

Wpływ eksploatacji ujęcia Antoni w Muszynie na skład chemiczny ujmowanych wód mineralnych (lecniczych) w latach 2004–2011, Beskid Sądecki

Tomasz Kotowski¹, Stefan Satora¹

The influence of exploitation of the Antoni intake on the chemical composition of mineral (therapeutic) waters in the period 2004–2011, Beskid Sądecki. Prz. Geol., 63: 846–851.

Abstract. Analysis of the influence of mineral water exploitation on the variability of the selected components of mineral water is presented in this study. Results of simplified chemical analysis (4 parameters, $n = 390$, conducted in period 2004–2011) and full chemical analysis (21 parameters, $n = 8$, conducted in period 2004–2010) were analyzed. There is medium correlation ($R = 0,47$) between the exploitation of mineral water and concentration of HCO_3^- ions. Concentration of HCO_3^- ions is slight decreasing in response to decrease of the mineral water exploitation. Taking into account relatively stable CO_2 flow from mantle this indicates the possibility of groundwater percolation from shallow aquifers. The concentration of HCO_3^- ions in shallow aquifers is significantly lower than concentration of HCO_3^- ions in deep aquifers. Influence of the mineral water exploitation on the level of the water table is negligible ($R = 0,06$). It is likely to indicate that occurrence additional factors, e.g., high pressure of gas (CO_2) in aquifers or the degassing process of mineral water.

Keywords: mineral waters, chemical composition, Antoni intake, Muszyna

Celem pracy jest analiza wpływu eksploatacji wód mineralnych ujęcia Antoni na zmienność składu chemicznego wybranych składników w tych wodach w latach 2004–2011, po zakończeniu okresu próbnej eksploatacji w 2004 r. związanej z rekonstrukcją ujęcia. Ujęcie to znajduje się w obrębie obszaru górniczego Muszyna II w Muszynie. Zgodnie z Ustawą z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnicze woda mineralna z ujęcia Antoni jest zaliczona do wód leczniczych z uwagi na wysoką zawartość niezwiązanego CO_2 . Poza ujęciem Antoni w obrębie tego obszaru znajdują się także inne studnie ujmujące wody mineralne i/lub lecznicze (P-3 i P-2) oraz studnie ujmujące wody o mniejszej mineralizacji (Łukasz i P-1).

Odwiert Antoni wykonano w latach 1928–1929 metodą udarową do głębokości 104 m. Odwiert powstał z inicjatywy władz gminy, jako pierwszy odwiert ujmujący wodę mineralną (lecniczą) i dzięki temu od 1930 r. Muszyna ma status uzdrowiska. Badania składu chemicznego wód mineralnych i leczniczych w rejonie Muszyny na większą skalę rozpoczęto dopiero po drugiej wojnie światowej. Podczas wykonanej rekonstrukcji w latach 1956–1957 odwiert ten pogłębiono do 120 m. Kolejną modernizację wykonano w 2001 r. Testy i próbna eksploatacja ujęcia trwały z różnym natężeniem do 13 lutego 2004 r.

Średnia wielkość obecnej eksploatacji wody mineralnej z ujęcia Antoni to ok. $0,66 \text{ m}^3/\text{h}$. Zasoby eksploatacyjne wynoszą $0,85 \text{ m}^3/\text{h}$. Obecnie z tego ujęcia woda zgazowana jest pobierana za pomocą pompy głębinowej z głębokości 109 m (filtr 118,0–108,9 m) i transportowana rurociągiem podziemnym do zakładu produkcyjnego, położonego na przeciwnym, prawym brzegu Popradu. Ujęcie Antoni dostarcza także wodę do czynnej w sezonie ogólnodostępnej pijalni wód. Schemat uzbrojenia technicznego omawianego ujęcia przedstawiono na rycinie 1.

ZARYS BUDOWY GEOLOGICZNEJ I WARUNKÓW HYDROGEOLOGICZNYCH

Podłoże rejonu Muszyny jest zbudowane z utworów fliszowych płaszczowiny magurskiej. Osady fliszowe występujące na obszarze badań należą w całości do krynickiej strefy facjalnej. Wyróżniono tu osady paleocenu – łupki pstrze oraz eocenu – warstwy z Zarzeczca, piaskowce krynickie, piaskowce z Piwnicznej, łupki z Hanuszowa i piaskowce magurskie (popradzkie). Osady czwartorzędowe są reprezentowane głównie przez osady tarasów erozyjno-akumulacyjnych (plejstocen), deluwia (plejstocen–holocen) oraz osady tarasów zalewowych i nadzalewowych (holocen). W rejonie ujęcia Antoni przypuszczalnie występuje struktura antyklinalna ograniczona warstwami fliszowymi o większej zawartości łupków, które są potencjalnymi ekranami słabo przepuszczalnymi dla przepływu wód podziemnych.

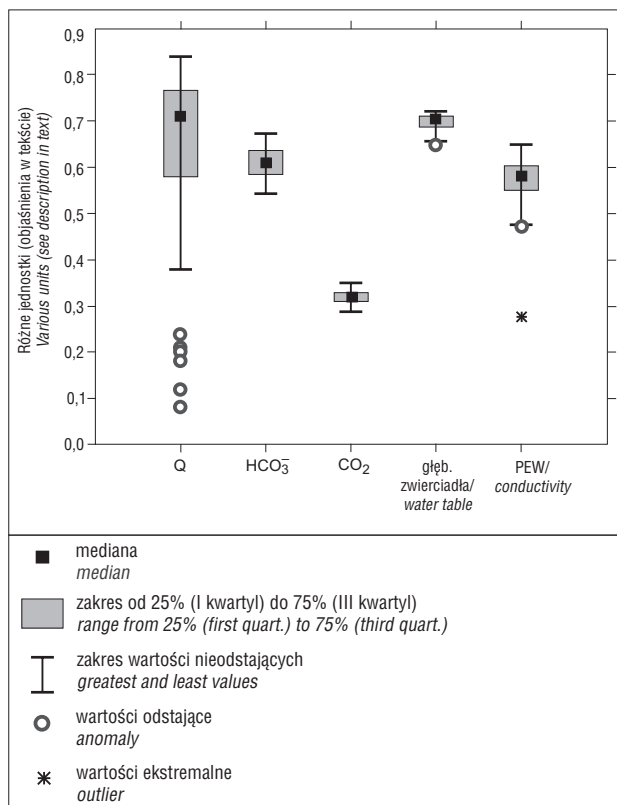
Wody podziemne występują na obszarze badań zarówno w obrębie osadów fliszowych, jak i czwartorzędowych. Pomiędzy poziomami wodonośnymi w obrębie tych utworów istnieje kontakt hydrauliczny. Lokalnie wykształcenie litologiczne utworów fliszowych (naprzemianległe piaskowce i łupki) oraz urozmaicona tektonika mogą prowadzić do utrudnienia lub przerwania kontaktów hydraulicznych między poszczególnymi zespołami warstw.

W osadach fliszowych występują przede wszystkim wody szczelinowe, głównie w ławicach piaskowców. Według Haładusa i in. (2004) przestrzenie porowe, jako drogi krążenia wód, nie odgrywają w tym przypadku znaczącej roli ze względu na ich małe rozmiary i częściowe wypełnienie spoiwem. Wodonośność utworów fliszu w strefie aktywnej wymiany zależy w głównej mierze od szczelinowości, a także od liczby i miąższości ławic piaskowców. Na podstawie wyników wierceń i materiałów archiwalnych

¹Katedra Inżynierii Sanitarnej i Gospodarki Wodnej, Wydział Inżynierii Środowiska i Geodezji, Uniwersytet Rolniczy, al. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków; kotowski.tomasz@gmail.com, rmsatora@cyf-kr.edu.pl.

Tab. 1. Charakterystyka wody leczniczej ujęcia Antoni
Table 1. The chemical description of therapeutic waters from Antoni intake

Okres wykonywania analiz <i>Sampling time</i>	Zakres zmienności mineralizacji <i>Variability of TDS</i> [mg·dm ⁻³]	Średni skład chemiczny <i>The average chemical composition</i> [% mval]	Zakres zmienności zawartość składników swoistych <i>The variability of specific chemical components</i> [mg·dm ⁻³]	
			stałe <i>solid and soluted</i>	gazowe <i>gaseous</i>
1963–2010	7349–9012	$\frac{\text{HCO}_3^{99,6} \text{ SO}_4^{0,2} \text{ Cl}^{0,2}}{\text{Mg}^{71,4} \text{ Ca}^{14,9} \text{ Na}^{12,3}}$	Fe: 6,5–56,0	CO ₂ : 1233–3498



Ryc. 2. Charakterystyka statystyczna zbioru analiz skróconych (n = 390)
Fig. 2. The statistical characterization of simplified data set (n = 390)

Q podano w m³/h, głębokość zwierciadła w m·10⁻², zawartość HCO₃⁻ w mg/dm³·10⁻⁴, zawartość CO₂ w mg/dm³·10⁻⁴ oraz PEW w mS/cm·10⁻¹.

Największa zmienność i występowanie wartości odstających i/lub ekstremalnych charakteryzuje wielkość wydajności (Q) i częściowo także PEW, natomiast pozostałe parametry cechuje znacznie mniejsze zróżnicowanie.

Zmienność wartości parametrów wód w okresie 2004–2011 (określonych z częstotliwością kwartalną) dla zbioru analiz skróconych przedstawiono na rycinie 3. Oszacowanie dużego zróżnicowania wartości wydajności ujęcia (Q). Wyraźne wahania występują przede wszystkim w krótkich okresach, rzędu kilku, kilkunastu dni, ale obejmują również okresy dłuższe, rzędu kilku miesięcy. Zauważalne jest także występowanie istotnego spadku wydajności ujęcia Antoni w drugiej połowie 2007 r. i następnie stopniowe zwiększanie się wydajności w kolejnych latach.

Innym ważnym parametrem, który wyróżnia się wysoką zmiennością, jest położenie zwierciadła wody, odzwierciedlające wielkość depresji wywołanej eksploatacją i jest pochodną zmienności warunków zasilania systemu wodonośnego. W tym przypadku także dominują wahania krótkookresowe o niewielkiej zmienności przeplatane występowaniem znacznego zróżnicowania położenia zwierciadła wody o chaotycznym charakterze.

Kolejnym analizowanym parametrem jest stężenie jonów HCO₃⁻, które poza kilkoma epizodami w latach 2004–2005, cechuje się stabilnym i niewielkim zróżnicowaniem krótkookresowym. Widoczne jest tu również wyraźne, ciągłe obniżanie się stężenia HCO₃⁻ od połowy 2006 r. do ok. początku 2010 r., kiedy to zaczyna się ich wzrost. Dla wykresu zmienności stężenia jonów HCO₃⁻ możliwe jest dopasowanie wielomianowej funkcji trendu (trzeciego stopnia) z relatywnie wysokim współczynnikiem determinacji R² = 0,81.

Następnym parametrem przedstawionym na rycinie 3 jest zawartość CO₂, która także charakteryzuje się relatywnie stabilnymi wartościami i niewielkim zróżnicowaniem krótkookresowym. W przypadku CO₂ jest widoczne niewielkie podwyższanie się jego zawartości od ok. 2008 r. do ok. końca 2010 r., kiedy to najprawdopodobniej rozpoczęła się jego spadek w badanych wodach.

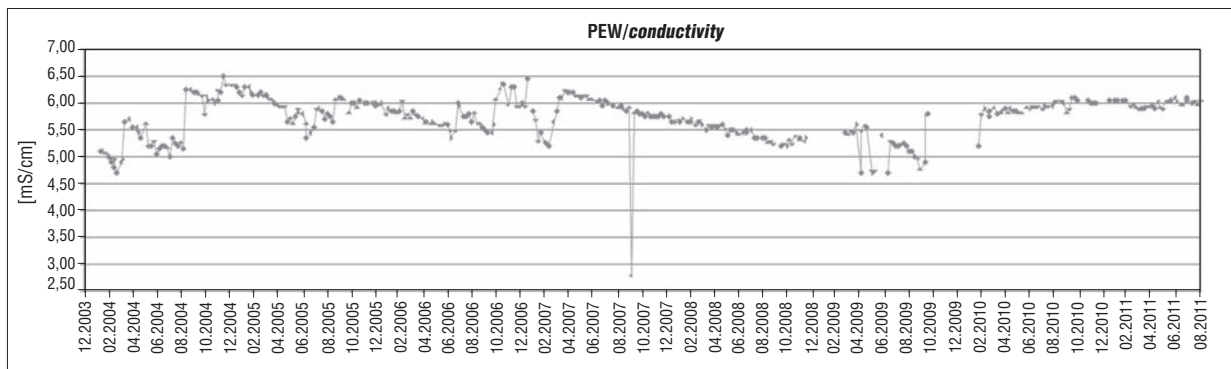
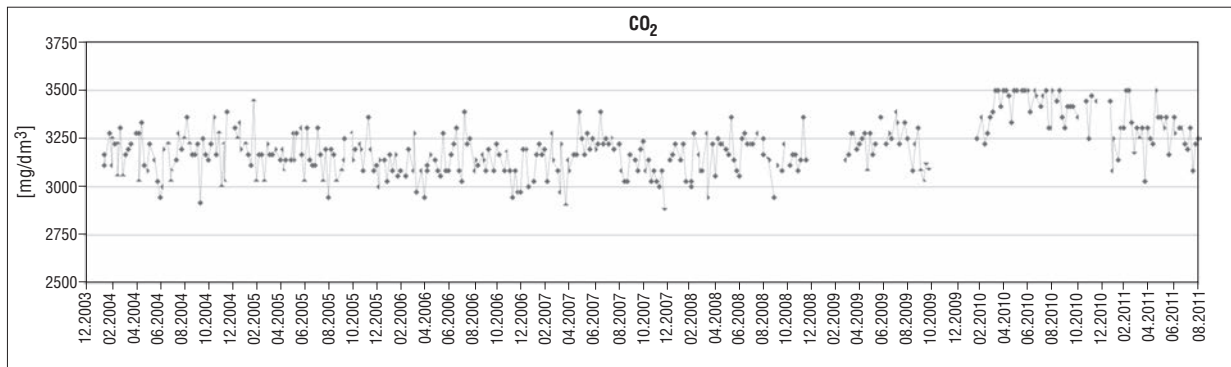
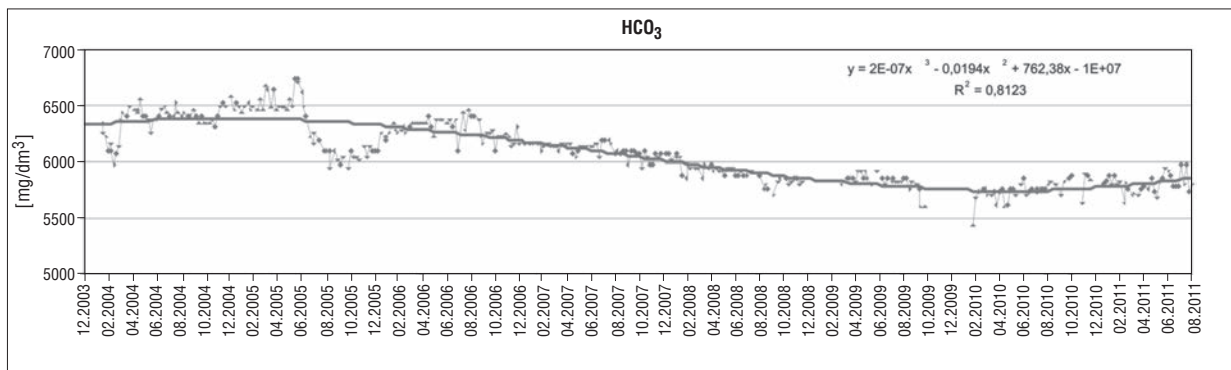
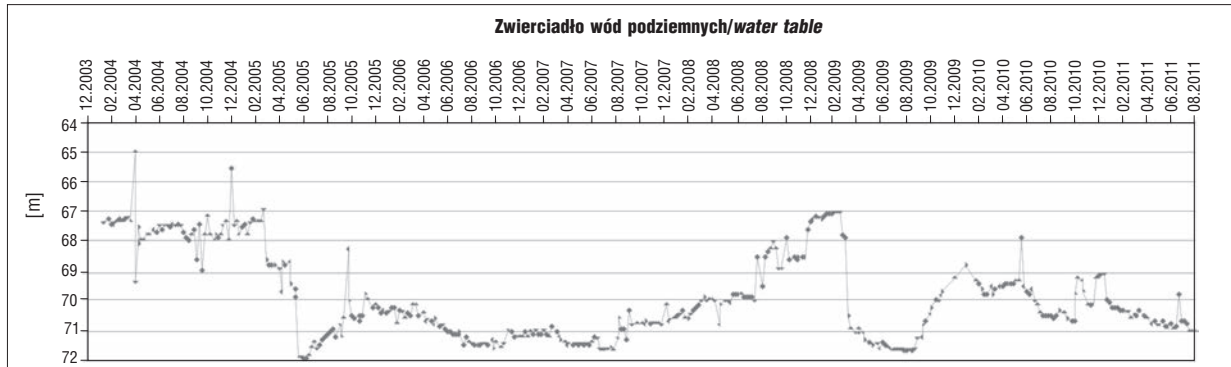
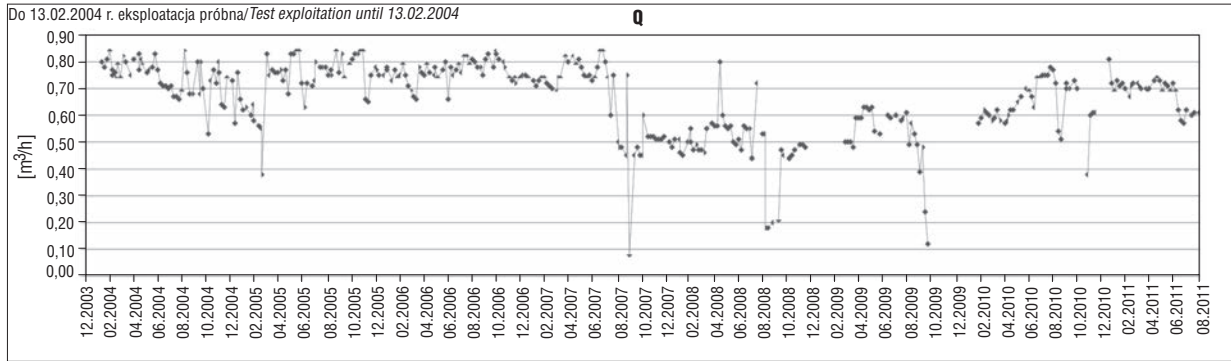
Dalszym parametrem odznaczającym się wysoką zmiennością jest PEW. Jest ona miarą przewodnictwa elektrolitycznego wody i powszechnie oznaczana dla przybliżonej oceny mineralizacji wody. Zmienność PEW ma charakter zbliżony do parametrów opisanych poprzednio. Widoczną na wykresie wartość anomalną (trzeci kwartał 2007 r.) należy najprawdopodobniej uznać za błędną.

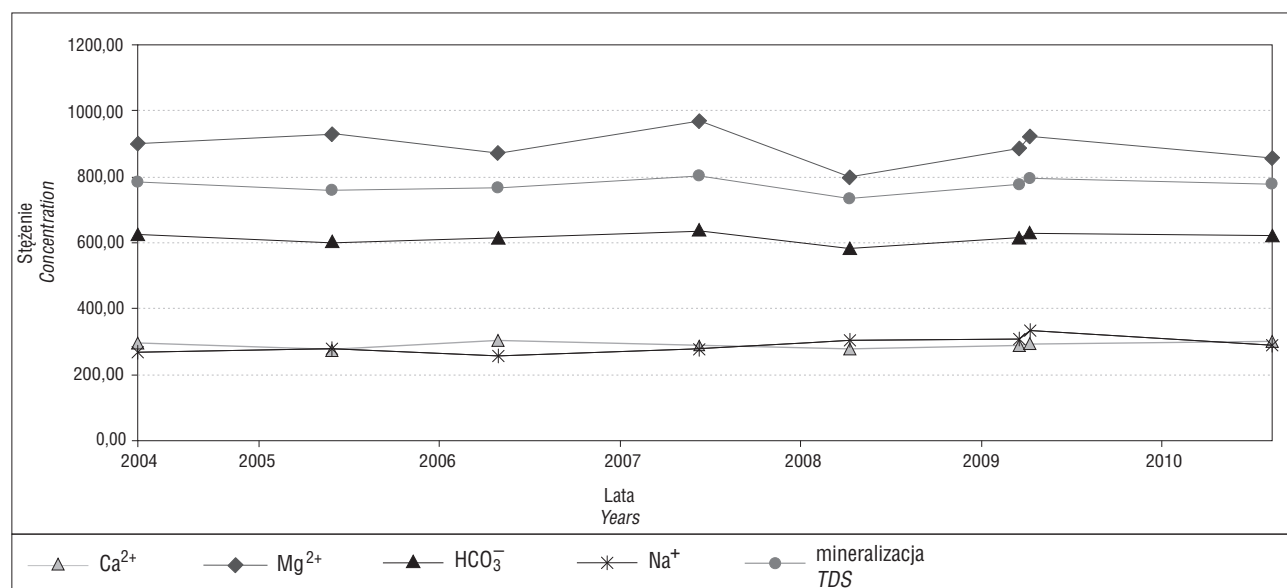
Dla poszczególnych parametrów wód wykonano także ocenę ich wzajemnej korelacji przy poziomie istotności p < 0,001 (test dwustronny). Wyniki oceny korelacji zestawiono w tabeli 2. Najwyższa stwierdzona wartość współczynników korelacji wynosi 0,47 i dotyczy zmiennych Q i HCO₃⁻. Ta relatywnie wysoka korelacja wskazuje na występowanie istotnej statystycznie (r_{kr} < 0,196), wprost proporcjonalnej zależności pomiędzy tymi zmiennymi. Pozostałe współczynniki korelacji charakteryzują się mniejszymi wartościami i mają często wartość ujemną, co wskazuje na możliwość występowania także słabszych zależności odwrotnie proporcjonalnych.

Poddano analizie także wybrane dane pochodzące z rozszerzonych analiz fizykochemicznych z lat 2004–2010 (n = 8). Analizowany zbiór obejmuje jony, m.in. Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, HCO₃⁻, oraz mineralizację i w dalszej czę-

Ryc. 3. Zmienność wydajności (Q), położenia zwierciadła wody, stężenia jonów HCO₃⁻, zawartości CO₂ i PEW w okresie 2004–2011 (n = 390)

Fig. 3. The variability of the well discharge (Q), level of water table, concentration of HCO₃⁻, CO₂ content and conductivity in period 2004–2011 (n = 390)





Ryc. 4. Zmienność wybranych wartości zbioru analiz rozszerzonych w okresie 2004–2010 (n = 8)

Fig. 4. The variability of selected parameters from full data set in period 2004–2010 (n = 8)

Tab. 2. Parametry statystyczne i współczynniki korelacji dla parametrów wód (n = 390)

Table 2. The statistical parameters and correlation coefficients of analyzed data set (n = 390)

	Średnia Mean	Odchyl. standard. Std. Dev.	Wsp. zmienności [%] Coefficient of variation	Wydajność Discharge (Q)	HCO ₃ ⁻	CO ₂	Głębokość zw. wody Depth of water table	PEW conductivity
Wydajność Discharge (Q)	0,67	0,13	19,8	1,00	0,47	0,04	0,06	0,30
HCO ₃ ⁻	6088	269	4,4		1,00	-0,37	-0,31	0,13
CO ₂	3202	131	4,1			1,00	0,00	0,10
Głębokość zw. wody Depth of water table	70,0	1,4	2,0				1,00	0,11
PEW conductivity	5,74	0,40	7,0					1,00

ści pracy będzie określany jako zbiór analiz rozszerzonych. Zmienność tych parametrów w okresie 2004–2010 przedstawiono na rycinie 4. W celu czytelnej prezentacji stężenia jonów Ca²⁺, Mg²⁺ i Na⁺ podano w mg/dm³, natomiast stężenia jonów HCO₃⁻ oraz wartość mineralizacji podano w mg/dm³ · 10⁻¹.

Zauważalna jest duża stabilność stężeń analizowanych jonów. Poza jonami HCO₃⁻, dla których jest widoczne nieznaczne obniżenie się stężenia, niełatwo wyróżnić dominujące kierunki zmienności dla pozostałych jonów i mineralizacji. Widoczne na rycinie 4 zmiany stężenia jonów Mg²⁺ trudno odnieść do zmian wielkości eksploatacji Q (ryc. 3), gdyż wyniki analiz (rozszerzonych i skróconych) znacznie różnią się częstotliwością wykonywania pomiarów. Przy tej niewielkiej częstotliwości pomiarów wykrycie ewentualnego wpływu stopniowego obniżania się zawartości jonów HCO₃⁻ na stężenia innych jonów jest znacznie utrudnione.

WNIOSKI

Przeprowadzone analizy przybliżyły charakter zmienności analizowanych parametrów i pozwoliły określić występujące między nimi zależności. Stwierdzono występowanie wprost proporcjonalnej zależności między wielkością eksploatacji Q a stężeniem jonów HCO₃⁻. Nie jest to zależność bardzo silna (wsp. korelacji 0,47), lecz zauważalna jako spadek stężenia jonów HCO₃⁻ w reakcji na obniżenie wielkości eksploatacji wód leczniczych w analizowanym okresie. Jeśli się weźmie pod uwagę względną stabilność dopływu CO₂ to najprawdopodobniej wskazuje to na możliwość lokalnego przesiąkania w strefie przyotworowej wód o mniejszym stężeniem jonów HCO₃⁻ z wyżej położonych warstw wodonośnych. Udział tych wód wydaje się niewielki w stosunku do dopływu wód z głównej, głębszej warstwy wodonośnej i w czasie regularnej eksploatacji o większym stężeniu jonów HCO₃⁻ po-

wraca do wartości charakterystycznych dla głębszej ujętej warstwy wodonośnej. Jest to wyraźnie zauważalne jeśli się weźmie pod uwagę wyniki ostatnich pomiarów Q i HCO_3^- wykonanych w 2011 r. Hipotezę o niewielkim udziale wód młodszych potwierdzają badania stężenia trytu, gdyż wg Ciężkowskiego i Zubera (1995), z wyjątkiem ujęcia Antoni, w którym woda jest bez trytu, wszystkie pozostałe wody z ujęć na obszarze górniczym Muszyna II charakteryzują się obecnością trytu, przypuszczalnie wskutek lokalnej, wzmożonej infiltracji wywołanej przez wytworzone w wyniku eksploatacji leje depresyjne. Korzystna jest zatem ciągła eksploatacja ujęcia z odpowiednią wydajnością, co m.in. zapewnia odpowiednią jakość i stałość składu chemicznego wód mineralnych w granicach wymaganych przez Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 31.03.2011 r. Zgodnie z tym rozporządzeniem dopuszczalne odchylenia od deklarowanej przez producenta na etykiecie zawartości charakterystycznych składników mogą wynosić nie więcej niż $\pm 20\%$. Dlatego też w czasie produkcji skład wody jest kontrolowany i korygowany przez mieszanie wysoko zmineralizowanych wód ze studni P-3 i Antoni z wodami o niskiej mineralizacji.

Parametrem o relatywnie dużym zróżnicowaniu wartości jest położenie (głębokość) zwierciadła wody. W tym przypadku jednak nie występuje istotna zależność między wielkością eksploatacji a położeniem zwierciadła wód (wsp. korelacji 0,06). Może to wynikać z występowania innych dodatkowych czynników, np. bardzo silnego zgazowania wody i/lub ciśnienia gazu w stanie wolnym, znajdującego się w złożu lub w odwiercie.

Analiza korelacji pozostałych analizowanych parametrów zbioru danych skróconych wskazuje na występowanie między nimi pewnych relacji, lecz bez dodatkowych badań są one trudne do jednoznacznej interpretacji.

Wobec ograniczeń wspólnej analizy zbiorów rozszerzonego i skróconego wydaje się istotne, żeby zwiększyć

częstotliwość pomiarów stężeń głównych jonów, np. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i Cl^- , w celu lepszego rozpoznania zmienności warunków hydrogeochemicznych ujęcia Antoni.

Autorzy dziękują Uzdrowiskowemu Zakładowi Górniczemu Sp. z o.o. Muszyna za udostępnienie wyników analiz fizykochemicznych wody pobranej z ujęcia Antoni w Muszynie.

LITERATURA

- CIĘŻKOWSKI W. & ZUBER A. 1995 – Stabilne izotopy tlenu i wodoru w zwykłych wodach podziemnych centralnej części Karpat polskich. [W:] Współczesne Problemy Hydrogeologii. Wyd. Profil, Kraków, s. 245–250.
- CIĘŻKOWSKI W. & ZUBER A. 1997 – Wstępne dane o wodach glacialnych w niektórych ujęciach wód leczniczych Beskidu Sądeckiego. [W:] Współczesne Problemy Hydrogeologii. Wyd. WIND, Wrocław, s. 327–329.
- CIĘŻKOWSKI W. (red.), DULIŃSKI W., JÓZEFKO I., KIEŁCZAWA B., LIBER-MADZIARZ E., WITCZAK S., ZUBER A. & ŻAK S. 2002 – Występowanie, dokumentacja i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce. Poradnik metodyczny. Wyd. WTN, Wrocław, s. 221.
- HAŁADUS W. 2001 – Program próbnych pompowań ujęć wód leczniczych Antoni i P-3 w rejonie ZEWN „Muszynianka” w Muszynie. [materiały niepublikowane].
- HAŁADUS W. 2002 – Uzupełnienie do programu próbnej eksploatacji ujęć wód leczniczych Antoni i P-3 w rejonie Zakładu Eksploatacji Wód Mineralnych „Muszynianka” w Muszynie [materiały niepublikowane].
- HAŁADUS W., WITCZAK S., DULIŃSKI W. & GÓRCZYCA R. 2004 – Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów wód leczniczych z utworów trzeciorzędowych ujętych otworami Antoni i P-3 w Muszynie-Zapopradziu. Arch. Spółdz. Pracy „Muszynianka” w Krynicy-Zdroju [materiały niepublikowane].
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 31.03.2011 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródłanych i wód stołowych (Dz.U. z 2011 nr 85, poz. 466).
- USTAWA z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnicze (Dz.U. z 2011 nr 163, poz. 981 ze zm.).
- WITCZAK S., DUŃCZYK L., MOTYKA J. & OSZCZYPKO N. 2002 – Regionalny wielowarstwowy model pola hydrodynamicznego w utworach fliszu karpackiego na przykładzie zlewni Krynicy-Zdroju (płaszczowina magurska). Biul. Państw. Inst. Geol., 404: 263–290.