,45	0,41	0,29	0,48	0,34
	Wietrzenie kalcytu lub innych minerałów węglanowych							
$r \frac{Ca^{2+}}{Ca^{2+} + SO_4^{2-}}$	2,10	4,43	2,25	5,42	0,82	5,00	10,92	8,92
	Nie zachodzi proces rozpuszczania gipsu							
$r \frac{(Ca^{2+} + Mg^{2+})}{SO_4^{2-}}$	3,07	7,01	3,14	7,37	7,43	7,91	6,66	7,71
	Nie zachodzi proces rozpuszczania siarczanów ani dedolomityzacja							
$r \frac{SiO_2}{Na^+ + K^+ - Cl^-}$	0,44	3,21	0,16	0,65	0,91	0,09	1,05	0,12
	wym. k.	wie. Fe, Mg	wymiana kationów				wie. SiO ₂	wym. K
$r \frac{HCO_3^-}{SiO_2}$	4,45	22,68	13,31	16,09	35,59	34,33	36,10	51,89
	wie. krzem.	Wietrzenie węglanów						
$r \frac{Ca^{2+}}{(SO_4^{2-} + HCO_3^-)}$	0,94	0,77	0,44	0,73	0,61	0,37	0,78	0,47
	Woda zwykłego cyklu hydrologicznego							
$\frac{rNa^+}{rK^+}$	6,42	1,93	14,03	7,95	4,54	24,89	4,69	16,62
	w.op.		w.s.z.	w.op.		w.s.z.	w.op.	w.s.z.
$\frac{rHCO_3^-}{rCl^-}$	5,99	22,21	2,14	4,99	49,93	27,93	27,43	37,90
	Strefa aktywnej wymiany wody z wodami infiltracyjnymi							
$\frac{rCa^{2+}}{rMg^{2+}}$	5,43	4,94	1,32	4,16	1,62	1,19	5,35	1,30
	Rozpuszczanie CaCO ₃ lub CaSO ₄		w. dol.	roz. CaCO ₃ lub CaSO ₄	Warstwy kredowe lub węglanowe		CaCO ₃	w. dol.

Tabela 2 cd.

Mineralizacja [mg/dm ³]	Nad Leliwą górne	Żelaziste	Nad Leliwą dolne	Pod Kamie- niem	Hubin	D9	Anna	D6
	101	209	221	323	464	507	522	683
$r \frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{Cl^-}$	-0,37	-0,31	-1,00	-0,48	-1,55	-8,78	-0,72	-6,57
	Brak wymiany jonów Na ⁺ i K ⁺ na jony Ca ²⁺ i Mg ²⁺							
$r \frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{Na^+ + K^+}$	0,16	1,27	0,11	0,40	1,21	0,16	1,27	0,42
	d.s.w.	g.s.w.	d.s.w.		g.s.w.	d.s.w.	g.s.w.	d.s.w.

OBJAŚNIENIA:

wie. Ca, Na, K – wietrzenie minerałów zawierających wapń, sól potas

wym. k – wymiana kationów

wie. Fe Mg – wietrzenie skał zawierających minerały żelazisto-magnezowe takie jak oliwiny pirokseny czy amfibole

wie. SiO₂ – wietrzenie skał przesyconych lub nasyconych krzemionką takich jak np piaskowce kwarcyto-
we lub granity czy bazalty

wie. krze – wietrzenie krzemianów

w. dol. – wody charakterystyczne dla warstw dolomitów

w. op. – wody opadowe

w.s.z. – wody podziemne w strefach naturalnego zasilania

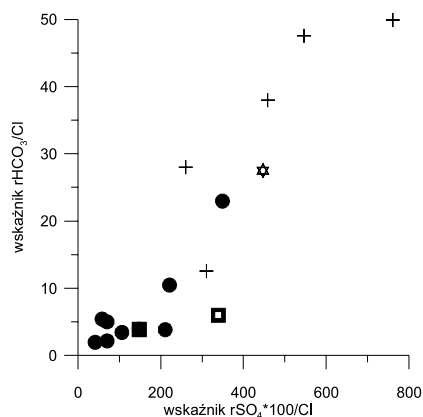
g.s.w. – woda z wyższych partii warstw wodonośnych

d.s.w. – woda z niższych partii stref wodonośnych

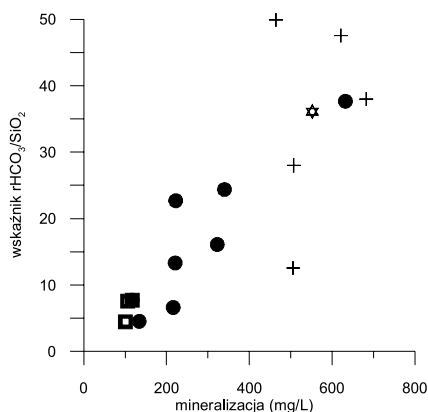
z.a. – zasilanie przez infiltrację opadów atmosferycznych

3. CHEMIZM WÓD BADANYCH UJEĆ NA PODSTAWIE WARTOŚCI WSKAŹNIKÓW HYDROCHEMICZNYCH

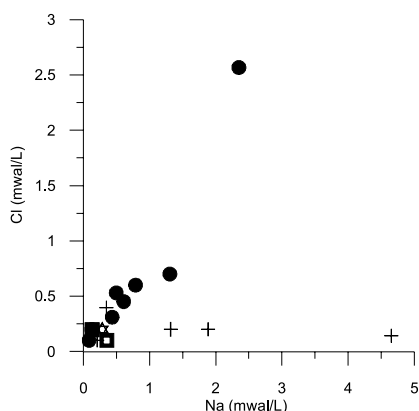
Interpretacja wskaźników hydrochemicznych może dotyczyć kilku lub kilkunastu wód poszczególnych poziomów jak i zmian dotyczących chemizmu wód w czasie. Zróżnicowanie wartości wskaźników hydrochemicznych przedstawiono na rysunkach 1, 2, 4. Na rysunku 3 przedstawiono zależność między jonami Na i Cl. Przy konstruowaniu rysunków 1, 2 i 3 wykorzystano archiwalne analizy dotyczące wód słabo zmineralizowanych co zwiększyło zbiór badawczy. Przedstawione na rysunkach dane dotyczą wód z czterech poziomów wodonośnych. Zbiory badawcze różnią się liczebnością. Zależność wprost proporcjonalna między wskaźnikami $r \frac{HCO_3^-}{Cl^-}$ i $r \frac{SO_4^{2-} \cdot 100}{Cl^-}$ może być interpretowana jako dopływ ze strefy nie izolowanych struktur wodonośnych czyli ze strefy aktywnej wymiany z wodami powierzchniowymi [8]. Zależność ta jest widoczna dla zbioru wszystkich wód słabo zmineralizowanych (rys. 1), a także dla zbioru danych dotyczących wód ujęcia Hubin w okresie 1998–2006 (rys. 4). Wartości wskaźnika $r \frac{HCO_3^-}{SiO_2}$ w zależności od mineralizacji przedstawiono na rysunku 2. Można zauważyć wprost proporcjonalną zależność tego wskaźnika od mineralizacji, pewne zróżnicowanie tego wskaźnika w grupach wód związanych z danym horyzontem wodonośnym, ale również to, że wody z niższych (stratygraficznie) horyzontów mają mniejszą mineralizację. Na wartości tego wskaźnika może mieć wpływ budowa litologiczna warstw krośnieńskich (spoiwo wapniste) – wartości powyżej 10 świadczą o wietrzeniu węglanów.



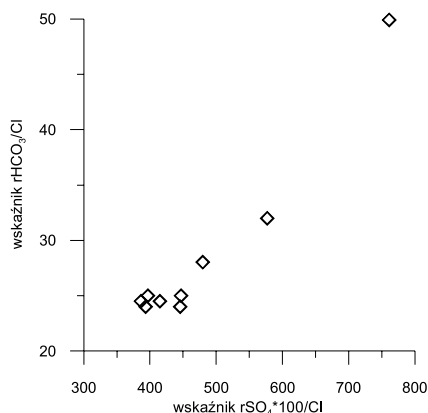
Rys. 1. Zależność między wskaźnikami hydrochemicznymi w badanych wodach



Rys. 2. Zależność wskaźnika $rHCO_3/SiO_2$ od mineralizacji w badanych wodach



Rys. 3. Zależność między Cl^- i Na^+ w badanych wodach



Rys. 4. Zależność między wskaźnikami hydrochemicznymi w wodach ujęcia Hubin

Stosunek $r \frac{Na^+}{Cl^-}$ przedstawiono w układzie współrzędnych $Cl = f(Na)$ (rys. 3).

Rozmieszczenie punktów odpowiadających wodom z czterech horyzontów wodonośnych wskazuje, że wody z warstw związanych z poziomem I piaskowca ciężkowickiego charakteryzują się wprost proporcjonalną zależnością między tymi jonami, natomiast wody z warstw krośnieńskich – zależnością odwrotnie proporcjonalną. Z powodu małego zbioru nie można nic wnioskować o pozostałych poziomach. Różniące się między sobą zależności można interpretować jako wynik cyrkulacji w poszczególnych poziomach [2]. Może to świadczyć o różnym pochodzeniu jonów (w przypadku zależności wprost proporcjonalnych z tego samego procesu, czyli na przykład rozpuszczania tego samego składnika).

4. PODSUMOWANIE

Na podstawie wartości wskaźników hydrochemicznych można stwierdzić, że wody słabo zmineralizowane pochodzą ze strefy aktywnej wymiany z wodami infiltracyjnymi. Chemizm ich w dużej mierze związany jest z procesami wietrzenia minerałów krzemianowych i węglanowych, a także jak w przypadku wody z ujęcia Żelaziste zaznacza się wpływ wietrzenia minerałów zawierających żelazo i magnez.

Wapń i węglany są wynikiem procesów wietrzenia minerałów zawierających te składniki (również spoiwa wapnistego). Proces ten przeważa w horyzontach wyższych. W niższych zaznacza się większy wpływ procesu wietrzenia krzemianów.

Zawartość jonów Na nie jest wynikiem rozpuszczania halitu, nie zaznacza się też wpływ procesu rozpuszczania siarczanów.

Nie stwierdzono procesu zastępowania jonów Na i K jonami Ca i Mg, natomiast bardzo prawdopodobny jest proces odwrotny. Świadczy to o krążeniu wody w strefach nieizolowanych struktur wodonośnych.

Wartości wskaźników $r \frac{Na^+}{Cl^-}$ i $r \frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{Na^+ + K^+}$ wskazują na bardziej lub mniej intensywny dopływ wód infiltracyjnych.

Zróźnicowanie między określonymi wskaźnikami może wynikać z lokalnych warunków przepływu w poszczególnych horyzontach.

Różna intensywność zasilania wodami powierzchniowymi, niekoniecznie związana ze stratygrafią, może być wynikiem skomplikowanej budowy geologicznej rejonu badań wpływającej na warunki krążenia wód.

LITERATURA

- [1] Chowaniec J.: *Budowa Geologiczna Polski T.VII, Hydrogeologia*. Warszawa, Wyd. Geol. 1991
- [2] Join J.-L., Coudray J., Lonworth K.: *Using principal components analysis and Na/Cl ratios to trace groundwater circulation in a volcanic island the example of Reunion*. Journal of Hydrology 190, 1997, 1–18
- [3] Lewkiewicz-Małysa A., Roszczynialska K.: *Badania chemizmu wód z obszaru należącego do uzdrowiska Rymanów*. 1997–2006 (praca niepublikowana)
- [4] Pazdro Z., Kozerski: *Hydrogeologia ogólna*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne 1990
- [5] Poprawa D.: *Hydrogeologia przedpola fałdów dukielskich między Ostawą a Wetliną (ze szczególnym uwzględnieniem wód zmineralizowanych)*. Arch. OK. Państw. Inst. Geol., Kraków, 1970
- [6] Razowska L.: *Wskaźniki hydrochemiczne – mało przydatne czy niedoceniane*. [w:] Współczesne problemy hydrogeologii t. IX, Warszawa–Kielce 15–17 września 1999, PIG Warszawa, 307–313
- [7] Rosenthal E.: *Chemical Composition of Rainfall and Groundwater in Recharge Areas of the Bet Shean-Harod Multiple Aquifer System*. Israel, Journal of Hydrology, 89, 1987, 329–352

- [8] Sziszikina O.W.: *Geochimija morskich i okeamiczeskich ilowych wod.* Moskwa, Izd. Nauka 1972
- [9] Wdowiarz S., Zubrzycki A., Fryszak-Wołkowska A.: *Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski w skali 1:50 000, ark. Rymanów.* Warszawa, Państwowy Instytut Geologiczny 1991
- [10] White D.E., Hem J.D., Warning G.A.: *Tabulation and discussion of chemical analyses many previously unpublished, representing subsurface waters from many geologic environments with descriptions of the sources of the water.* Geological Survey Professional Paper 440– F, 1963