

CHARAKTERYSTYKA HYDROGEOCHEMICZNA WÓD LECZNICZYCH RABKI-ZDROJU

THE HYDROGEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THERAPEUTIC WATERS IN RABKA SPA

BEATA WIKTOROWICZ¹, KATARZYNA KARWACKA²

Abstrakt. Wody lecznicze Rabki-Zdroju są znane i cenione już od dawna. Są to wody mineralne, głównie typu chlorkowo-sodowego, jodkowe oraz zawierające brom. Geneza wód chlorkowych występujących w obrębie utworów fliszu Karpat jest skomplikowana i ciągle dyskusyjna. Niniejszy artykuł przedstawia wstępne wyniki obliczeń równowagi hydrogeochemicznej wód leczniczych Rabki-Zdroju. Do realizacji pracy wykorzystano modelowanie hydrogeochemiczne, które przeprowadzono przy użyciu programu komputerowy WATEQ4F. Stwierdzono, że minerałami decydującymi o równowadze hydrogeochemicznej wód leczniczych Rabki-Zdroju są chaledon, grupa skaleni i illit.

Słowa kluczowe: wody lecznicze, wskaźnik nasycenia, równowaga hydrogeochemiczna.

Abstract. In Rabka Spa, within the Magura nappe, occurrences of springs with therapeutic waters have been known from historical records. All drillings recorded Cl–Na type waters with iodine and bromine. The origin of chloride waters in the Polish Flysch Carpathians is complicated and discussed. This paper contains the preliminary results of research on hydrogeochemical equilibrium in therapeutic waters in Rabka Spa. The modelling study was carried out with the use of WATEQ4F software. Minerals regulating the hydrogeochemical equilibrium in therapeutic waters in Rabka Spa are principally chalcedony, feldspar group and illite.

Key words: therapeutic waters, saturation index, hydrogeochemical equilibrium.

WSTĘP

Wody lecznicze Rabki-Zdroju znane są już od XIII wieku. Stopniowo rozpoznawane i w coraz szerszym zakresie eksploatowane, stały się na przestrzeni czasu podstawą lecznictwa uzdrowskiego tego rejonu. Są to wody mineralne o głównym typie hydrogeochemicznego chlorkowo-sodowego, jodkowe oraz zawierające brom.

Według dotychczasowych poglądów przyjmuje się, że są to wody poligenetyczne, stanowiące mieszaniny kilku różnych wód. Według Dowgiałły (1980) i Leśniaka (1980) są to mieszaniny wód metamorficznych, morskich wód sedymentacyjnych

fliszu oraz lokalnych wód infiltracyjnych. Natomiast Zuber i Grabczak (1985, 1987) wykluczają obecność wód morskich, przyjmując uwalnianie wód dehydratacyjnych w niskotemperaturowym metamorfizmie.

Zauważa się, że w odróżnieniu od innych znanych wód tego typu, szczególnie dotkliwy jest tu brak interpretacji danych hydrogeochemicznych. Celem niniejszej pracy jest uzupełnienie opisywanej problematyki oraz ocena stopnia nasycenia wód w stosunku do wybranych faz mineralnych. Do realizacji pracy wykorzystano modelowanie hydrogeoche-

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Świętokrzyski, ul. Zgoda 21, 25-953 Kielce; e-mail: beata.wiktorowicz@pgi.gov.pl

² Biuro Poszukiwań i Ochrony Wód – HYDROEKO, ul. Postępu 7, 02-676 Warszawa; e-mail: k.karwacka@hydroeko.waw.pl

miczne, które przeprowadzono przy użyciu programu komputerowego WATEQ4F (Ball, Nordstrom, 1992). Materiał podstawowy do badań stanowiły wyniki około 200 archiwalnych analiz chemicznych wód z dziewięciu ujęć z okresu od

1949 do 2007 roku oraz 15 analiz własnych, wykonanych podczas opracowania *Dokumentacji hydrogeologicznej ustalającej zasoby dyspozycyjne wód leczniczych Rabki-Zdroju*.

ZARYS BUDOWY GEOLOGICZNEJ

Pod względem geologicznym obszar Rabki-Zdroju położony jest w obrębie płaszczowiny magurskiej Karpat zewnętrznych (fig. 1). Jednostkę budują utwory fliszowe, należące do paleogenu i kredy górnej oraz pokrywające je utwory czwartorzędowe (Paul, Ryłko, 1987). Osady budujące środkową część omawianego obszaru należą do strefy

facjalnej sądeckiej, północną część terenu budują utwory strefy facjalnej ropianieckiej, natomiast południową – utwory strefy facjalnej krynickiej. Generalnie ogniwa skalne stanowią tu w przewadze silnie zaburzone utwory łupkowo-piaszczyste, piaszczysto-łupkowe i piaszczyste z wkładkami zlepieńców i margli (Oszczypko, 1992).

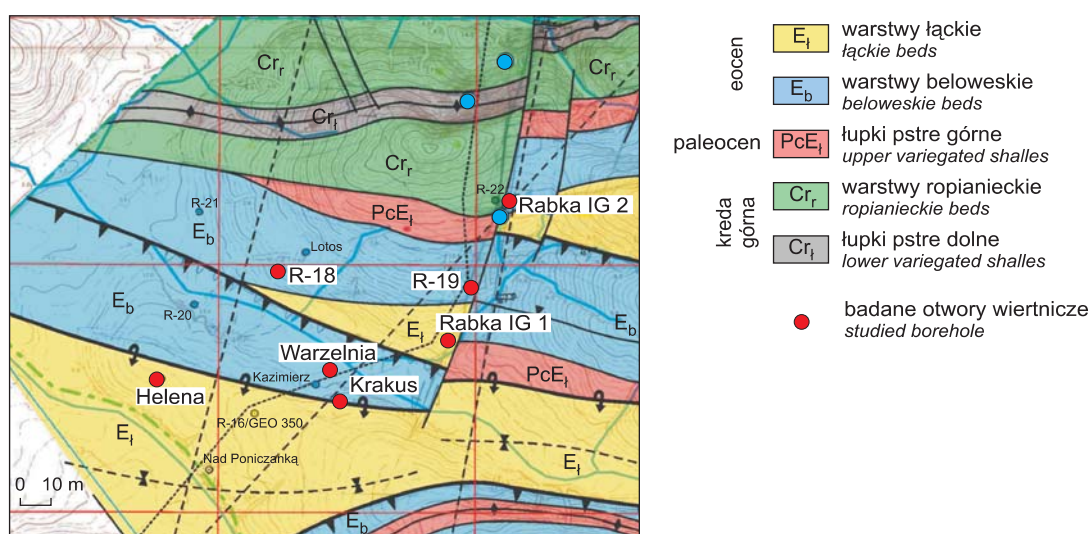


Fig. 1. Wystąpienia wód leczniczych Rabki-Zdroju na tle budowy geologicznej (Paul, Ryłko, 1987)

The occurrence of therapeutic waters in Rabka Spa against the geological background (Paul, Ryłko, 1987)

CHARAKTERYSTYKA FIZYKOCHEMICZNA WÓD LECZNICZYCH

Wody Rabki-Zdroju należą do karpackiej prowincji wód leczniczych i potencjalnie leczniczych (Dowgiało, Paczyński, 2002). Na terenie uzdrowiska zlokalizowanych jest dziewięć odwiertów wód mineralnych o głębokościach od 19,0 do 1215,0 m o łącznych zasobach eksploatacyjnych wynoszących 159,3 m³/d. Stopień zmineralizowania badanych wód kształtuje się od około 12 do 26 g/dm³. Zawartość jonów chlorkowych waha się od 5 do ponad 14 g/dm³, jonów sodowych od 4,5 do 9,5 g/dm³. Temperatury wód na wypływie mieszczą się w przedziale od 6 do 28°C. Głównym składnikiem gazowym towarzyszącym jest metan. Podstawowe dane fizykochemiczne wód leczniczych zestawiono w tabelach 1 i 2.

Biorąc pod uwagę analizę warunków geologicznych oraz hydrogeologicznych, występowanie analizowanych wód należy wiązać z trzema strefami (Bentkowski i in., 2006):

I – warstw łąckich i belweskich (eocen), w obrębie których znajduje się siedem otworów: główne ujęcie wykorzystywane do celów balneologicznych – Warzelnia, najstarsze czynne ujęcie Krakus, eksploatowane okresowo – Helena, ujęcia awaryjne Rafała i Bolesław, eksploatowane okresowo – Rabka 19 (R-19) oraz obecnie nieeksploatowane – Rabka IG 1. Mineralizacja wód waha się w przedziale od 1,4 do 2,6 g/dm³.

Tabela 1

Ogólna charakterystyka wód leczniczych Rabki-Zdroju (według Porwisza, 2005)

Characteristic of therapeutic waters in Rabka Spa (after Porwisz, 2005)

Nazwa ujęcia	Rok wykonania otworu	Głębokość otworu [m]	Piętro wodonośne / wiek	Depresja [m]	Eksploatacja wody (2007 r.) [m ³]
Krakus	1855–1864	19,3	warstwy łąckie i beloweskie / eocen	16,0	114,00
Helena	1934	450,0		20,0	3,75
Warzelnia	1912 1963–1967 (rek.)	50,0		30,0	2371,00
Rafaela	XIX w. 1955–1956 (rek.)	39,2		0,00	
Bolesław	1954–1956 1967–1968 (rek.)	102,0		0,00	
Rabka 19	1966–1967	95,1		93,0	978,00
Rabka IG 1	1972–1976	260,0		0,00	
Rabka 18	1966	120,0	warstwy ropianieckie / senon–paleocen	2,0	39,20
Rabka IG 2	1980–1981	1215,0	warstwy krośnieńskie / oligocen	samowypływ	0,00

rek. – rekonstrukcja /reconstruction

Tabela 2

Skład chemiczny wód mineralnych Rabki-Zdroju
Chemical composition of therapeutic waters in Rabka Spa

Nazwa	Wg zapisu Kurlowa	Typ wody
Helena	$\text{Br}^{58-78}, \text{J}^{16-25}, \text{M}^{18-21} \frac{\text{Cl}^{94-99}, \text{HCO}_3^{3-6}}{\text{Na}^{95-97}, \text{Ca}^1, \text{Mg}^1} \text{T}^{8,2-12}$	Cl–Na+J
Krakus	$\text{Br}^{64,4-92}, \text{J}^{17,4-38,8}, \text{F}^{0,9-1,8}, \text{M}^{20-25} \frac{\text{Cl}^{92-94}, \text{HCO}_3^{4-7}}{\text{Na}^{95-97}, \text{Ca}^{1-2}, \text{Mg}^{1-2}} \text{T}^{8,8-11}$	Cl–Na+J
Rabka 18	$\text{Br}^{50-105}, \text{J}^{15,8-22,1}, \text{M}^{24-26} \frac{\text{Cl}^{92-94}, \text{HCO}_3^{4-7}}{\text{Na}^{96-97}, \text{Ca}^1, \text{Mg}^1} \text{T}^{6-18,8}$	Cl–Na+J
Rabka 19	$\text{Br}^{37-85}, \text{J}^{11,6-17}, \text{M}^{17-24} \frac{\text{Cl}^{90-95}, \text{HCO}_3^{4-9}}{\text{Na}^{97-98}, \text{Ca}^1, \text{Mg}^1} \text{T}^{8,4-13,5}$	Cl–Na+J
Warzelnia	$\text{Br}^{19,8-55}, \text{J}^{3,4-13,3}, \text{M}^{12-19} \frac{\text{Cl}^{90-94}, \text{HCO}_3^{3-10}}{\text{Na}^{93-97}, \text{Ca}^{1-4}, \text{Mg}^{1-2}} \text{T}^{9,6-12,6}$ $\text{Na}^{96-97}, \text{Ca}^{1-2}, \text{Mg}^1$	Cl–Na+J
Rabka IG 1	$\text{Br}^{74,6}, \text{J}^{18}, \text{M}^{22} \frac{\text{Cl}^{93}, \text{HCO}_3^6}{\text{Na}^{98}, \text{Ca}^1, \text{Mg}^1} \text{T}^{12}$	Cl–Na+J
Rabka IG 2	$\text{Br}^{78,6-81,2}, \text{J}^{18-20}, \text{M}^{26} \frac{\text{Cl}^{93}, \text{HCO}_3^6}{\text{Na}^{96}, \text{Ca}^1, \text{Mg}^1} \text{T}^{21,5-28}$	Cl–Na+J

II – warstw ropianieckich (senon–paleocen), obserwowane w otworze Rabka 18 o głębokości około 120,0 m p.p.t. i ogólnej mineralizacji 2,5 g/dm³.

III – warstw krośnieńskich (oligocen), które zostały nawiercone otworami Rabka IG 1, na głębokości 699,0 m p.p.t.

i 960,0 m p.p.t. oraz Rabka IG 2, w którym znaczne dopływy solanki uzyskano z głębokości 1189–1215 m p.p.t. o temperaturze dochodzącej do 28°C. Obserwuje się tu również najwyższy stopień mineralizacji wód, który wynosi średnio 2,6 g/dm³.

ANALIZA WSKAŹNIKÓW SI

Oceny związku między chemicznym składem wód leczniczych Rabki-Zdroju i mineralną zawartością skał wodonośnych, dokonano na podstawie wartości wskaźnika nasycenia SI (*Saturation Index*). Przyjęto, że stanowi bliskiemu równowadze, odpowiadają wartości wskaźnika SI w przedziale $\pm 5\% \log K_T$ (Appel, Postma, 1999). Wykonane obliczenia dostarczyły szeregu wartości wskaźników nasycenia, które zestawiono w tabeli 3. Interpretację stanu nasycenia ograniczono do najważniejszych minerałów skałotwórczych budujących ośrodek wodonośny.

W toku wykonanej analizy stwierdzono, że minerałem decydującymi o stanie równowagi hydrogeochemicznej badanych wód jest chalcedon. Wartości parametru SI dla tej fazy mineralnej występują w przedziale od -0,24 do 0,25. W stosunku do kwarcu wartości stanowią stan przesylenia wahając się od 0,24 do 0,73. Związane jest to z przeważającym

wykształceniem litologicznym utworów wodonośnych na obszarze Rabki-Zdroju. Na figurze 2 przedstawiono wykres zależności kształtowania się wskaźnika nasycenia SI analizowanych wód chalcedonem w stosunku do koncentracji krzemionki.

Stan bliski równowadze wody lecznicze Rabki-Zdroju wykazują również z grupą skaleni, głównie albitem i ortoklazem. Wskaźniki SI kształtują się od -0,15 do 2,15. Natomiast wody eksploatowane otworem Krakus są przesycone omawianą fazą mineralną. Świadczyć to może o słuszności hipotezy Leśniaka (1980) i Dowgiałły (1980) o przyjęciu składowej pochodzącej z wód uwolnionych w procesach metamorficznych.

Ustalono, że w stosunku do minerałów węglanowych wody Rabki-Zdroju cechuje stan przesylenia. Wyjątek stanowią tu wody z ujęcia Krakus i R-18, dla których wskaźniki

Tabela 3

Zestawienie wskaźników nasycenia SI dla wód leczniczych Rabki-Zdroju

Saturation index SI of therapeutic waters in Rabka Spa

Grupa mineralna	Minerał	Wzór chemiczny	Warstwy					
			łąckie i beloweskie				ropianieckie	krośnieńskie
			Krakus	Helena	Warzelnia	R-19	R-18	Rabka IG 1
Grupa skaleni	albit	Na[AlSi ₃ O ₈]	1,01 – 1,64	-0,15 – 1,03	0,26 – 0,88	0,12 – 1,11	-0,05 – 0,83	0,59 – 0,81
	anortyt	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]	(-3,76) – (-2,58)	(-4,87) – (-3,13)	(-4,26) – (-3,25)	(3,05) – (-4,63)	(-4,82) – (-3,29)	(-2,74) – (-3,12)
	ortoklaz	K[AlSi ₃ O ₈]	1,60 – 2,15	-0,07 – 1,13	0,94 – 1,38	1,08 – 0,21	0,22 – 1,12	0,93 – 1,22
Minerały węglanowe	kalcyt	CaCO ₃	0,12 – 0,60	0,52 – 0,72	0,50 – 0,61	0,49 – 0,67	0,21 – 0,36	0,57 – 0,61
	dolomit	Ca,Mg(CO ₃) ₂	0,05 – 0,92	0,99 – 1,51	0,73 – 1,02	0,76 – 1,13	0,33 – 0,61	1,21 – 1,27
Odmiany polimorficzne krzemionki	chalcedon	SiO ₂	0,06 – 0,25	-0,24 – 0,09	0,06 – 0,13	-0,07 – 0,06	-0,19 – 0,01	0,03 – 0,09
	kwarc		0,54 – 0,73	0,24 – 0,57	0,54 – 0,61	0,41 – 0,54	0,28 – 0,47	0,45 – 0,51
	SiO ₂ (a)		(-0,83) – (-0,64)	(-1,04) – (-0,80)	(-0,83) – (-0,76)	(-0,96) – (-0,83)	(-0,88) – (-1,08)	(-0,81) – (-0,75)
Minerały ilaste	illit	KAl(OH) ₂ [(Si,Al) ₄ O ₁₀] nH ₂ O	2,84 – 3,37	0,09 – 2,02	1,80 – 2,82	1,11 – 2,85	1,40 – 3,01	2,11 – 2,55
	kaolinit	Al ₄ (OH) ₈ [Si ₄ O ₁₀]	4,05 – 5,22	1,54 – 2,97	3,19 – 4,05	2,87 – 4,34	3,40 – 4,71	3,45 – 3,81
Łyszczyki	muskowit	KAl ₂ (OH) ₂ [AlSi ₃ O ₁₀]	9,04 – 10,75	5,57 – 7,73	7,76 – 9,14	7,03 – 9,10	7,74 – 9,68	8,79 – 8,24

wartości bliskie równowadze hydrogeochemicznej zostały pogrubione
bold type used for values close to hydrogeochemical equilibrium state

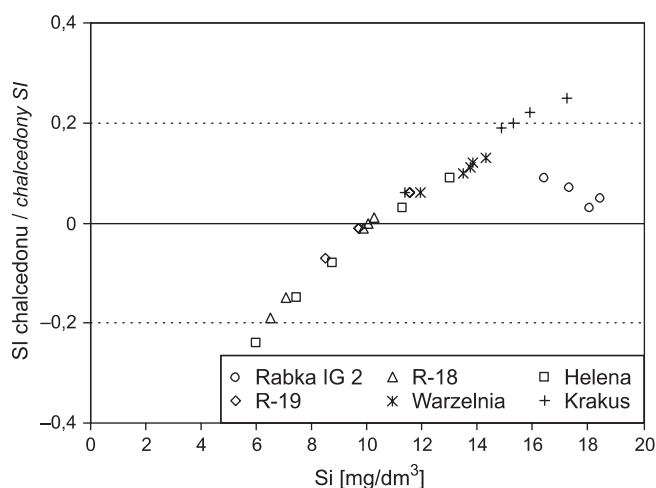


Fig. 2. Zależność wskaźnika nasycenia SI chalcedonu od koncentracji krzemionki w wodach leczniczych Rabki-Zdroju

Relationship between chalcedony saturation index and silica concentration in therapeutic waters of Rabka Spa

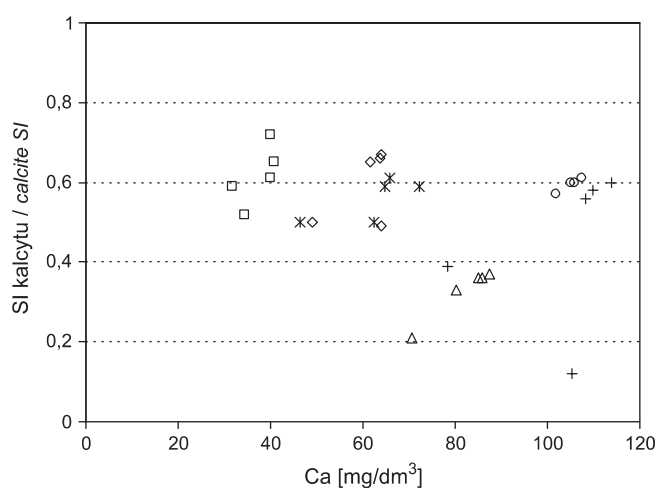


Fig. 3. Zależność wskaźnika nasycenia SI kalcylem od koncentracji wapnia w wodach leczniczych Rabki-Zdroju

Objaśnienia na figurze 2

Relationship between calcite saturation index and calcium concentration in therapeutic waters of Rabka Spa
For explanationas see Figure 2

SI stanowią punkt bliski nasycenia, kształtujący się w granicach od 0,05 do 0,92. **Figura 3** pokazuje zależność wskaźnika nasycenia wód kalcylem w stosunku do koncentracji wapnia. Z przeprowadzonych obliczeń wynika również, że równowaga hydrogeochemiczna badanych wód, kształtowana jest przez illit, dla którego wskaźnik SI waha się w przedziale od 0,09 do 3,37. W związku z tym należy również

przyjąć tezę o genezie składowej nieinfiltracyjnej, związanej z dehydratacją minerałów ilastych, powstającą podczas procesu diagenetyzacji osadów fliszowych, którą przedstawił już Oszczypko i Zuber (2002).

Natomiast w stosunku do grupy łuszczaków, reprezentowanej przez muskowitz, wszystkie badane wody są silnie przesycone ($SI > 5$).

PODSUMOWANIE

Geneza wód leczniczych Rabki-Zdroju jest skomplikowana i ciągle dyskusyjna. Należy jednak stwierdzić, że przedstawione rezultaty badań wskazują na znaczną przydatność analizy hydrogeochemicznej do interpretacji pochodzenia składu badanych wód z uwzględnieniem oddziaływań woda-skała.

Wody lecznicze występujące na terenie uzdrowiska mają zróżnicowany skład chemiczny. Na podstawie wykonanej analizy stwierdza się, że stopień zmineralizowania na-

leży wiązać tu głównie ze skomplikowaną budową geologiczną rejonu, głębokością występowania oraz kontaktem z wodami infiltracyjnymi lub jego brakiem.

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy stanowią wstępną ocenę stanu równowagi hydrogeochemicznej wód Rabki-Zdroju i mogą stanowić poziom odniesienia dla dalszych prac dotyczących określenia kierunków i intensywności zmian ich składu chemicznego.

LITERATURA

- APPELO C.A.J., POSTMA D., 1999 – Geochemistry, groundwater and pollution. A.A. Balkema, Rotterdam/Brookfield.
- BALL J.W., NORDSTROM D.K., 1992 – User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base trace test cases for calculating speciation of minor, trace and redox elements in natural waters. *U.S. Geol.Surv., Open File Rep.*, **91**: 183.
- BENTKOWSKI A., PORWISZ B., RADWAN J., ZUBER A., 2006 – Projekt prac geologicznych dla ustalenia zasobów dyspozycyjnych wód leczniczych Rabki Zdrój. PG Polgeol SA, Warszawa.
- DOKUMENTACJA hydrogeologiczna ustalająca zasoby dyspozycyjne wód leczniczych Rabki-Zdroju.
- DOWGIAŁŁO J., 1980 – Poligenetyczny model karpaccich wód chlorkowych i niektóre jego konsekwencje. *W: Współczesne problemy Hydrogeologii Regionalnej*: 277–290. Jachranka.
- DOWGIAŁŁO J., PACZYŃSKI B., 2002 – Podział regionalny wód leczniczych Polski. *W: Ocena zasobów dyspozycyjnych wód potencjalnie leczniczych. Poradnik metodyczny*: 16–24. Państw. Inst. Geol., Warszawa
- LEŚNIAK P.M., 1980 – The origin of the chloride waters at Wysowa, west Carpathians – chemical and isotopic approach. *Acta Geol. Pol.*, **30**, 4: 519–550.
- OSZCZYPKO N., ZUBER A., 2002 – Geological and isotopic evidence of diagenetic waters in the Polish Flysch Carpathians. *Geol. Carpath.*, **53**: 257–268.
- OSZCZYPKO N., 1992 – Zarys stratygrafii płaszczowiny magurskiej. *W: Przew. LXIII Zjazdu PTG*: 11–20. Koninki.
- PAUL Z., RYŁKO W., 1987 – Objaśnienia do Szczegółowej mapy geologicznej Polski w skali 1:50 000, ark. Rabka. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- PORWISZ B., 2005 – Operat ewidencyjny złożeń wód leczniczych Rabki Zdrój. Uzdrowski Zakład Górniczy, Rabka-Zdrój.
- ZUBER A., GRABCZAK J., 1985 – Pochodzenie niektórych wód mineralnych Polski południowej w świetle dotychczasowych badań izotopowych. *W: Aktualne problemy hydrogeologii*: 37–51. Wyd. AGH, Kraków.
- ZUBER A., GRABCZAK J., 1987 – O genezie wód chlorkowych w Karpatach fliszowych – dalszy ciąg polemiki. *Prz. Geol.*, **35**: 366–372.

SUMMARY

In Rabka Spa, within the Magura nappe, occurrences of springs with therapeutic waters have been known from historical records. All drillings recorded Cl–Na type waters with iodine and bromine. The origin of chloride waters in the Polish Flysch Carpathians is complicated and discussed. Investigations suggest that they should be considered as a mixture of flysch sediments sea water, metamorphic water and meteoric water.

This paper contains the preliminary results of research on hydrogeochemical equilibrium in therapeutic waters in Rabka Spa. The modelling study was carried out with the use of WATEQ4F software. This unit is built of flysch sediments deposited during the Paleogene and Upper Cretaceous periods.

The saturation state was estimated quantitatively with Saturation Index (SI). The assumption was made that the near-equilibrium state is when the SI equals $\pm 5\% \log K_T$. The interpretation of the saturation was limited to the most important rock-forming minerals. Minerals regulating the hydrogeochemical equilibrium in therapeutic waters in Rabka Spa are principally chalcedony, feldspar group and illite. The investigated waters are supersaturated with mica and quartz.

The research results proved that one of the most important reasons for the water chemistry differentiation in Rabka Spa is the variety of rock environment.