

Bogumiła Winid*, Aleksandra Lewkiewicz-Małysa*

MINERALNE WODY LECZNICZE WYSOWEJ W ŚWIETLE BADAŃ WSKAŹNIKÓW HYDROCHEMICZNYCH**

1. WPROWADZENIE

Uzdrowisko Wysowa znajduje się w Beskidzie Niskim, w ujęciu geologicznym na obszarze występowania płaszczowiny magurskiej w strefie facjalnej raczańskiej (gorlickiej). Najstarsze stratygraficznie utwory to piaskowce i łupki z wkładkami margli i syderytami – warstwy inoceramowe (górna kreda-paleogen). W rejonie Wysowej przeważa drobnorytmiczny flisz (o miąższości ponad 100 m). Tworzą go cienko ławicowe piaskowce z kwarcem, muskowitem i niekiedy glaukonitem o barwie stalowo-szarej i spoiwie ilasto-marglistym oraz łupki ilaste barwy ciemnozielonej, brunatnej i czarnej na ogół wapniste. Ponad warstwami inoceramowymi zalegają osady, w których przeważają skały ilaste (łupki, mułowce) o czerwonym, pstrych i zielonym zabarwieniu z wkładkami piaskowców cienko ławicowych – łupki pstre (paleocen-eocen). Wyższe stratygraficznie ogniwo (eocen) stanowią warstwy hieroglifowe i warstwy magurskie. Warstwy hieroglifowe to cienko ławicowe piaskowce i łupki oraz mułowce margliste i łupki z syderytami. Warstwy magurskie budują piaskowce grubo ławicowe i łupki z wkładkami mułowców i margli [15]. Głównym elementem tektonicznym obszaru jest antyklina Wysowej-Blechnarki o przebiegu NW-SE. W fałdowej strukturze Wysowej występują też zaburzenia nieciągłe – uskoki podłużne i poprzeczne.

Obszar występowania wód mineralnych Wysowej należy do prowincji karpackiej, regionu Karpat zewnętrznych, subregionu dorzecze Wisłoki [9]. Występowanie wód mineralnych związane jest ze strefami dyslokacji tektonicznych warstw inoceramowych i pstrych łupków. Horyzont wód mineralnych składa się z szeregu podrzędnych poziomów wodonośnych. Wydajność poszczególnych ujęć wynosi od 0,15 do 2 m³/h. Ujęcia

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca wykonana w ramach badań statutowych

wód leczniczych mają głębokość od 14,5 do 100 m i udostępniają wody nawiercone na głębokości od 12 m do 41 m ppt, których zwierciadło ustaliło się na poziomie od 1,05 do 14,75 m ppt [12]. Są to w większości szczawy typu $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na-Ca}$ zawierające składniki swoiste: jony jodkowe I^- oraz żelaza Fe^{2+} i charakteryzujące się także większą niż zwykle wody podziemne zawartością bromków i kwasu metaborowego. Wody te określane są jako szczawy chlorkowe. Charakterystykę wód leczniczych Wysowej przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Charakterystyka eksploatowanych ujęć wód wysoko zmineralizowanych Wysowej

Nazwa Głębok. (m)	Poziom	Typ wody	Miner mg/dm^3	CO_2 mg/dm^3	Przeznaczenie
Słone 16,5	warstwy inoceramowe	0,2% szczawa $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca,Fe}$	1990	2571	kuracja pitna
W-24 40	warstwy inoceramowe	0,2% szczawa $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na, Fe}$	2021	2650	kuracja pitna, produkcja Wysowianki
Józef I 6	warstwy inoceramowe	0,2% kwasowęglowa $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na-Ca,}$	2157	550	kuracja pitna
Bronisław 25	łupki pstre	0,2% szczawa $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na,Fe}$	1924	2292	kuracja pitna
Józef II 29	warstwy inoceramowe	0,44% szczawa $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na,Fe}$	4364	2450	kuracja pitna
W-12 Władysław 40	warstwy inoceramowe	0,44% szczawa $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na-Ca}$	4406	2535	produkcja Wysowianki
W-11 Henryk 51	warstwy inoceramowe	0,53% szczawa $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$	5266	2631	kuracja pitna produkcja wody leczniczej
W-15 76	warstwy inoceramowe	0,76% szczawa $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na,I}$	7589	704	kuracja kąpielowa
W-13 Anna 36	warstwy inoceramowe	0,9% szczawa $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na,I}$	9353	2901	kuracja kąpielowa
W-14 Franciszek 50	warstwy inoceramowe	1,5% szczawa $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na,I}$	14982	2097	kuracja pitna produkcja wody leczniczej
Aleksandra 100	warstwy inoceramowe	2,48% szczawa $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na,Fe,I}$	24794	2097	kuracja pitna

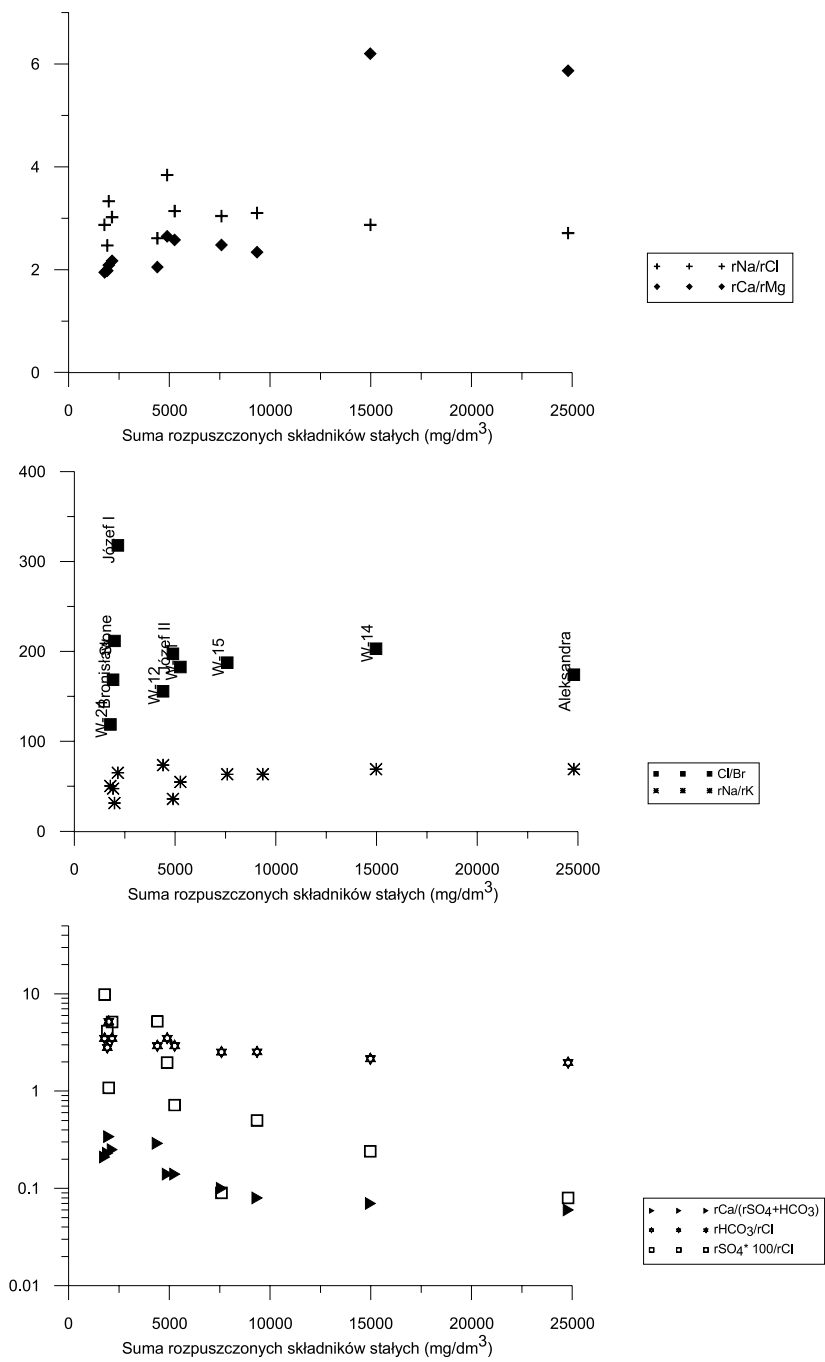
Wody mineralne Wysowej występują w półzakrytej strukturze geologicznej. Struktury półzakryte charakteryzują się rozpoznanymi strefami akumulacji i drenażu, przy jednocześnie nieznanymi strefami zasilania. Mogą występować w nich wody infiltracyjne, dehydratacyjne, metamorficzne bądź ich mieszaniny [1]. Zawartości izotopów stałych (tlenu i wodoru) występujące w szczawach chlorkowych Wysowej świadczą, że wody te są mieszaniną wód dehydratacyjnych i wód lokalnej infiltracji. Wody dehydratacyjne o wartościach $\delta^{18}\text{O}$ od ok. +5,5‰ do +6,5‰ i $\delta^2\text{H}$ ok. -30‰ do ok. -20‰ powstały w procesach regionalnej diagenety minerałów ilastych, związanej z umiarkowaną podwyższoną temperaturą i dużym ciśnieniem nadległych osadów. Ich zróżnicowane zasolenie może być pozostałością wody morskiej, zmodyfikowanej oddziaływaniem woda-skała w czasie diagenety i ultrafiltracją w czasie kompaktacji [8]. Punkty odpowiadające składom izotopowym wód mineralnych Wysowej układają się wzdłuż linii mieszania wód infiltracyjnych z dehydratacyjnymi [8, 16]. Wcześniejsze hipotezy dotyczące pochodzenia wód Wysowej mówią, że są to wody w skład, których wchodzi w różnych proporcjach wody reliktove zbiornika fliszowego, zmieszane z wodami metamorficznymi oraz wody paleoinfiltracyjne i infiltracyjne współczesne [4].

2. METODYKA BADAŃ

Celem pracy było obliczenie wartości wskaźników hydrochemicznych, przeanalizowanie ich zmienności w czasie i ewentualnych zależności między nimi. Zamierzeniem autorki było określenie, czy w przypadku wód wysoko zmineralizowanych Wysowej, uznanych jako wody dehydratacyjne o różnym stopniu rozcieńczenia wodami infiltracji współczesnej, wartości wskaźników hydrochemicznych będą umożliwiały interpretację ich pochodzenia. Na podstawie analiz chemicznych wykonywanych w ciągu ostatnich kilkunastu lat [5] policzono proporcje między jonami i porównywano ich wzajemne zależności oraz zmienność w badanym przedziale czasowym. Zależności były badane przy wykorzystaniu metod statystycznych i graficznej weryfikacji danych. Policzono współczynniki korelacji Pearsona (R) i Spearmana (R_s). Istotnie statystycznie (przy poziomie ufności $p < 0,05$) korelacje zmiany trendu czasowego były dodatkowo analizowane programem GWStat [2], który potwierdził występujące zależności czasowe. Zasadniczy przedział badawczy obejmował okres od 1989 roku, ale w analizie w przypadku wód niektórych ujęć dołączono do zbioru badawczego dane z lat siedemdziesiąt (1974, 1977) zamieszczone w pracy [4]. W przypadku gdy wprowadzenie tych dodatkowych danych potwierdziło istniejące zależności były one przedmiotem dyskusji. Aktualne wartości obliczonych wskaźników hydrochemicznych dla wód analizowanych ujęć przedstawiono w tabeli 2, a ich zależność od mineralizacji wód obliczonej jako suma rozpuszczonych składników stałych na rysunku 1.

Tabela 2
Wartości omawianych wskaźników hydrochemicznych dla wód mineralnych Wysowej

	W-24	Bronisław	Stone	Józef I	W-12	Józef II	W-11	W-15	W-13	W-14	Aleksandra
Mineralizacja	1783	1924	1990	2157	4406	4896	5266	7589	9353	14982	24794
$\frac{rNa^+}{rCl^+}$	2,87	2,47	3,33	3,02	2,61	3,84	3,14	3,04	3,10	2,87	2,71
$\frac{Cl^-}{Br^-}$	118,90	168,67	211,64	317,91	155,76	197,5	182,73	187,50	210,81	202,91	174,05
$\frac{rHCO_3^-}{rCl^-}$	3,48	2,81	5,18	3,49	2,92	3,49	2,92	2,52	2,53	2,15	1,96
$r \frac{Ca^{2+}}{(SO_4^{2-} + HCO_3^-)}$	0,21	0,23	0,34	0,25	0,29	0,14	0,14	0,10	0,08	0,07	0,06
$\frac{rCa^{2+}}{rMg^{2+}}$	1,95	1,98	2,09	2,17	2,05	2,65	2,58	2,48	2,34	6,20	5,87
$\frac{rNa^+}{rK^+}$	50,38	47,57	31,54	65,06	73,64	36,00	54,92	63,45	63,46	69,06	69,09
$\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$	9,82	4,14	1,08	5,13	5,20	1,96	0,72	0,09	0,50	0,24	0,08



Rys. 1. Wartości wskaźników hydrochemicznych dla wód mineralnych Wysowej w zależności od mineralizacji

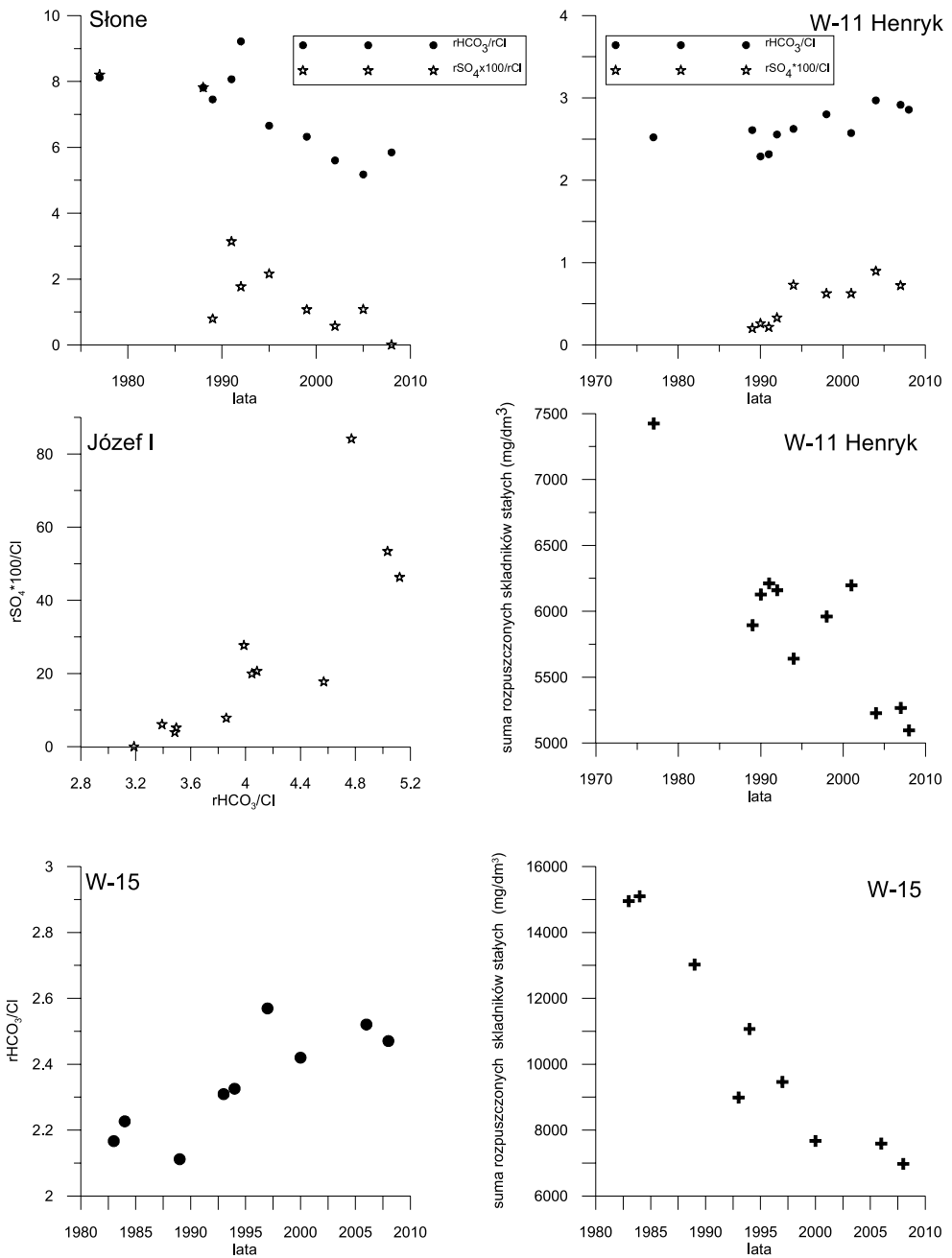
3. CHARAKTERYSTYKA WÓD MINERALNYCH NA PODSTAWIE WARTOŚCI WSKAŹNIKÓW HYDROCHEMICZNYCH

Podstawowymi wskaźnikami hydrochemicznymi, świadczącymi o warunkach krążenia i wymiany wód są wskaźniki równoważnikowe: $r \frac{\text{Na}^+}{\text{Cl}^-}$, $r \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Cl}^-}$, $r \frac{\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{\text{Cl}^-}$

i wskaźnik wagowy $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$. Wszystkie badane wody mają wartości wskaźnika $r \frac{\text{Na}^+}{\text{Cl}^-} > 1$ co w przypadku wód o niskiej mineralizacji może wskazywać na kontakt ze strefą aktywnej infiltracji, a w przypadku wód dehydratacyjnych może być efektem uwalniania sodu podczas przemiany smektytów w illity [8]. Wartości wskaźnika $r \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Cl}^-} > 1$ odzwierciedlają typ chemiczny badanych wód – są to wody wodorowęglanowo-chlorkowe. Zmiany wartości wskaźnika $r \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Cl}^-}$ mogą być miernikiem drogi przepływu od strefy zasilania. W strefach związanych z naturalnym obiegiem wody nośnikiem jonów są węglany, których koncentracja wzrasta podczas drogi przepływu wraz z procesem rozpuszczania CaCO_3 . Zawartość HCO_3^- wzrasta do momentu nasycenia CaCO_3 , ale jednocześnie wzrasta także zawartość Cl^- . W pewnym momencie koncentracja chlorków będzie dalej rosła przy stałej wartości HCO_3^- co objawi się spadkiem wartości wskaźnika [13]. Wartość tego wskaźnika dla całego zbioru badawczego jest odwrotnie proporcjonalna do mineralizacji ($R = -0,60$, $R_s = -0,89$) (rys. 1). Zmiany wartości tego wskaźnika w przypadku wód ujęcia Słone spadek ($R = -0,70$, $R_s = -0,81$) i wzrost – W-11 ($R = 0,71$, $R_s = 0,78$) i W-15 ($R = 0,82$, $R_s = 0,83$) (rys. 2) można interpretować jako większy udział wód głębokiego krążenia (Słone) lub dopływ wód infiltracyjnych (W-11, W-15). W wodach ujęć W-11 ($R = -0,88$, $R_s = -0,70$) i W15 ($R = -0,94$, $R_s = -0,93$) w okresie badawczym obniżyła się mineralizacja (rys. 2), co w powiązaniu ze zmianami wskaźnika $r \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{Cl}^-}$ może świadczyć o wysładzaniu się wód tych ujęć.

Wskaźnik $r \frac{\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{\text{Cl}^-}$, jako parametr oceny warunków utleniająco-redukcyjnych może być również miernikiem stopnia przeobrażenia wód. Izolowane wody podziemne, przeważnie głębokie mają wartości omawianego wskaźnika < 1 . Dla wody morskiej wskaźnik wynosi 10,3, a wartości z przedziału 10–500 są charakterystyczne dla płytkich wód podziemnych ze strefy aktywnej wymiany z wodami infiltracyjnymi [11]. Wartości wskaźnika $r \frac{\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{\text{Cl}^-}$ dla wszystkich wód omawianych ujęć wynoszą poniżej 10 a dla ujęć: W-11, W-15, W-13, W-14 i ujęcia Aleksandra poniżej 1 (tab. 2, rys. 1). Dla wód ujęcia Słone obserwuje się spadek wartości tego wskaźnika ($R = -0,85$, $R_s = -0,76$) (rys. 2).

Wskaźnikiem wykorzystywanym przy określaniu genezy wód jest wskaźnik wagowy $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$. Solanki o wartości wskaźnika $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$ do 400 określa się jako pierwotne, od 400 do 1000 jako wody mieszane, natomiast powyżej 1000 jako wody o wtórnym zasoleniu [7].



Rys. 2. Zmiany mineralizacji i wartości wskaźników hydromechanicznych oraz ich zależności dla wód mineralnych Wysowej

Wody wszystkich badanych ujęć mają wartości wskaźnika chlorkowo-bromkowego poniżej 400, charakteryzujące solanki pierwotne. Obniżenie wartości wskaźnika wód złożowych w stosunku do wody morskiej świadczy, że wody były poddane odparowaniu, kompaktacji i pozyskiwały brom z diagenetyzacji osadów organicznych [3]. Może więc być to potwierdzeniem diagenetycznego pochodzenia wód. Wartość wskaźnika $\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-}$ nie zależy od mineralizacji (rys. 1).

Wartości wskaźnika $r \frac{\text{Ca}^{2+}}{(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)}$ dla wszystkich badanych wód wynoszą poni-

żej 1, co jest charakterystyczne dla wód zwykłego cyklu hydrogeologicznego. Wartości tego wskaźnika są odwrotnie proporcjonalne do mineralizacji (rys. 1). Obliczenia statystyczne potwierdziły tę zależność ($R = -0,71$, $R_s = -0,93$ przy $p < 0,050$).

Wskaźnikiem, którego wartość zmienia się w wyniku procesów dolomityzacji jest wskaźnik $r \frac{\text{Ca}^{2+}}{\text{Mg}^{2+}}$. Badane wody mają wartości ok. 2 (W-24, Bronisław) i ponad 2 (wszystkie pozostałe). Wartości te są charakterystyczne dla solanek wapniowych, ale mogą być też wynikiem rozpuszczania CaCO_3 lub CaSO_4 . Rozpuszczanie CaSO_4 z uwagi na niewielką w stosunku do pozostałych jonów zawartość siarczanów jest mało prawdopodobne. Wody o mineralizacji powyżej 10 g mają wyższe wartości tego wskaźnika niż pozostałe (rys. 1).

Wartości wskaźnika $r \frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+}$ dla wszystkich omawianych wód z wyjątkiem ujęć Słone i Józef II mieszczą się w zakresie 50–70, charakteryzującym strefy o utrudnionym dopływie wód infiltracyjnych (rys. 1) [13].

Wprost proporcjonalna zależność między wskaźnikami $\frac{r\text{HCO}_3^-}{r\text{Cl}^-}$ i $\frac{r\text{SO}_4^{2-} \cdot 100}{r\text{Cl}^-}$ obserwowana dla ujęć Słone ($R_s = 0,67$), W-11 ($R = 0,81$, $R_s = 0,77$), Józef I ($R = 0,82$, $R_s = 0,89$) (rys. 2) może być potwierdzeniem dopływu z aktywnej strefy wymiany wody [14]. Dla ujęcia W-11 jednocześnie obserwowane jest zjawisko obniżenia mineralizacji (rys. 2). Może to świadczyć o zjawisku wysładzania się wód w przypadku tego ujęcia.

Wartości wskaźników hydrochemicznych wód mineralnych Wysowej porównano z wartościami wskaźników wysokozmineralizowanych wód wodorowęglanowo-chlorkowych antykliny iwonickiej [6]. Były to wody ujęć: Karol 2, Klimkówka 27, RZ-2 i RZ-5. Należy stwierdzić, że generalnie zakresy wartości dyskutowanych wskaźników hydrochemicznych pokrywają się. Jedynie wartości wskaźnika $r \frac{\text{Na}^+}{\text{K}^+}$ są dla wód mineralnych Wysowej niższe niż dla wód antykliny iwonickiej. Może być to wynikiem wzbogacenia wód w potas, który jest składnikiem muskowitu, występującego w piaskowcach warstw inoceramowych. Podobieństwo zakresów wód mineralnych Wysowej i wód mineralnych antykliny iwonickiej wskazuje, że wody obu obszarów mają składową dehydratacyjną, ale również składową infiltracyjną. Dla wód mineralnych 11 ujęć Wysowej procentowy udział zwykłych wód infiltracyjnych określony na podstawie obecności izotopów trwałych tlenu i wodoru wyniósł 0–97% [11]. Woda ujęcia Aleksandra jest uważana za typowy przykład wody

dehydratacyjnej bez dodatku składowej infiltracyjnej [10]. Dla wody tego ujęcia nie stwierdzono korelacji czasowych dotyczących zmian mineralizacji i wartości omawianych wskaźników hydrochemicznych. Na podstawie wartości wskaźników nie można w sposób jednoznaczny potwierdzić genezę wód mineralnych Wysowej.

4. PODSUMOWANIE

Wskaźniki hydrochemiczne wód mineralnych Wysowej wskazują, że wody te wykazują cechy charakterystyczne dla wód pozostających w kontakcie z wodami infiltracyjnymi, ale również dla wód dehydratacyjnych.

Wartości wskaźników $\frac{Cl^-}{Br^-}$ i $\frac{rSO_4^{2-} \cdot 100}{rCl^-}$ mogą świadczyć o wpływie procesu diagenety w formowaniu składu chemicznego tych wód.

Zmiany wartości niektórych wskaźników hydrochemicznych i ich wzajemne zależności mogą być wynikiem dopływu wód infiltracyjnych. Przy jednoczesnym spadku mineralizacji może być to interpretowane jako proces wysładzania się wód.

Zależności między poszczególnymi wskaźnikami są wynikiem procesów kształtujących chemizm tych wód. Z uwagi na niejednorodny charakter tych zależności (nieregularne wahania, zależności wprost i odwrotnie proporcjonalne) mogą być one potwierdzeniem skomplikowanej budowy geologicznej rejonu badań wpływającej na warunki krążenia wód.

LITERATURA

- [1] Ciężkowski W. (red.): *Współdziałanie wód zwykłych i leczniczych – zasady dokumentowania, ochrony i gospodarki*. Wyd. Politechnik Wrocławskiej, Wrocław 2007
- [2] Grath J., Scheidleder A., Uhli S., Weber K., Kralik M., Keimel T., Gruber S.: *The EU Water Framework Directive: Statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends, and aggregation of monitoring results: Final Report*. Austrian Federal Ministry of Agriculture and Forestry, Environment and Water Management 2001 (Ref: 41.046/01-IV1/00 and GZ16 2500/2-I/6/00) European Commission (Grant Agreement Ref.: Subv 99/130794) In Kind Contribution by Project Partners: www.wfdg.net
- [3] Edmunds W.M.: *Bromine Geochemistry of British Groundwaters*. Mineralogical Magazine, vol. 60, 1996, 275–284
- [4] Leśniak P.M.: *The origin of the chloride Walters AT Wysowa. West Carpathians-chemical and isotopic evidence*. Acta Geologica Polonica 30(4), 1980, 519–550
- [5] Lewkiewicz-Małysa A., Roszczyńska K.: *Badania chemizmu wód mineralnych z obszaru należącego do uzdrowiska Wysowa*. 2007 (praca niepublikowana)

- [6] Lewkiewicz-Małysa A., Winid B.: *Zależności między składnikami chemicznymi w wodach mineralnych antykliny iwonickiej*. *Wiertnictwo Nafta Gaz* (kwartalnik AGH), t. 26, z. 1–2, 2009, 221–229
- [7] Matray J.M., Fontes J.C.: *Origin of the oil-field brines in the Paris basin*. *Geology*, vol. 18, 1990, 501–504
- [8] Oszczytko N., Zuber A.: *Geological and isotopic evidence of diagenetic Walters in the Polish Flysh Carpathians*. *Geologica Carpathica*, 53(4), 2002, 257–268
- [9] Paczyński B. (red.): *Ocena zasobów dyspozycyjnych wód leczniczych i potencjalnie leczniczych*. *PIG*, Warszawa 2002
- [10] Paczyński B., Płochniewski Z.: *Hydrogeologia regionalna Polski. t. II. Wody mineralne lecznicze i termalne oraz kopalniane*. *PIG*, Warszawa 2007
- [11] Pazdro Z., Kozerski: *Hydrogeologia ogólna*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1990
- [12] Porwisz B., Mądry J., Operacz T.: *Mapa Hydrogeologiczna Polski w skali 1:50000 Arkusz Tylicz*. *PIG*, Warszawa 1997, 27
- [13] 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
- [14] Sziszkina O.W.: *Geochemija morskich i okeamiczeskich ilowych wod*. *Izd. Nauka*, Moskwa 1972
- [15] Węclawik S., Wójcik A.: *Objaśnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski 1:50000 Arkusz Tylicz*. *PIG*, Warszawa 1993, 52
- [16] Zuber A. (red.): *Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych*. *Wyd. Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław 2007, 402