

BOGUMIŁA WINID\*, ALEKSANDRA LEWKIEWICZ-MAŁYSA\*

## Wody mineralne Rymanowa Zdroju — zależności między składnikami chemicznymi w okresie ostatnich dziesięciu lat

### Słowa kluczowe

Wody mineralne, wody chlorkowe, wskaźniki hydrochemiczne, chemizm wód, Rymanów Zdrój

### Streszczenie

W rejonie Rymanowa Zdroju występują wody nisko-, średnio- i wysokozmineralizowane, które udostępniono zarówno w ich naturalnych wypływach (źródłach), jak i za pomocą odwiertów. Wody słabo- i średniozmineralizowane są typu  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  i  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ , natomiast wody wysokozmineralizowane typu  $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$  i  $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ . Są to wody kwasowęglowe i szczawy zawierające takie składniki swoiste, jak jod, brom, fluor i kwas metaborowy. Na podstawie analiz chemicznych wykonywanych w ciągu ostatnich dziesięciu lat dla jedenastu ujęć policzono proporcje między jonami i porównywano ich wzajemne zależności oraz zmienność w badanym przedziale czasowym. W artykule przedstawiono wskaźniki hydrochemiczne wykorzystywane przy charakterystyce wód zasolonych i analizowano ich wartości w porównaniu do wody morskiej. Wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego i wskaźnika siarczanowości świadczą o związku wód mineralnych ze złożami bituminów. Zawartość  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i proporcje między tymi składnikami a zawartością chlorków są takie jak dla wód zwykłego obiegu hydrologicznego. Wody niskozmineralizowane różnią się zakresami wartości wskaźników:  $\frac{r\text{HCO}_3^-}{r\text{Cl}^-}$ ,  $\frac{r\text{K}^+}{r\text{Cl}^-}$ ,  $\frac{r\text{Na}^+ + r\text{K}^+}{r\text{Cl}^-}$ ,  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{K}^+}$ , a przede wszystkim wspomnianymi już wcześniej:

$\frac{r\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{r\text{Cl}^-}$  i  $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$ . Zmiany mineralizacji objawiające się przede wszystkim obniżeniem zawartości głównego składnika chlorków obserwowane na przestrzeni ostatnich dziesięciu lat dotyczą ujęć naturalnych wypływów wód wysokozmineralizowanych. Niekorzystne z punktu widzenia balneologicznego jest też obniżenie zawartość składników swoistych, które także obserwuje się głównie w ujęciach naturalnych wypływów wód wysokozmineralizowanych.

\* Dr inż., Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

Recenzował prof. dr hab. inż. Ludwik Zawisza

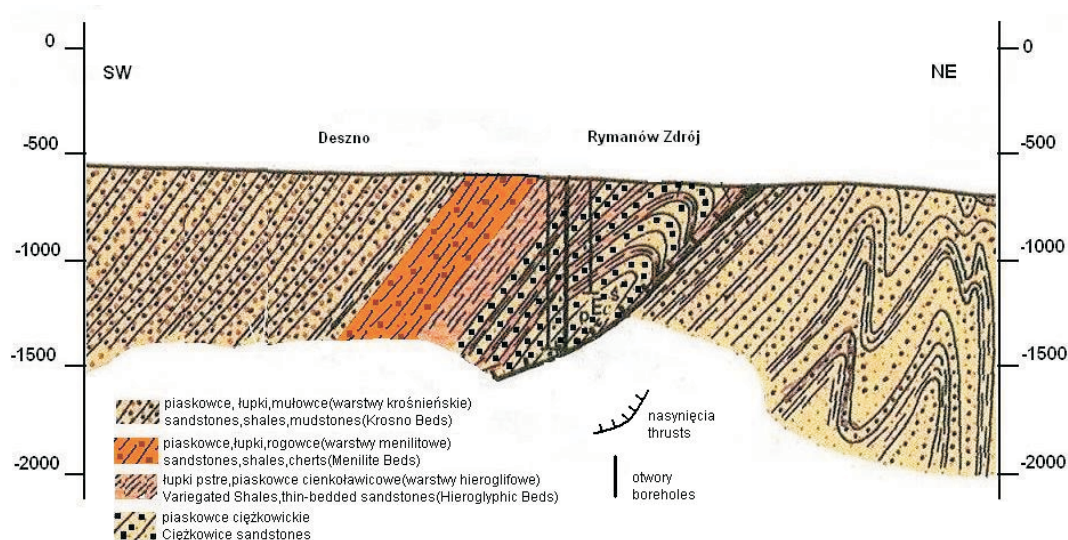
## Wprowadzenie

W rejonie Rymanowa Zdroju występują wody nisko, średnio- i wysoko- zmineralizowane, które udostępniono zarówno w ich naturalnych wypływach (źródłach) jak i za pomocą odwiertów. Uzdrawisko prowadzi badania stanu fizykochemicznego wszystkich eksploatowanych ujęć. Skład chemiczny pozwala ocenić aktualny stan jakości wód, a powtarzalność analiz umożliwia obserwację zmienności w czasie. Policzone na podstawie analiz chemicznych wzajemne proporcje między jonami są odzwierciedleniem procesów kształtujących chemizm wód i reakcji zachodzących na drodze przepływu. Porównanie wartości wskaźników hydrochemicznych wód mineralnych eksploatowanych ujęć z wodą morską i innymi wodami chlorkowymi daje przesłanki poznania procesów, którym ulegają badane wody.

### 1. Geologiczno-hydrogeologiczna charakterystyka obszaru badań

Rymanów Zdrój jest uzdrawiskiem położonym na terenie Beskidu Środkowego w dolinie rzeki Tabor. Obszar występowania wód mineralnych, na których bazuje uzdrawisko geologicznie stanowi antyklinę Iwonicza Zdroju, jedną z ważniejszych struktur tzw. synklinorium karpackiego, znajdującego się w obrębie jednostki śląskiej.

Antyklinę iwoniczką, która morfologicznie jest pasmem górskim, budują utwory fliszowe paleogenu i kredy górnej (rys. 1). Utwory kredy górnej udokumentowane w rejonie badanego obszaru to warstwy istebniańskie, zbudowane z piaskowców gruboławicowych, drobno- i różnoziarnistych często przekładanych łupkami. Piaskowce istebniańskie przechodzą



Rys. 1. Schematyczny przekrój geologiczny przez antyklinę iwoniczką (wg Wdowiarz i in. 1988, zmodyfikowany)

Fig. 1. Schematic geological cross-section the Iwonicz anticline (after Wdowiarz et al. 1988, modified)

w sposób ciągły w serię łupkową (łupki istebniańskie górne) wieku paleoceńskiego. Wyższa część paleocenu i niższa eocenu są reprezentowane przez naprzemianległe poziomy łupków pstrych i piaskowców ciężkowickich. Występują one w różnej ilości i miąższości w poszczególnych fałdach synklinorium, niekiedy z zanikiem serii piaskowcowej. W rejonie Rymanowa Zdroju wydzielono 4 poziomy piaskowców i 4 poziomy łupków (rys. 1). Miąższość IV poziomu piaskowca ciężkowickiego (paleocen) przewiercona otworem IG-1 (Rymanów Zdrój) wynosiła 55 m. Poziom III piaskowca ciężkowickiego w strefie Rymanowa ma miąższość 75 m (Wdowiarz i in. 1991). Odsłonięcia I i II poziomu piaskowca ciężkowickiego występują pomiędzy Iwoniczem a Rymanowem. Piaskowce ciężkowickie poziomu II w profilu potoka 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 pstrymi zalegają warstwy hieroglifowe, których miąższość w Rymanowie wynosi 120 m (Wdowiarz i in. 1991) i 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 odsłonięcia. Antyklina jest pocięta uskoki poprzecznymi, które dzielą ją na osobne bloki poprzesuwane względem siebie w płaszczyźnie pionowej i uskoki podłużnymi. Dyslokacja nieciągła występuje wzdłuż rzeki Tabor.

Flisz piaskowcowo-łupkowy zalicza się do utworów słaboprzepuszczalnych. 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 (Chowaniec 1991). Charakteryzuje się ona brakiem ciągłości i zmiennością hydrologiczną. Średnie współczynniki filtracji dla utworów fliszowych wynoszą  $nx10^{-5}$ — $nx10^{-6}$  m/s (Poprawa 1970; Chowaniec 1991). Wody podziemne są zasilane przez bezpośrednią infiltrację opadów atmosferycznych.

Obszar występowania wód mineralnych Rymanowa Zdroju został określony jako rejon DIIa iwonicki (Paczyński, Płochniewski 1996). Współwystępowanie wód zwykłych i mineralnych związane jest ze strefami dyslokacyjnymi i wychodniami warstw fliszowych o większym współczynniku filtracji. Największe porowatości stwierdzono w piaskowcach ciężkowickich (wynoszące od 7,8% do ponad 18%), co przekłada się na zasoby wód leczniczych, których największe znaczenie mają ujęcia wód występujących w II i III piaskowcu ciężkowickim.

## 2. Charakterystyka ujęć wód mineralnych Rymanowa Zdroju

Początki uzdrowiska sięgają końca XIX wieku. W roku 1873 ówczesny właściciel Rymanowa hr. Stanisław Potocki odkrył źródła mineralne w korycie potoku Tabor we wsi Posada Górna. Istniejące wówczas 12 źródeł rozdzielono na trzy zdroje, które nazwano: Tytus, Klaudia i Celestyna. Podział ten zachował się do dziś. Źródła te eksploatują wodę z poziomu II piaskowca ciężkowickiego. Oprócz nich wody mineralne eksploatowane są odwiertami

Rymanów Zdrój 2,4,5,6. Wody ujmowane są na samowypływach (RZ-2, RZ-5, RZ-6) i za pomocą pompy wgłębnej (RZ-4) (Uliasz, Mackoś 2003). Oprócz wód z wyżej wymienionych ujęć przy charakterystyce chemicznej uwzględniono również wodę ze źródeł Hubin, Ignacy i Żelaziste. Zakład Produkcji Wód mineralnych w Desznie, produkuje wodę butelkowaną „Celestynka” wykorzystując wodę z ujęć Hubin i RZ-6. Charakterystykę wód wszystkich wymienionych wyżej ujęć przedstawiono w tabeli 1. Wody słabo- i średniozmineralizowane są typu wodorowęglanowo-wapniowego i wodorowęglanowo-wapniowo-magnezowego. Wody wysokozmineralizowane stanowią dwa typy: wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowy i chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowy. Są to wody kwasowęglowe i szczawy, a o ich leczniczym charakterze decydują składniki swoiste, takie jak jod, brom, fluor i kwas metaborowy.

Skomplikowana budowa geologiczna objawiająca się między innymi obecnością stref dyslokacyjnych może wpływać na reżim ujęć. W okresie eksploatacji nastąpiły zmiany w charakterystyce wód. Zjawisko zmiany typu chemicznego wody dotyczy ujęcia RZ-6. Po odwierceniu otworu mineralizacja wód z poziomu I piaskowca ciężkowickiego wynosiła  $1,7 \text{ g/dm}^3$ , a woda była typu  $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$  (Chowaniec, Witek 2004). Obecnie mineralizacja wody wynosi  $3,5 \text{ (g/dm}^3\text{)}$  i jest typu  $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$  (Lewkiewicz-Małysa, Roszczynialska 2005). Mogło to nastąpić w wyniku mieszania się wód z poziomu I i II piaskowca ciężkowickiego w odwiercie RZ-6 z wodami z poziomu III piaskowca w otworze RZ-5 na skutek istnienia strefy dyslokacyjnej (Chowaniec, Witek 2004).

### 3. Metodyka badań

Lecznicze wody mineralne podlegają kontroli, w zakres której wchodzi analiza fizykochemiczne. Powtarzalność tych badań daje możliwość porównania wyników zarówno poprzez badanie zmienności poszczególnych składników, ich wzajemnych proporcji, czyli wskaźników hydrochemicznych i zależności pomiędzy składnikami czy wskaźnikami. Przedmiotem badań był chemizm wód z jedenastu ujęć na terenie Rymanowa, będących podstawą działalności Uzdrowiska oraz wykorzystywanych do produkcji butelkowanych wód mineralnych. Na podstawie analiz chemicznych wykonywanych w ciągu ostatnich dziesięciu lat policzono proporcje między jonami i porównywano ich wzajemne zależności oraz zmienność w badanym przedziale czasowym. Policzono i przedyskutowano wskaźniki hydrochemiczne, dotyczące zarówno wód nisko-, średnio-, jak i wysokomineralizowanych. Ze względu na niewielką ilość badań składu chemicznego wykonanych dla wody ze źródła Żelaziste, nie była analizowana zmienność chemizmu w przedziale czasowym. Analiza statystyczna zależności między składnikami i wskaźnikami była weryfikowana metodą graficzną (badanie rozmieszczenia punktów w układzie współrzędnych). Artykuł niniejszy jest kontynuacją badań nad zależnościami między poszczególnymi jonami i zmiennością mineralnych wód chlorkowych (Winid, Lewkiewicz-Małysa 2005). Ogólne informacje dotyczące poszczególnych wskaźników zostały zamieszczone w wymienionej pracy, w tym artykule natomiast znalazły się tylko w skróconej formie.

TABELA 1

Charakterystyka eksploatowanych ujęć wód mineralnych Rymanowa Zdroju

TABLE 1

The characteristics of mineral water intakes in Rymanów Zdrój

Nazwa Głębok. [m]	Poziom	Typ wody	Mineral.* [mg/dm <sup>3</sup> ]	CO <sub>2</sub> * [mg/dm <sup>3</sup> ]	Przeznaczenie
Żelaziste	II p.ciężkow.	0,02% HCO <sub>3</sub> -Ca	209	0	kuracja pitna
Hubin	w-wy krośnieńskie	0,05%HCO <sub>3</sub> -Ca-Mg	469	0	produkcja wody Celestynka
RZ-6 250	I p.ciężkow.	0,35% Cl-HCO <sub>3</sub> -Na, J, HBO <sub>2</sub> kwasowęglowa	3 543	250	produkcja wody Celestynka
Ignacy	II p.ciężkow.	0,41%Cl- HCO <sub>3</sub> - Na, HBO <sub>2</sub> kwasowęglowa	4 105	650	kuracja pitna
RZ-5 562	III p.ciężkow.	0,62%HCO <sub>3</sub> -Cl-Na F, J, HBO <sub>2</sub> kwasowęglowa	6 243	644	kuracja pitna kap. mineralne
RZ-4 400	I i II p.ciężkow.	0,64% Cl-HCO <sub>3</sub> -Na, Br, J, HBO <sub>2</sub> kwasowęglowa	6 447	180	kuracja pitna
Basenowe	II p.ciężkow.	0,72% Cl-HCO <sub>3</sub> -Na, Br, J,HBO <sub>2</sub> kwasowęglowa	7 234	990	kuracja pitna kap. mineralne
Tytus	II p.ciężkow.	0,80% Cl-HCO <sub>3</sub> - Na, Br, J, HBO <sub>2</sub> szczawa	7 934	1 201	kuracja pitna kap. mineralne
RZ-2 600	III i IV p.ciężkow.	0,81% HCO <sub>3</sub> -Cl-Na, J-HBO <sub>2</sub> kwasowęglowa	8 095	120	kuracja pitna
Kludia	II p.ciężkow.	0,81% Cl-HCO <sub>3</sub> -Na, Br, J, HBO <sub>2</sub> szczawa	8 123	1 332	kuracja pitna kap. mineralne
Celestyna	II p.ciężkow.	0,82% Cl-HCO <sub>3</sub> -Na, Br, J,HBO <sub>2</sub> , szczawa	8 247	1 332	kuracja pitna kap. mineralne

\* Według Lewkiewicz-Małysa, Roszczyńska 2005

#### 4. Charakterystyka wód mineralnych na podstawie wartości wskaźników hydrochemicznych

Geneza wód i procesy zachodzące na drodze przepływu decydują o jej składzie chemicznym. Poszczególne jony występują w wodzie w określonych ilościach, a ich wzajemne proporcje odzwierciedlają warunki panujące w środowisku jej występowania. Wskaźniki hydrochemiczne mogą być wynikiem jednego procesu hydrochemicznego lub wynikiem działania kilku czynników. Reakcje zachodzące na drodze przepływu w warunkach skomplikowanej budowy geologicznej nie zawsze są w pełni wyjaśnione, co wpływa na ostrożność wnioskowania, które może jedynie wskazywać na prawdopodobieństwo zachodzenia określonych procesów. Relacje między jonami wykorzystywane są przy analizie porównawczej i klasyfikacjach wód.

Wagowe proporcje między jonami dla wód mineralnych Rymanowa Zdroju: takie jak  $\frac{Ca^{2+}}{Na^+}$ ,  $\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}}$ ,  $\frac{K^{2+}}{Na^+}$ ,  $\frac{HCO_3^-}{Cl^-}$ ,  $\frac{SO_4^{2-}}{Cl^-}$ ,  $\frac{F^-}{Cl^-}$  są podobne jak spotykane w wodach związanych z piaskowcami i łupkami różnych formacji geologicznych świata (White i in. 1963).

W tabeli 2 zestawiono wartości równoważnikowych proporcji między jonami i wagowego stosunku chlorków do bromków. Wskaźniki te są najczęściej wykorzystywane przy charakterystykach wód, szczególnie zaś wód zasolonych. Dla porównania zamieszczono też wartości tych wskaźników dla wody morskiej. Na rysunku 2 przedstawiono wartości wybranych wskaźników hydrochemicznych dla omawianych ujęć z uwzględnieniem ich mineralizacji. Jak widać na wykresach, nie można stwierdzić zależności między mineralizacją a wartością poszczególnych wskaźników.

Proporcje między poszczególnymi jonami zostały wykorzystane do klasyfikacji wód przez Sulina. Klasyfikacja ta ma cechy klasyfikacji genetycznej i wykorzystywana jest przede wszystkim przy badaniu wód zasolonych. Według podziału Sulina wszystkie wody (poza ujęciem Hubin i Żelaziste) reprezentują typ wodorowęglanowo-sodowy, ponieważ

charakteryzują się wartościami wskaźników  $\frac{rNa^+}{rCl^-} > 1$  i  $\frac{r(Na^+ - Cl^-)}{rSO_4^{2-}} > 1$ . Typ ten charak-

teryzuje wody słone wypierane przez wody słodkie. Wody ujęć Hubin i Żelaziste według ostatnich danych należą do typu chlorkowo-wapniowego, ponieważ ich wartości wskaź-

ników wynoszą:  $\frac{rNa^+}{rCl^-} < 1$  i  $\frac{r(Cl^- - Na^{2+})}{rMg^{2+}} > 1$ . Według Sulina do tego typu należą silnie

zmineralizowane, reliktowe, sedymentacyjne wody pochodzące ze stref izolowanych od dopływów infiltracyjnych. Często są to wody towarzyszące złożom ropy naftowej i gazu ziemnego (Macioszczyk 1987). Wody ujęcia Żelaziste i Hubin są wodami o niskiej mineralizacji, ich przynależność do typu chlorkowo-wapniowego nie będzie zatem wyznaczała ich pochodzenia, które jest najprawdopodobniej infiltracyjne. Należy zaznaczyć, że wskaźniki hydrochemiczne, obliczone na podstawie analiz chemicznych badanego okresu, decydujące o przynależności wody do danego typu, dla wody ujęcia Hubin wskazują typ

TABELA 2

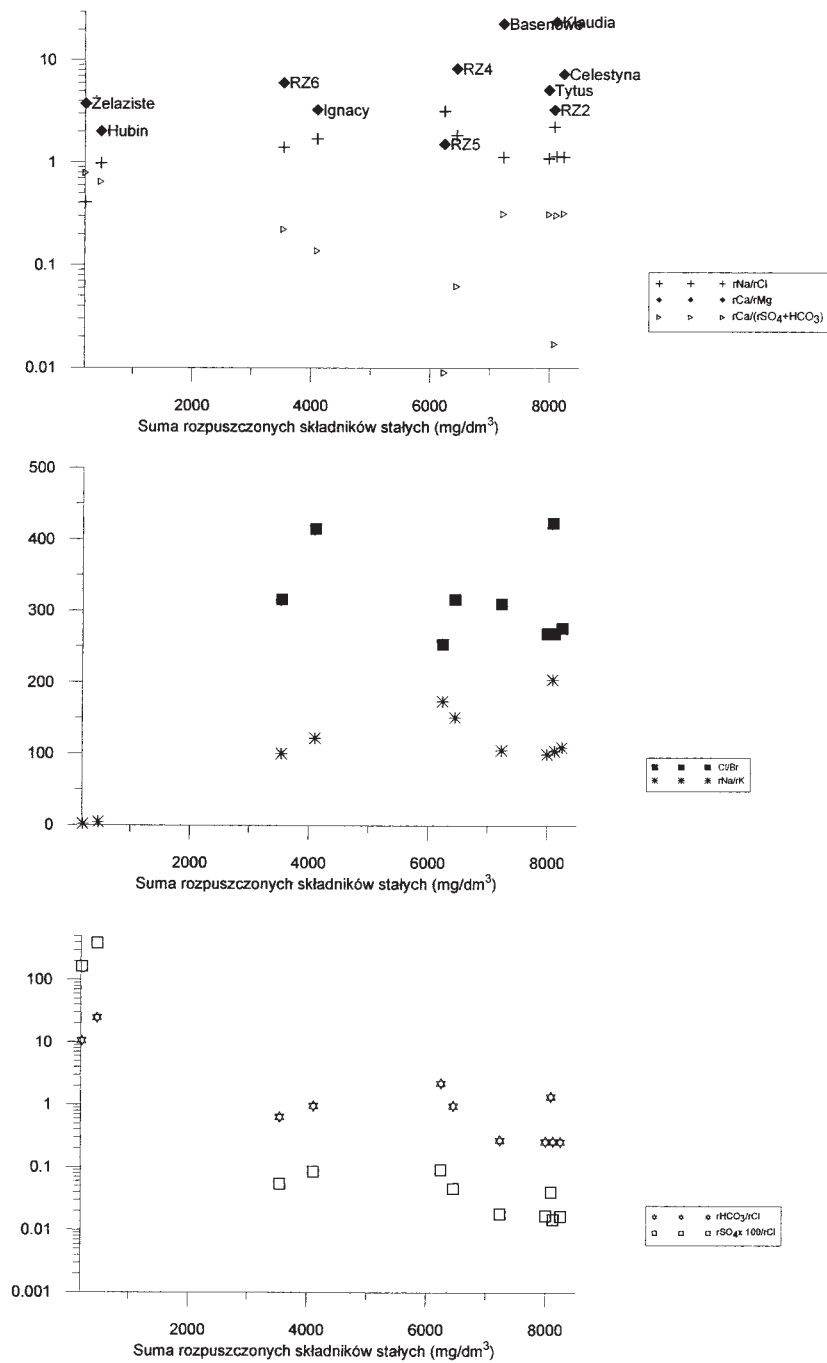
Wartości wskaźników hydrochemicznych dla wód ujęć Rymanowa Zdroju

TABLE 2

Hydrochemical indicators values in Rymanów mineral waters

Wsk. hydrochem.	w.m.*	Żelaziste	Hubin	RZ-6	Ignacy	RZ-5	RZ-4	Basenowe	Tyfus	RZ-2	Klaudia	Celestyna
$\frac{rNa^+}{rCl^-}$	0,86	0,41	0,98	1,4	1,71	3,17	1,85	1,14	1,1	2,24	1,15	1,14
$\frac{r(Na^+ - Cl^-)}{rSO_4^{2-}}$	-1,38	-0,36	-0,01	732,58	824,54	2365,65	1 858,15	766,72	585,98	3 090,05	1 027,91	831,42
$\frac{Cl^-}{Br^-}$	290,88			315,8	414,52	253,26	316,27	309,58	267,94	422,82	267,94	275,46
$\frac{rHCO_3^-}{rCl^-}$	0,007	10,5	24,51	0,64	0,98	2,22	0,96	0,27	0,26	1,35	0,26	0,26
$\frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{rCl^-}$	0,12	0,37	-0,2	-0,42	-0,72	-2,19	-0,86	-0,15	-0,11	-1,26	-0,16	-0,15
$\frac{Cl^- - (Na^+ + K^+)}{rSO_4^{2-} + HCO_3^- + NO_3^-}$	Ż 1,12	0,03	-0,01	-0,65	-0,74	-0,96	-0,9	-0,55	-0,42	-0,93	-0,63	-0,58
$\frac{Ca^{2+}}{(SO_4^{2-} + HCO_3^-)}$	0,34	0,78	0,64	0,22	0,14	0,01	0,06	0,32	0,31	0,02	0,31	0,32
$\frac{rCa^{2+}}{rMg^{2+}}$	0,19	3,73	2,01	6,01	3,27	1,52	8,27	22,77	5,1	3,26	23,71	7,31
$\frac{rNa^+}{rK^+}$	45,85	1,87	4,5	100,63	121,94	173,9	150,96	104,98	99,34	204,09	104,11	108,98
$\frac{rNa^+ + rK^+}{rCl^-}$	0,88	0,62	1,2	1,42	1,72	3,19	1,86	1,15	1,11	2,26	1,16	1,15
$\frac{rK^+}{rCl^-}$	0,018	0,217	0,217	0,013	0,014	0,018	0,012	0,011	0,011	0,011	0,011	0,01
$\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$	10,34	163,45	386,24	0,06	0,09	0,09	0,05	0,02	0,02	0,04	0,01	0,02

w.m.\* — woda morska (wg Fontes, Matray 1993)



Rys. 2. Wartość wskaźników hydrochemicznych dla wód mineralnych Rymanowa Zdroju w zależności od mineralizacji

Fig. 2. Hydrochemical indicators values versus mineralization in Rymanów waters



chlorkowo-wapniowy w latach 2005, 2003 i 2002, natomiast proporcje składników w pozostałym okresie na typ wodorowęglanowo-sodowy. Przynależność wody ujęcia Żelaziste do typu chlorkowo-wapniowego z uwagi na wartości wskaźników  $\frac{rNa^+}{rCl^-} < 1$  dla wszystkich trzech pomiarów nie budzi wątpliwości. Również dla wód pozostałych ujęć typ wody nie zmienia się w całym okresie badawczym.

Wskaźnikiem wykorzystywanym przy określaniu genezy wód jest wskaźnik wagowy  $\frac{Cl^-}{Br^-}$ . Średnia wartość wskaźnika  $\frac{Cl^-}{Br^-}$  dla wody morskiej wynosi 290. W sedymentacyjnych

wodach macierzystych dla wytrącania się halitu wartość wskaźnika  $\frac{Cl^-}{Br^-}$  wynosi 304. Dla

zwykłych wód podziemnych w warunkach polskich jest zwykle znacznie powyżej tej wielkości. Omawiany wskaźnik w wodach pochodzenia infiltracyjnego mineralizujących się na skutek rozpuszczania soli kamiennej osiąga wartości 500—3000 (Vengosh, Rosenthal

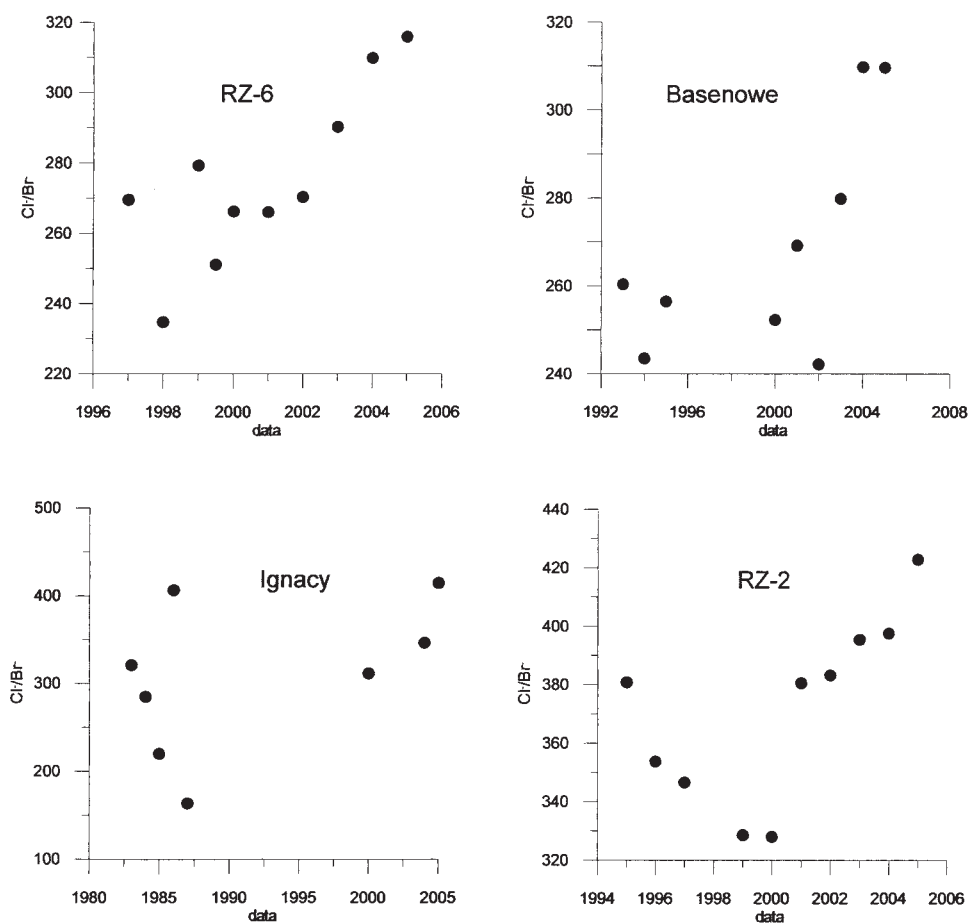
1994). Solanki o wartości wskaźnika  $\frac{Cl^-}{Br^-}$  do 400 określa się jako pierwotne, od 400 do 1000

jako wody mieszane, natomiast powyżej 1000 jako wody o wtórnym zasoleniu (Matray, Fontes 1990). Obniżenie wartości wskaźnika wód złożowych w stosunku do wody morskiej świadczy, że wody były poddane odparowaniu kompaktacji i pozyskiwały brom z diagenety sedymentacyjnych osadów organicznych (Edmunds 1996).

Wskaźnik chlorkowo-bromkowy dla wód z ujęć naturalnych (źródeł Tytus, Klaudia, Celestyna) i wody ujęcia RZ-5 wynosi poniżej wartości charakterystycznych dla wody morskiej, natomiast dla pozostałych powyżej tej wielkości. Wartości wskaźnika  $\frac{Cl^-}{Br^-}$  kwa-

lifikuja wody mineralne Tytus, Klaudia, Celestyna, RZ-5, a także RZ-6, RZ-4 i Basenowe jako solanki pierwotne, wody z ujęć Ignacy i RZ-2 jako mieszane, wody ze źródeł Hubin, i Żelaziste z uwagi na nie stwierdzoną obecność bromków nie należą do tych grup. Zmienność wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego wskazuje na to, że wody ujęć RZ-6, Basenowe, Ignacy i RZ-2 można było w poprzednich latach zakwalifikować do grypy solanek pierwotnych (rys. 3). Wartości tego wskaźnika dla wód ujęcia RZ-6 wyraźnie wzrastają w badanym okresie, dla wód ujęć Ignacy i RZ-2 obserwuje się natomiast spadek wartości wskaźnika, po którym następował wzrost.

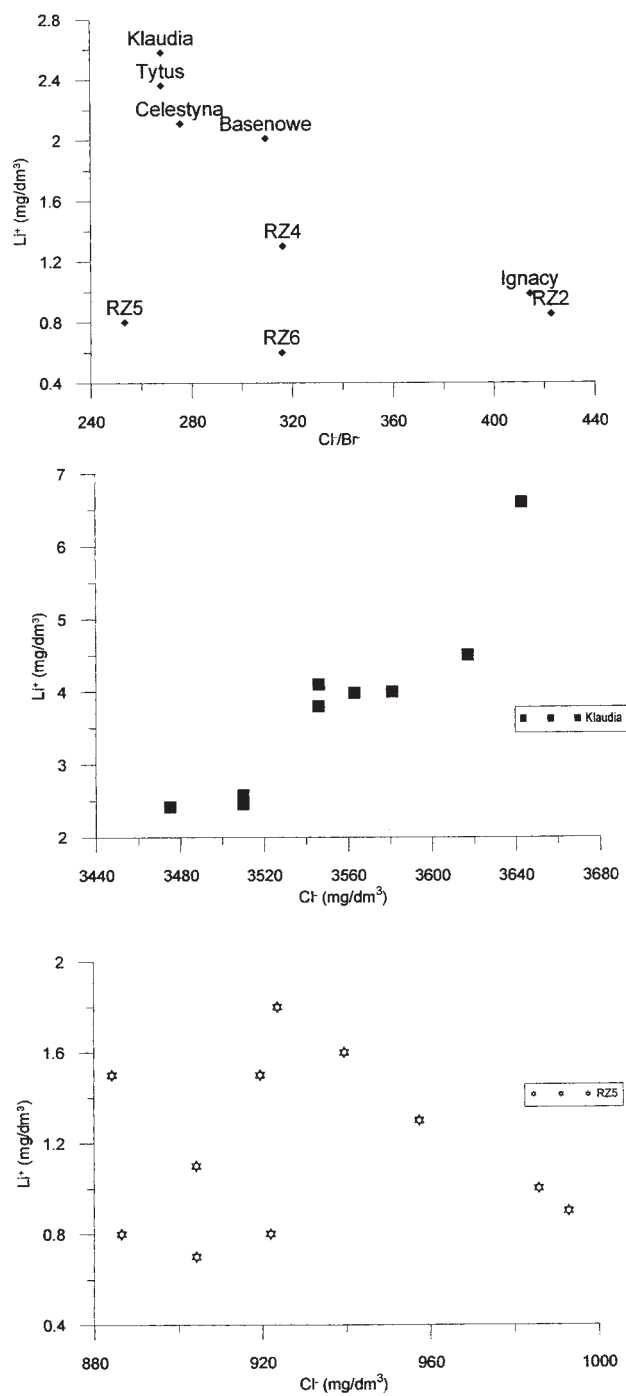
Składnikiem związanym z zasoleniem oraz stopniem kontaktu wody ze środowiskiem skalnym jest lit. W wodach mineralnych składnik ten może występować w ilości podwyższonej w stosunku do zwykłych wód podziemnych. Uwalniany w procesie wietrzenia skał wulkanicznych lub minerałów ilastych skał osadowych może być wskaźnikiem kontaktu wody ze środowiskiem skalnym (Edmunds i in. 1998) lub elementem wskazującym na powiązanie z odparowaną wodą morską (Fontes, Matray 1993) i w rezultacie w powiązaniu z innymi składnikami swoistymi być wskaźnikiem genezy zasolenia wód (Martos i in. 2002).



Rys. 3. Zmiany wartości wskaźnika  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  dla wód mineralnych Rymanowa Zdroju

Fig. 3. Changes in  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  ratio in Rymanów minerals waters

Liniowa zależności między litem a zawartością chlorków stwierdzona w utworach wodonośnych rejonów wybrzeża była tłumaczona wpływem intruzji morskich (Gimenez, Morell 1991). Zależności między zawartością litu i chlorków obserwowane na podstawie powtarzanych corocznie analiz chemicznych dla wód ujęć Tytus, Klaudia, Celestyna czy np. Basenowe (rys. 4) mogą świadczyć, że obecność tego składnika zależy od zasolenia, czyli pośrednio związana jest z bitumicznym pochodzeniem wód. Potwierdzeniem tego może być wykres zależności między zawartością litu a wskaźnikiem  $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$ . Punkty odpowiadające wodom z otworów: RZ-4, RZ-5 i RZ-6, dla których nie stwierdzono zależności między zawartością litu i chlorków znajdują się poza prostą, którą można by aproksymować odwrotną zależność między zawartością litu a wskaźnikiem chlorkowo-bromkowym (rys. 4).



Rys. 4. Zależność między zawartością litu i chlorków oraz  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  dla wód mineralnych Rymanowa Zdroju

Fig. 4. Relation between content of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  in Rymanów minerals waters

Ponieważ zawartość litu z jednej strony może być związana z obecnością bituminów, z drugiej zaś być wynikiem kontaktu wody ze skałą o określonej zawartości minerałów bogatych w ten pierwiastek, to można przypuszczać, że dla wód ujęć RZ-4, RZ-5 i RZ-6 czas kontaktu wody ze skałą jest krótszy, stąd mniejsza zawartość litu niż w wodach Tytus, Klaudia, Celestyna o podobnych wartościach wskaźnika chlorkowo-bromkowego. Może być to wynikiem dłuższej drogi krążenia do powierzchni niż podczas dopływu do otworu, ale może być także związane z budową geologiczną.

W badaniach hydrogeologicznych wykorzystywane są też wskaźniki, które świadczą o warunkach panujących w środowiskach obecności wody, np. wskazują na strefę aktywnej wymiany wody, czyli dopływ wód infiltracyjnych, czy też strefę izolowanych struktur geologicznych, gdzie zachodzą procesy diagenety.

Wartości wskaźnika  $\frac{r\text{HCO}_3^-}{r\text{Cl}^-}$  dla wód z ujęć: Żelaziste, Hubin, RZ-5 i RZ-2 wynoszą powyżej 1, co jest charakterystyczne dla wód strefy aktywnego zasilania (Rosenthal 1988). Wody pozostałych ujęć mają wartości poniżej 1, ale nie ma takich, których wartości wynosiłyby poniżej 0,2 (wartości charakterystycznych dla wód słonych i solanek). Wartość wskaźnika powyżej 6 może być wynikiem obecności  $\text{CO}_2$  na przykład wulkanicznego pochodzenia (White 1957). Wody ze źródeł: Hubin i Żelaziste, które mają takie wielkości są pozbawione  $\text{CO}_2$ . W badanym przedziale dla wód ze źródła Ignacy stwierdzono wartości nieznacznie przekraczające 1.

Wskaźniki świadczące o zastępowaniu jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  jonami  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  to:  $r\frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{Cl}^-}$  i  $r\frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^- + \text{NO}_3^-}$  (Collins 1975; Macioszczyk 1987). Wody wszystkich ujęć oprócz ujęcia Żelaziste osiągają wartości ujemne wyżej wymienionych wskaźników. Świadczy to o braku zjawiska wymiany jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  jonami  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , czyli potwierdza dopływ ze stref nieizolowanych struktur wodonośnych. Podobnie wskazuje na to dodatnia wartość wskaźnika  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{Cl}^-}$ .

Wartości wskaźnika  $r\frac{\text{Ca}^{2+}}{(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)}$ , który jest wykorzystywany przy badaniu procesów zachodzących w basenach sedymentacyjnych i głębokich strukturach geologicznych (Rosenthal 1988), dla wszystkich badanych wód wynoszą poniżej 1, co jest charakterystyczne dla wód zwykłego cyklu hydrogeologicznego. Wartości najbliższe wodzie morskiej (0,34) ma woda z ujęcia Basenowe i Celestyna (0,32). Wody te różnią się mineralizacją i stężeniem jonów chlorkowych, ale żadnej z nich nie można porównać z wodą morską. Wartości tego wskaźnika dla wód niskozmineralizowanych są większe niż dla wód wysokozmineralnych.

Zakres wartości wskaźnika  $\frac{rCa^{2+}}{rMg^{2+}}$  dla wód może wynosić od wartości 0,1 do 10 (Folk, Land 1975). Wartości wskaźnika  $\frac{rCa^{2+}}{rMg^{2+}}$  dla wszystkich badanych wód oprócz RZ-5 wynoszą powyżej 2, co jest charakterystyczne dla solanek wapniowych, ale może też być wynikiem rozpuszczania  $CaCO_3$  lub  $CaSO_4$  (Rosenthal 1988). Wartości z przedziału 1,4—2,0 (RZ-5) są charakterystyczne dla wód z utworów węglanowych lub kredowych, natomiast poniżej 1,4 dla wód w warstwach dolomitów. Wody o większym zasoleniu charakteryzują się mniejszą wartością tego wskaźnika (rys. 2), ale zależność ta nie została potwierdzona statystycznie.

Wody ze źródeł Żelaziste i Hubin różnią się od pozostałych omawianych wód wskaźnikami:  $\frac{rNa^+}{rK^+}$  i  $\frac{rK^+}{rCl^-}$ . Wskaźnik  $\frac{rNa^+}{rK^+}$  dla wód wysokomineralizowanych wynosi powyżej 100, natomiast wartości wskaźnika  $\frac{rK^+}{rCl^-}$  dla tych wód są niższe niż dla wody morskiej (0,0018). Wartości wskaźnika  $\frac{rNa^+ + rK^+}{rCl^-}$  dla wszystkich analizowanych wód wynoszą powyżej 0,2, co może świadczyć, że są to wody płytkiej cyrkulacji (Wittrup, Kyser 1990).

Wartości wskaźnika  $\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$  dla wszystkich wód z wyjątkiem wody ze źródeł Hubin i Żelaziste wynoszą poniżej 1. Niskie wartości są jedną z przesłanek obecności strefy występowania bituminów (Bojarski 1969). Natomiast wartości z przedziału 10—500 (takie wielkości mają wody niskozmineralizowane) są charakterystyczne dla płytkich wód podziemnych zasilanych wodami infiltracyjnymi (Pazdro, Kozerski 1990). Należy zaznaczyć, że dla wody ze źródła Ignacy w okresie badawczym stwierdzano trzykrotnie obecność większej (>10 mg/l) ilości siarczanów, co w rezultacie powodowało, że wartości wskaźnika siarczanowości osiągały wartości powyżej 1.

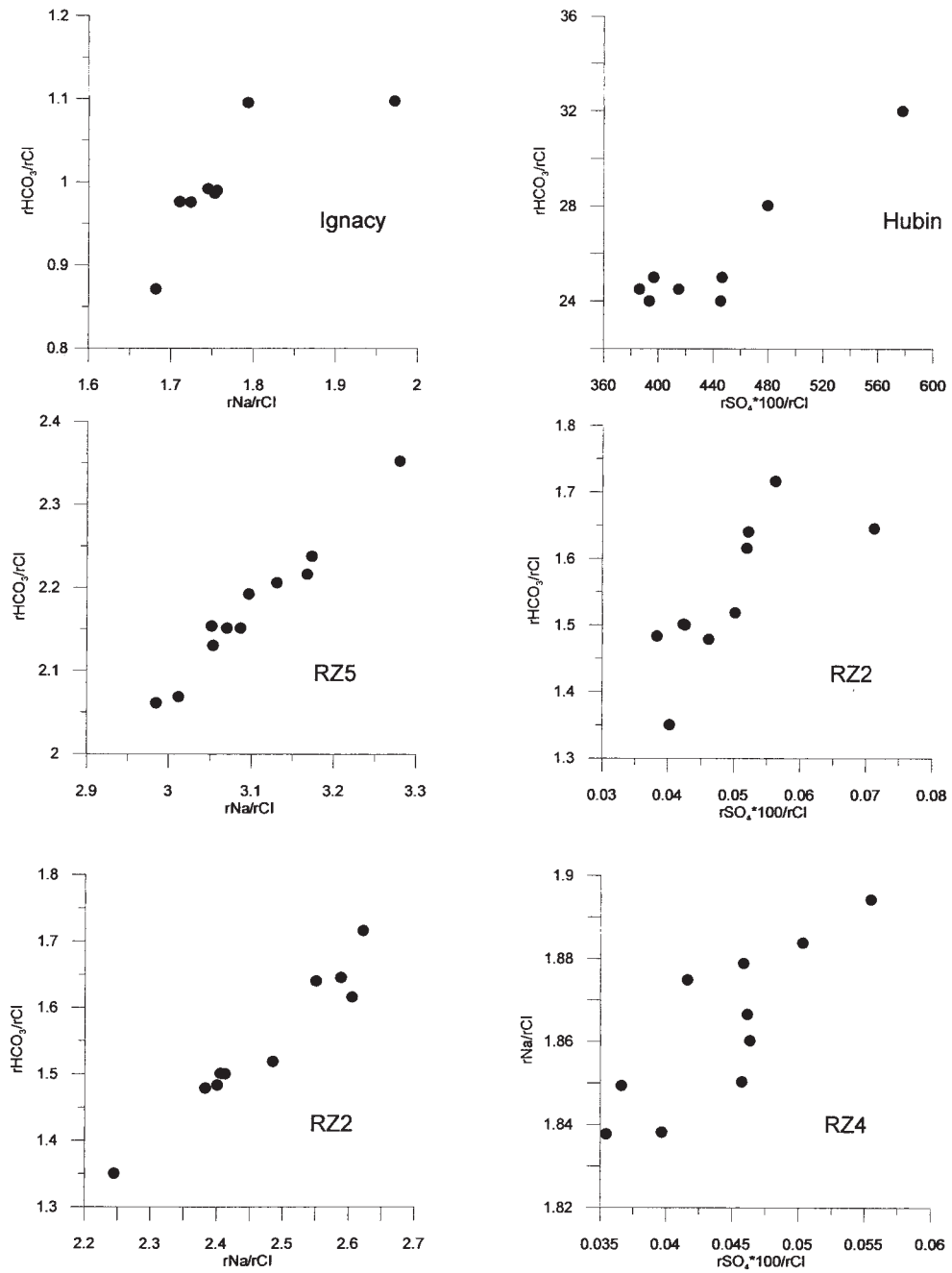
Zmiany wartości wskaźnika  $\frac{rHCO_3^-}{rCl^-}$  są wprost proporcjonalne do zmian wartości wskaźnika  $\frac{rNa^+}{rCl^-}$ , co zostało stwierdzone dla wód z ujęć: Ignacy, RZ-5, RZ-2 (rys. 5). Wprost

proporcjonalna zależność między wskaźnikami  $\frac{rHCO_3^-}{rCl^-}$  i  $\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$  obserwowana dla

ujęć Hubin i RZ-2 (rys. 5) jest dowodem dopływu z aktywnej strefy wymiany wody (Sziszkina 1972). Dla wody ujęcia RZ-4 obserwowana jest zależność między wskaźnikami:

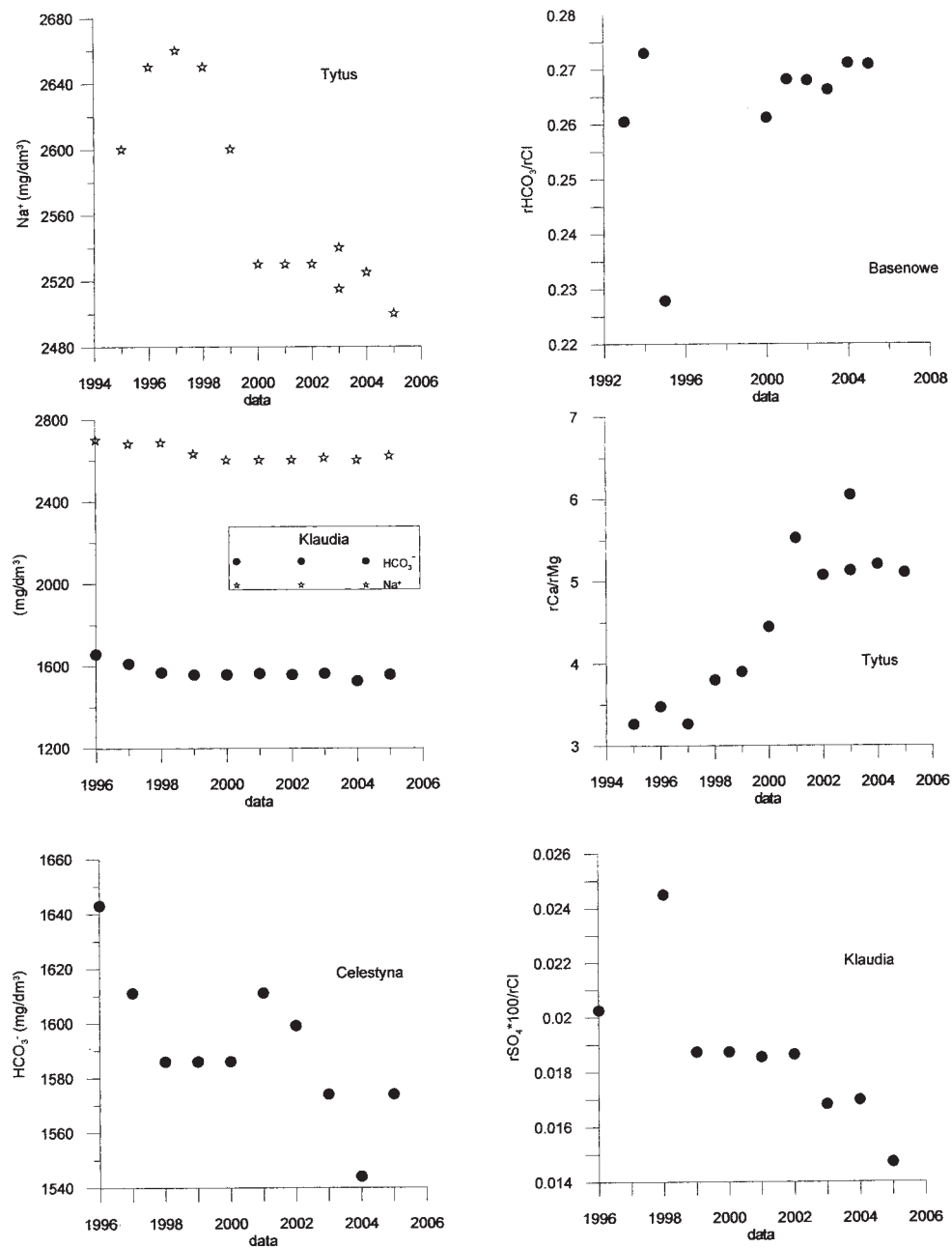
$\frac{rNa^+}{rCl^-}$  i  $\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$  (rys. 5). Zależności między wskaźnikami hydrochemicznymi są od-

zwierciedleniem korelacji między jonami, która może przykładowo wynikać z rozpuszczania określonych składników zawierających jony, dla których stwierdzono dane zależności.



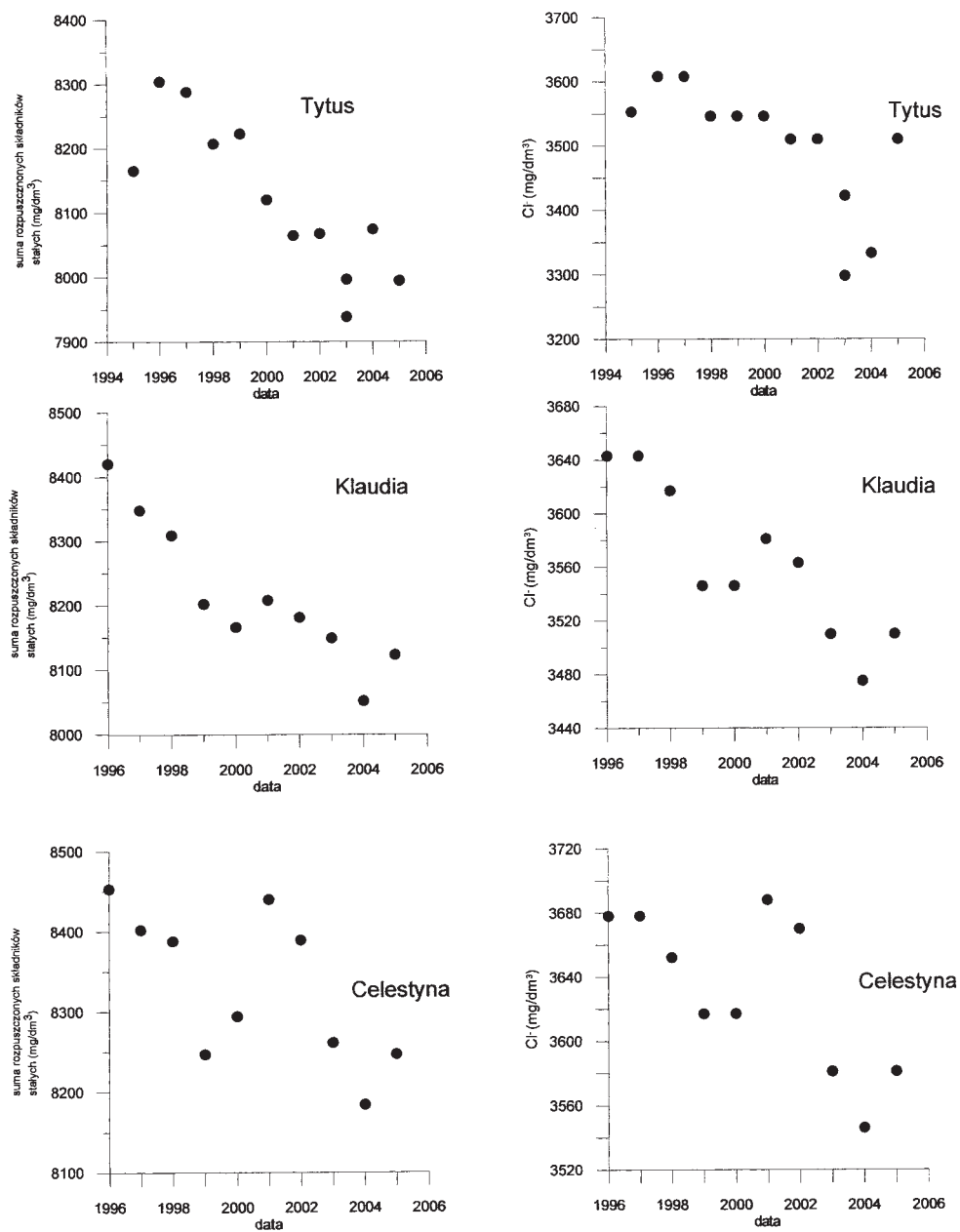
Rys. 5. Zależność między wskaźnikami hydrochemicznymi dla wód mineralnych Rymanowa Zdroju

Fig. 5. Relation between hydrochemical ratio values in Rymanów minerals waters



Rys. 6. Zmiany chemizu dla wód mineralnych Rymanowa Zdroju

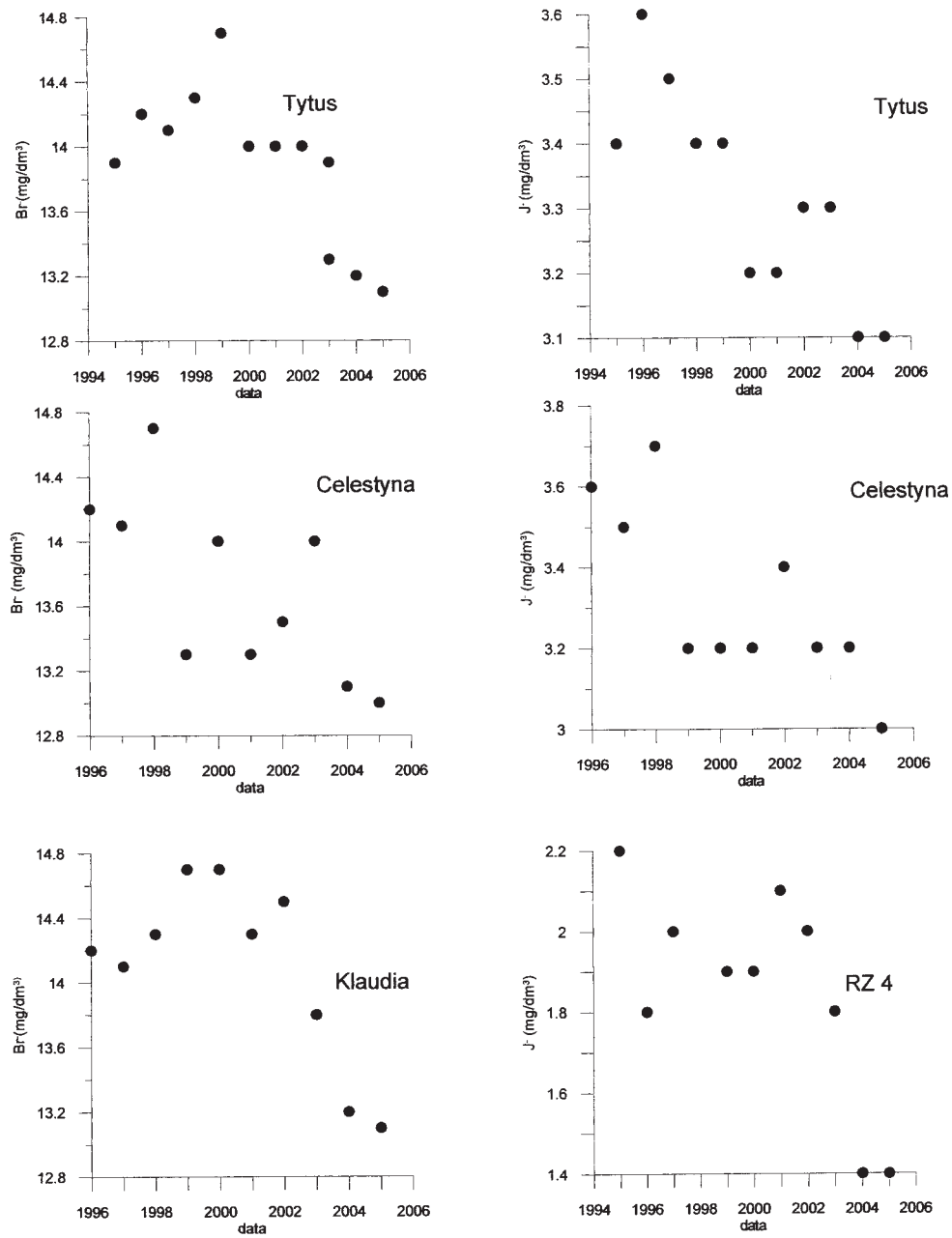
Fig. 6. Changes in chemical composition in Rymanów minerals waters



Rys. 7. Zmiany mineralizacji i zawartości  $\text{Cl}^-$  dla wód mineralnych Rymanowa Zdroju

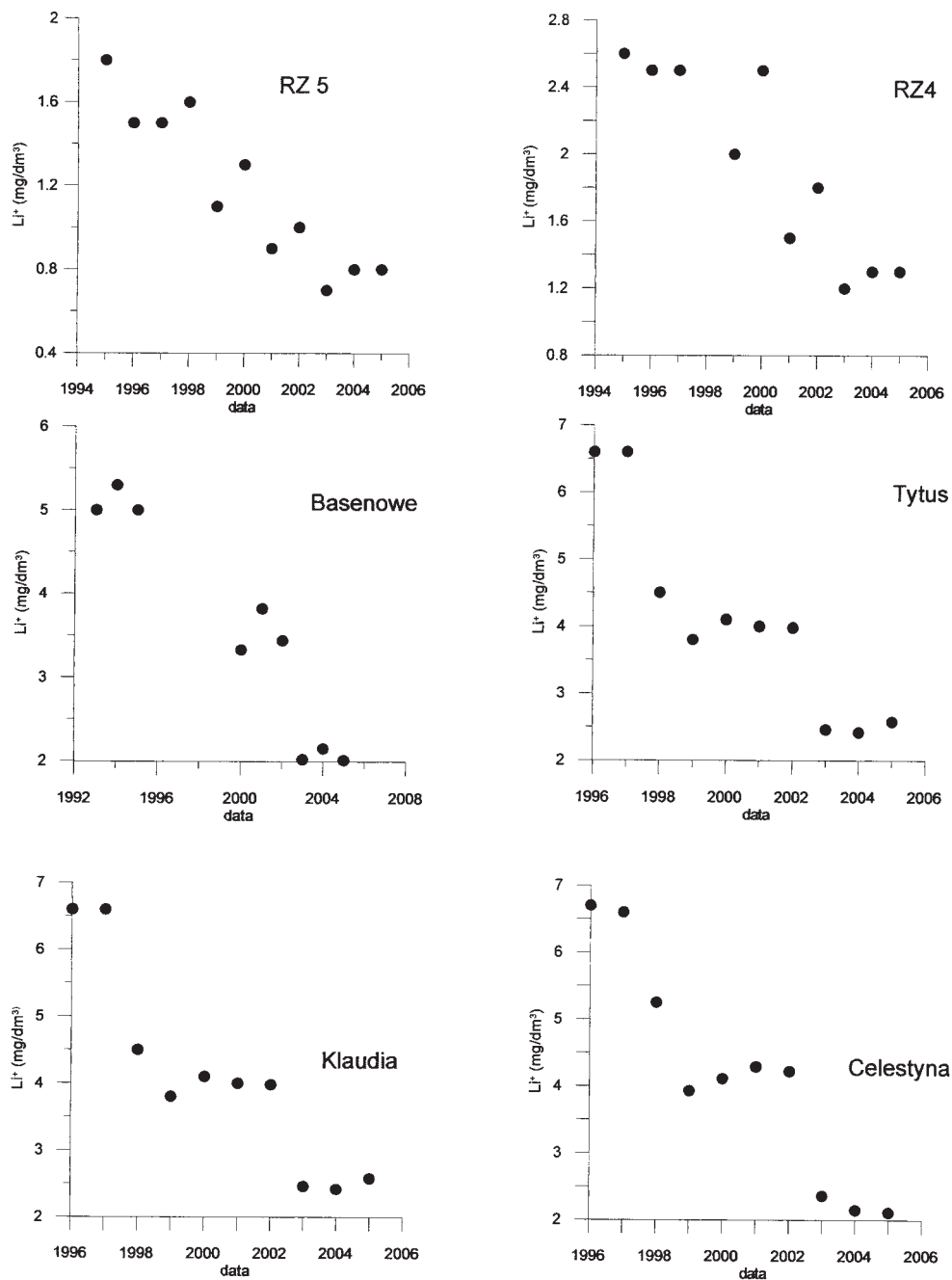
Fig. 7. Changes in mineralization and  $\text{Cl}^-$  content in Rymanów minerals waters





Rys. 8. Zmiany zawartości  $\text{Br}^-$  i  $\text{J}^-$  dla wód mineralnych Rymanowa Zdroju

Fig. 8. Changes in  $\text{Br}^-$  and  $\text{J}^-$  content in Rymanów minerals waters



Rys. 9. Zmiany zawartości  $\text{Li}^+$  dla wód mineralnych Rymanowa Zdroju

Fig. 9. Changes in  $\text{Li}^+$  content in Rymanów minerals waters

Zmiany mineralizacji wynikające ze zmniejszenia zawartości głównych jonów widoczne są dla wód ze źródeł Tytus, Klaudia i Celestyna. Dla wody z ujęcia Tytus obserwuje się wzrost wartości wskaźnika  $\frac{rCa^{2+}}{rMg^{2+}}$ , z ujęcia Klaudia spadek wartości wskaźnika  $\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$  (rys. 6).

W okresie badawczym (od połowy lat dziewięćdziesiątych) obserwuje się spadek mineralizacji dla wód ujęć Tytus, Klaudia i Celestyna. Objawia się to spadkiem sumy rozpuszczonych składników stałych, a także obniżeniem zawartości chlorków dla wszystkich trzech ujęć (rys. 7), dla wód ujęć Klaudia i Celestyna także obniżeniem zawartości wodorowęglanów (rys. 6), a dla wód ujęć Tytus i Klaudia także obniżeniem zawartości sodu (rys. 6). Na uwagę zasługują zmiany składników swoistych wód — obniżenie się zawartości bromków (ujęcia Tytus, Klaudia, Celestyna), jodków (ujęcia Tytus, Celestyna RZ-4 (rys. 8)). W wodach ujęć RZ-4, RZ-5, Basenowe, Tytus, Klaudia i Celestyna obserwuje się obniżenie zawartości litu (rys. 9).

### Podsumowanie

Wody mineralne Rymanowa Zdroju można podzielić na dwa typy: chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowy i wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowy. Niskozmineralizowane wody są typu wodorowęglanowo-wapniowego i wodorowęglanowo-wapniowo-sodowego. Mineralizacja tych ostatnich wynosi od 209 mg/dm<sup>3</sup> (Żelaziste) do 469 mg/dm<sup>3</sup> (Hubin), podczas gdy suma rozpuszczonych składników stałych wód mineralnych wynosi od 3543 mg/dm<sup>3</sup> do 8247 mg/dm<sup>3</sup>. Wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego i wskaźnika siarczanowości świadczą o związku wód mineralnych ze złożami bituminów. Z obecnością wód okalających złoża bituminów związana jest też prawdopodobnie obecność litu, choć skomplikowana budowa geologiczna warunkująca kontakt z minerałami zawierającymi lit na drodze przepływu nie wyklucza wpływu także tego czynnika na mineralizację wód. Zawartość Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> i proporcje między tymi składnikami a zawartością chlorków są takie jak dla wód zwykłego obiegu hydrologicznego. Wody niskozmineralizowane różnią się zakresami wartości wskaźników:  $\frac{rHCO_3^-}{rCl^-}$ ,  $\frac{rK^+}{rCl^-}$ ,  $\frac{rNa^+ + rK^+}{rCl^-}$ ,  $\frac{rNa^+}{rK^+}$ , a przede wszystkim wspomnianymi już wcześniej:  $\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$  i  $\frac{Cl^-}{Br^-}$ . Zmiany mineralizacji objawiające się przede wszystkim obniżeniem zawartości głównego składnika chlorków obserwowane na przestrzeni ostatnich dziesięciu lat dotyczą ujęć naturalnych wypływów wód wysokozmineralizowanych. Niekorzystne z punktu widzenia balneologicznego jest też obniżenie zawartości składników swoistych, które także obserwuje się głównie w ujęciach naturalnych wypływów wód wysokozmineralizowanych.

Praca została wykonana w ramach badań statutowych 11.11.190.01

#### LITERATURA

- Bojarski L., 1969 — Zastosowanie klasyfikacji hydrochemicznej przy poszukiwaniach naftowych. Przegląd Geologiczny nr 3.
- Chowaniec J., Wittek K., 2004 — Problemy ochrony wód leczniczych w Rymanowie Zdroju. Prace Naukowe PIG nr 60, 90—92.
- Chowaniec J., 1991 — Budowa Geologiczna Polski T.VII, Hydrogeologia. Warszawa, Wyd. Geologiczne.
- Collins A.G., 1975 — Geochemistry of Oil-field Waters. Devel. in Petroleum Sc No 1, Elsevier Sc.Publ.Comp.
- Edmunds W.M., 1996 — Bromine Geochemistry of British Groundwaters. Mineralogical Magazine vol. 60, s. 275—284.
- Edmunds W.M., Robins N.S. and Shand P., 1998 — The saline waters of Llandrindod and Builth, Central Wales. Journal of the Geological Society, London, vol. 155, pp. 627—637.
- Folk R.L., Land L.S., 1975 — Mg/Ca Ratio and Salinity: Two Controls over Crystallization of Dolomite. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin vol. 59, no 1, s. 60—68.
- Fontes J.Ch., Matray J.M., 1993 — Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France 1. Brines associates with Triassic salts. Chemical Geology, 109, s. 149—175.
- Gimenez E., Morell I., 1991 — Consideraciones sobre la utilizacion de iones minoritarios en la caracterizacion de la intrusion marina. III SIAGA Cordoba Spain, 401—412.
- Lewkiewicz-Małysa A., Roszczyńska K., 2005 — Badania chemizmu wód mineralnych z obszaru należącego do uzdrowiska Rymanów. Praca niepublik.
- Macioszczyk A., 1987 — Hydrogeochemia. Warszawa, Wyd. Geologiczne.
- Martos F., S., Pulido-Bosh A., Molina-Sanches L., Vallejos-Izquierdo A., 2002 — Identification of the origin of salinization in groundwater using minor ions (Lower Andarax, Suteast Spain) The Science of the Total Environment 297, 43—58.
- Matray J-M, Fontes J-C, 1990 — Origin of the oil-field brines in the Paris basin. Geology vol. 18, s. 501—504.
- Paczyński B., Płochniewski Z., 1996 — Wody mineralne i lecznicze Polski. Warszawa, Państwowy Instytut Geologiczny.
- Pazdro Z., Kozerski ., 1990 — Hydrogeologia ogólna. Warszawa, Wyd. Geologiczne.
- Poprawa D., 1970 — Hydrogeologia przedpola fałdów dukielskich między Osławą a Wetliną (ze szczególnym uwzględnieniem wód zmineralizowanych). Arch. OK. Państ. Inst. Geol., Kraków.
- Rosenthal E., 1988 — Hydrochemistry of Groundwater at Unique Outlets of the Bet Shean-Harod Multiple-Aquifer System, Israel. Journal of Hydrology, 97, s. 75—87.
- Sziszkin O.W., 1972 — Geochimija morskich i okeanicheskich ilowych wod. Moskwa, Izd. Nauka.
- Uliasz A., Mackoś W., 2003 — Ujęcia wód leczniczych w aspekcie budowy geologicznej antykliny Iwonicza Zdroju—Rymanowa Zdroju. Rocznik Rymanowa Zdroju t. VIII, s. 40—43.
- Vengosh A., Rosenthal E., 1994 — Saline groundwater in Israel: its bearing on the water crisis in the country. Journal of Hydrology 156, s. 389—430.
- Wdowiarz S., Zubrzycki A., Fryszak-Wołkowska A., 1988 — Szczegółowa mapa geologicznej Polski w skali 1:50 000 ark. Rymanów. Warszawa, Państwowy Instytut Geologiczny.
- Wdowiarz S., Zubrzycki A., Fryszak-Wołkowska A., 1991 — Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski w skali 1:50 000 ark. Rymanów. Warszawa, Państwowy Instytut Geologiczny.
- Wittrup M.B., Kyser T.K., 1990 — The Petrogenesis of Brines in Devonian Potash Deposits of Western Canada. Chemical Geology vol. 82, s. 103—128.
- White D.E., 1957 — Magmatic, connate and metamorphic waters. Geolog. Soc.Am. Bull, 68, s. 1659—1665.
- White D.E., Hem J.D., Warning G.A., 1963 — 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.

Winid B., Lewkiewicz-Małysa A., 2005 — Mineralne wody lecznicze Iwonicza Zdroju w świetle badań wskaźników hydrochemicznych. Gos. Sur. Min. t. 21, z. 2, s. 49—67.

BOGUMIŁA WINID, ALEKSANDRA LEWKIEWICZ-MALYSZA

MINERAL WATERS OF RYMANÓW ZDRÓJ — INTERRELATIONS AMONG CHEMICAL COMPONENTS DURING THE LAST TEN YEARS

Key words

Mineral waters, chloride waters, hydrochemical indicators, chemical composition, Rymanów Zdrój

Abstract

In the region of Rymanów Zdrój lowly-mineralized, medium-mineralized and highly-mineralized waters occur. They have been made accessible both at their natural outflows (springs) and by bore-holes. Lowly-mineralized and medium-mineralized waters are of  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  and  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$  type while highly mineralized waters are of  $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$  and  $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$  type. These are acid carbon and oxalate waters containing such specific components as iodine, bromine, fluorine, metabromine acid. On the basis of chemical analyses carried out during the last ten years for eleven water intakes, the proportion among the ions has been calculated and ions interrelations and variability during the examined period of time have been compared. Hydrochemical indicators used for saline water characterization have been presented in this article and their value has been analyzed in comparison to the sea water. The values of the chloro-bromide indicator and sulfatation indicator prove the co-existence of mineral waters and bitumin deposits. The content of:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{HCO}_3^-$  as well as the proportions between these components and the chloride content are the same as those of the regular hydrological cycle. Lowly-mineralized waters differ in the range of indicators value:  $\frac{r\text{HCO}_3^-}{r\text{Cl}^-}$ ,  $\frac{r\text{K}^+}{r\text{Cl}^-}$ ,  $\frac{r\text{Na}^+ + r\text{K}^+}{r\text{Cl}^-}$ ,  $\frac{r\text{Na}^+}{r\text{K}^+}$  and above all they differ in the already mentioned:  $\frac{r\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{r\text{Cl}^-}$  and  $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$ . Changes of mineralization manifesting mainly by the reduction in the content of the main chloride component, observed during the last ten years, refer to the natural outflows of highly-mineralized waters. From the balneological point of view the reduction in the content of the specific components, observed mainly in the intakes of highly-mineralized waters natural outflows as well, seems to be unfavourable.