

## Zmienność składu chemicznego wód siarczkowych polskich Karpat

Andrzej J. Krawczyk\*, Lucyna Rajchel\*

**Variability of chemical composition of sulphurous waters from the Polish Carpathians.** Prz. Geol., 51: 488–491.

*Summary.* The sulphurous waters of the Polish Carpathians reveal a significant variability of all their components. The results of taxonomic analysis of the data for 125 springs studied suggest this variability is not random but, possibly, results from the presence of random some distinctly different types of water. The classification algorithms applied (particularly the ISODATA algorithm) have allowed the authors to distinguish five groups of springs, whose waters differ in the proportions of their individual ions content. The division is rather sharp by the results of discriminant analysis and the list of respective Mahalanobis distances indicate. The diversification observed is influenced most by  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$  ions, and the structure of the classification observed is shown best in the diagram plotted on the basis of the first two canonical variables that explain 97% of the total variability of the data.

**Key words:** mineral waters, sulphurous waters, Flysch Carpathians, classification

---

Wody siarczkowe są to takie wody, które zawierają co najmniej 1 mg siarki oznaczonej jodometrycznie w decymetrze sześciennym wody. Siarkowódór jest składnikiem swoistym wód; jego obecność powyżej progu farmakodynamicznego nadaje wodom właściwości lecznicze (Dowgiałło i in., 1969; Paczyński & Płochniewski, 1996). Ich występo-

wanie stwierdzono na obszarze fliszu Podhala, jednostki magurskiej, dukielskiej, śląskiej, podśląskiej i zgłobickiej. Najwięcej źródeł zgrupowanych jest na obszarze jednostki magurskiej i śląskiej. ródła wyprowadzają wody siarczkowe słodkie, akratepegi i wody mineralne (Rajchel, 2000).

---

\*Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza; al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; akraw@geolog.geol.agh.edu.pl; rajchel@geolog.geol.agh.edu.pl

**Tab. 1. Klasyfikacja źródeł siarczkowych za pomocą liniowych funkcji dyskryminacyjnych**  
 Table 1. Classification of the sulphurous springs using linear discriminant functions

Klasyfikacja oryginalna <i>Original classification</i>	Klasyfikacja według funkcji wyróżniających <i>Discriminant function classification</i>					Poprawność <i>Correctness</i> [%]
	Grupa A	Grupa B	Grupa C	Grupa D	Grupa E	
Grupa A	10	0	0	0	0	100,00
Grupa B	0	13	0	0	0	100,00
Grupa C	0	0	37	5	0	88,10
Grupa D	0	0	1	41	0	97,62
Grupa E	0	0	0	1	17	94,44
Σ	10	13	38	47	17	94,40

Karpackie wody siarczkowe to głównie wody wodorowęglanowe. Występują też wody typu szczaw siarczkowych, wody chlorkowo-siarczkowe i sporadycznie — wody siarczanowo-siarczkowe.

Zdecydowana większość karpackich wód siarczkowych pod względem składu chemicznego jest nieznacznie zróżnicowana, co jest związane z podobnymi warunkami kształtowania się ich składu chemicznego, związanego z migracją w podobnych litologicznie utworach. Zmiana litologii warstwy wodonośnej jest wyraźnie odwzorowana w składzie chemicznym wody. W strefie granicznej Karpat z zapadliskiem przedkarpackim istnieje wzajemne zazębianie się wód związanych genetycznie z fliszem karpackim oraz wód związanych z osadami chemicznymi i wodami reliktowymi podkarpackiego zbiornika miocenijskiego.

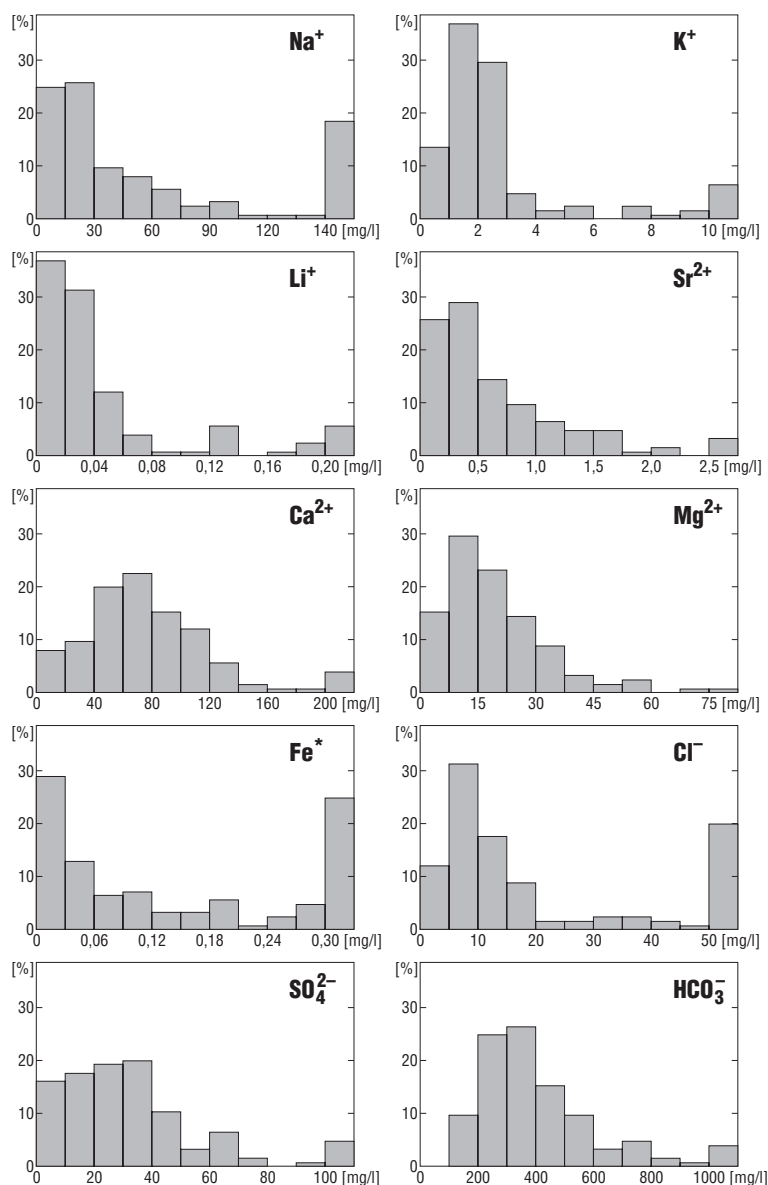
W celu klasyfikacji karpackich wód mineralnych stosowano już w przeszłości różne metody taksonomiczne (Alexandrowicz, 1981; Rajchel, 1998), osiągając dość obiecujące rezultaty; nigdy jednak nie podjęto próby analizy kompleksowej, uwzględniającej możliwość wyróżnienia charakterystycznych grup źródeł. Poniżej przedstawiamy próbę takiej analizy dla wód siarczkowych, dla których dysponujemy stosunkowo obszernym zbiorem analiz.

### Material i metody

Materiał do badań stanowiły wyniki analiz chemicznych wód ze 125 źródeł siarczkowych, zarejestrowanych na obszarze polskich Karpat fliszowych (Rajchel, 2000). Objęły one oznaczenia dziesięciu głównych jonów, a mianowicie: anionów  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Cl}^-$  oraz kationów:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+,3+}$ .

Już wstępna ocena statystyczna (ryc. 1) pozwala stwierdzić, że zróżnicowanie zawartości poszczególnych składników jest dość specyficzne. Mianowicie, wszystkie rozkłady cechują się wyraźną (a w niektórych przypadkach skrajną) asymetrią dodatnią, co wskazuje na niejednorodność populacji, spowodowaną występowaniem stosunkowo licznych źródeł o anomalnie podwyższonych zawartościach różnych składników. Oznacza to między innymi, że jakiegokolwiek próby całościowej, pogłębionej

analizy statystycznej omawianego materiału są z góry skazane na niepowodzenie; musiałyby się bowiem ograniczyć do — z natury mniej informatywnych — metod nieparametrycznych, w dodatku zastosowanych do zbiorowości o niewyjaśnionej strukturze wewnętrznej. Dlatego uznaliś-



**Ryc. 1.** Rozkłady zawartości jonów w siarczkowych wodach karpackich (dane ze 125 źródeł)

**Fig. 1.** Distributions of the contents of ions in the sulphurous waters of the Carpathians (data from 125 springs)

my, że podstawowym zadaniem powinno być sprawdzenie, czy zebrany materiał można w jakiś sposób uporządkować, czy jego zmienność jest całkowicie chaotyczna, czy też można w niej znaleźć jakieś prawidłowości.

W tym celu przeprowadziliśmy kilka wariantów klasycznej analizy taksonomicznej, uwzględniając zarówno dane oryginalne, jak i dane w różny sposób przetworzone (przeliczone na procenty, standaryzowane itp.), a także stosując różne miary podobieństwa i różne algorytmy grupowania. Wyniki uzyskane w poszczególnych wariantach różnią się oczywiście w szczegółach, ale wszystkie mają jedną cechę wspólną: jest nią podział zbioru źródeł na kilka (od 4 do 6) wyraźnie wyodrębniających się podzbiorów. Pozwala to przypuszczać, że istnieją pewne typowe odmiany karpacczych wód siarczkowych, grupujące źródła wyprowadzające wody o zbliżonym składzie chemicznym.

Niestety, bezpośrednie wykorzystanie rezultatów klasyfikacji hierarchicznej do zdefiniowania tych typów nie jest możliwe. Wynika to przede wszystkim z właściwości algorytmów grupujących, które uśredniają cechy poszczególnych klasyfikowanych obiektów (źródeł) i w konsekwencji mogą połączyć ze sobą elementy silnie zróżnicowane (i przeciwnie — rozdzielić elementy podobne). W związku z tym w dalszym ciągu posłużyliśmy się kilkoma procedurami klasyfikacji niehierarchicznej, starając się wyodrębnić zbiory jak najbardziej jednorodne, a równocześnie — jak najbardziej odmienne od pozostałych; szczególnie przydatny okazał się tu — nieco przez nas zmodyfikowany — algorytm ISODATA (*Iterative Self-Organizing Data Analysis Techniques*, Tou & Gonzales, 1974).

Trzeba podkreślić, że algorytmy tego typu — należące do bezwzorcowych procedur klasyfikujących — są dość trudne w praktycznych zastosowaniach, dopuszczają bowiem bardzo szeroką gamę wstępnych założeń, które w istotny nieraz sposób wpływają na ostateczne rezultaty. Pracuje się więc z nimi metodą prób i błędów, ale nawet po wykonaniu długiej serii obliczeń nie ma całkowitej pewności, że otrzymana klasyfikacja jest optymalna. Istotną zmianę tej sytuacji można by osiągnąć dopiero w przypadku dysponowania zbiorem obiektów wzorcowych, co jednak nie było możliwe na tym etapie badań.

Wszystkie sprawdzone warianty klasyfikacji opartej na danych oryginalnych dawały podobne, mało odkrywcze, wyniki: wydzielone grupy obejmowały źródła wyprowadzające wody o różnej mineralizacji; odpowiadały zatem klasycznemu podziałowi wód źródłanych na wody słodkie, akrotropegi i wody mineralne. Aby ten niepożądany efekt wyeliminować (a przynajmniej ograniczyć), w ostatecznej wersji obliczeń wykorzystaliśmy dane procentowe — procentowy udział kolejnych składników w całkowitej mineralizacji. Kryte-

rium klasyfikacyjnym były dzięki temu proporcje zawartości poszczególnych jonów, aczkolwiek wobec zdecydowanej w większości źródeł dominacji jonu  $\text{HCO}_3^-$ , mineralizacja całkowita wykazuje silną korelację z jego zawartością; jest to już jednak immanentna cecha analizowanego materiału i nie można jej w żaden sposób pominać.

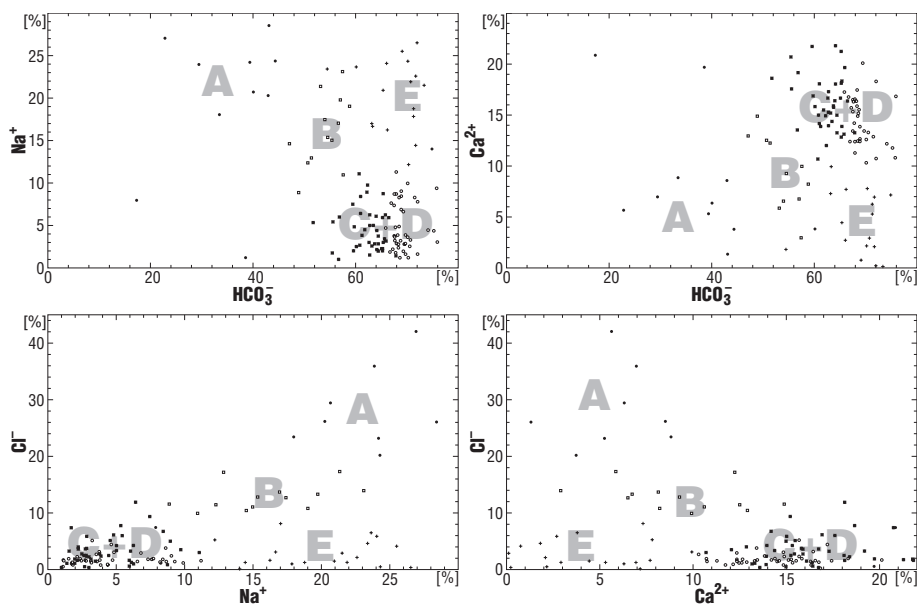
Przedstawiona niżej typologia karpacczych wód siarczkowych ma charakter wstępny i należy ją traktować jako pierwsze przybliżenie, choć wydaje się, że — przynajmniej w ogólnych zarysach — jest ona poprawna. Jest natomiast bardzo interesujące, czy i w jakim stopniu da się ją w przyszłości zastosować do wód niesiarczkowych.

## Wyniki

Kompleksowa analiza taksonomiczna pozwoliła na wyodrębnienie w badanym zbiorze 125 źródeł karpacczych wód siarczkowych pięciu grup (podzbiorów), różniących się składem chemicznym. Określone dla tego podziału liniowe funkcje wyróżniające (dyskryminacyjne) pozwalają na niemal bezbłędne zakwalifikowanie wód poszczególnych źródeł do odpowiednich grup (tab. 1), co świadczy o dobrej funkcjonalności podziału.

Zestawione w tab. 2 odległości Mahalanobisa między centrami grup, oraz średnie odległości elementów tworzących grupy od ich środków, ujawniają strukturę otrzymanej klasyfikacji: zdecydowanie najsilniej wyodrębniona jest grupa A, cechująca się równocześnie największą zmiennością wewnętrzną; zmienność czterech pozostałych grup jest podobna, przy czym grupy C i D wykazują także wyraźne podobieństwo między sobą.

Szczegółowa analiza wyników wykazała, że największy wpływ na zaobserwowane zróżnicowanie źródeł mają cztery składniki:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Cl}^-$ . Na odpowiednich diagramach punktowych (ryc. 2) poszczególne grupy są wyraźnie wyodrębnione, choć grupy C i D są zawsze blisko siebie i trudno je jednoznacznie odgraniczyć.



**Ryc. 2.** Zróżnicowanie karpacczych wód siarczkowych pod względem procentowej zawartości wybranych jonów. A, B, C, D, E — wyróżnione typy wód

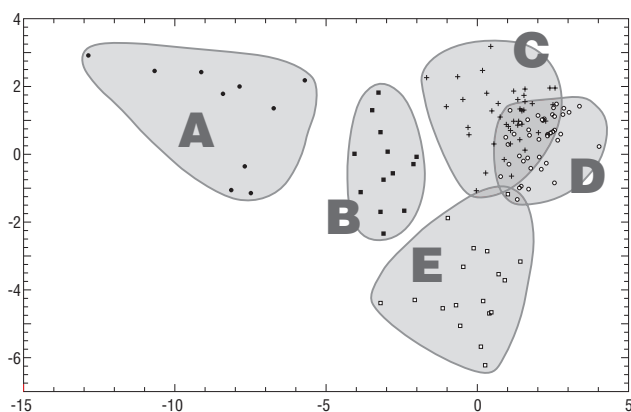
**Fig. 2.** Diversification of the sulphurous waters of the Carpathians on the basis of the percentage contents of their selected ions. A, B, C, D, E — the types of waters distinguished

**Tab. 2. Odległości Mahalanobisa między środkami wyróżnionych grup oraz średnie odległości wewnątrz grupowe (na głównej przekątnej)**

Table 2. Mahalanobis distances between the centres of the groups distinguished and average within-group distances (along the main diagonal)

	Grupa A	Grupa B	Grupa C	Grupa D	Grupa E
Grupa A	17,662	34,482	92,939	116,363	99,680
Grupa B	34,482	9,055	19,716	28,732	22,475
Grupa C	92,939	19,716	9,161	3,737	28,324
Grupa D	116,363	28,732	3,737	8,823	25,602
Grupa E	99,680	22,475	28,324	25,602	8,352

Strukturę omawianej klasyfikacji można jeszcze lepiej zilustrować, stosując zmienne kanoniczne, czyli dobrane pod kątem uzyskania jak najlepszej klasyfikacji liniowe kombinacje zmiennych oryginalnych. W omawianym przypadku otrzymuje się cztery takie zmienne, przy czym już dwie pierwsze wyjaśniają niemal 97% całkowitej zmienności danych. Skonstruowany w oparciu o te zmienne diagram punktowy (ryc. 3) pokazuje w szczególności, że grupy C i D, choć podobne, nie są jednak identyczne.

**Ryc. 3.** Różnicowanie karpackich wód siarczkowych w układzie zmiennych kanonicznych**Fig. 3.** Diversification of the sulphurous waters of the Carpathians in the coordinates system of canonical variables

**Grupa A.** Wody źródeł grupy A cechuje przede wszystkim stosunkowo mały względny udział jonów  $\text{HCO}_3^-$  i stosunkowo duży jonów  $\text{Cl}^-$  w całkowitej mineralizacji, która — co ciekawe — jest niemal we wszystkich przypadkach bardzo wysoka; aż osiem (na dziesięć) źródeł z tej grupy wyprowadza wody o mineralizacji ponad  $1\text{g}/\text{dm}^3$ , są to więc według przyjętej w Polsce terminologii wody mineralne. W grupie tej znalazły się wszystkie zarejestrowane źródła z wodą typu chlorkowego i siarczanowego, a nadto dwa z wodą typu wodorowęglanowego; są to wody trzy- i czterojonowe.

**Grupa B.** Grupę B tworzą wody o bardzo stabilnym, wynoszącym kilkanaście procent udziale jonów  $\text{Cl}^-$  w całkowitej mineralizacji (dla wód grupy A udział ten wynosi ponad 20%, a dla wód z grup C, D i E — poniżej 10%). Są to zarówno wody słodkie (2 źródła), jak akratepegi (5 źródeł) i wody mineralne (6 źródeł). Typ geochemiczny wszystkich wód jest wodorowęglanowy; są to głównie wody czterojonowe.

**Grupy C i D.** Wody grup C i D odróżnia od pozostałych stosunkowo mała zawartość jonów  $\text{Na}^+$  i stosunkowo duża — jonów  $\text{Ca}^{2+}$ . Są to głównie akratepegi (27 źródeł w grupie C i 28 w grupie D) i wody słodkie (14 w grupie C i 12 w grupie D); jedynie trzy źródła wyprowadzają wodę mineralną. Typ wszystkich wód jest wodorowęglanowy.

**Grupa E.** Wody grupy E charakteryzują się względnie małą zawartością jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Cl}^-$ , dużą zaś — jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{HCO}_3^-$ . Są to głównie wody mineralne (8 źródeł) i akratepegi (6 źródeł), rzadziej — wody słodkie (4 źródła). Wszystkie wody są typu wodorowęglanowego, dwu- i trzyjonowe. Warto dodać, że nie zaobserwowaliśmy związku między wyróżnionymi grupami wód a geograficznym lub tektonicznym rozmieszczeniem źródeł. Wody jednostek magurskiej i śląskiej (zdecydowanie najliczniejsze w badanym zbiorze) są reprezentowane we wszystkich pięciu grupach, a wody jednostki skolskiej — w czterech (brak ich tylko w grupie D). Jedynie wody fliszu podhalańskiego zachowują się odmiennie, bowiem wszystkie należą do grup C i D; mała liczba źródeł (zaledwie 9) nie pozwala jednak na przywiązywanie do tego faktu większej wagi.

### Podsumowanie

Przeprowadzona analiza pokazuje, że zmienność składu chemicznego karpackich wód siarczkowych nie ma charakteru całkowicie losowego. Kształtuje się ona niewątpliwie pod wpływem zróżnicowanych warunków litologicznych i tektonicznych. Zależności te są skomplikowane i ich rozpoznanie wymaga dalszych badań, w szczególności — uwzględnienia także źródeł niesiarczkowych.

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej Zakładu Geologii Ogólnej i Matematycznej oraz Zakładu Stratygrafii i Geologii Regionalnej Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, finansowanej przez KBN (umowy nr 11.11.140.808 i 11.11.140.890).

### Literatura

- ALEXANDROWICZ S.W. 1981 — Ilościowe metody taksonomiczne w klasyfikacji wód mineralnych. *Geologia*, 7: 31–48.  
 DOWGIAŁO J. & KARSKI A. & POTOCKI I. 1969 — *Geologia surowców balneologicznych*. Wyd. Geol.  
 PACZYŃSKI B. & PŁOCHNIEWSKI Z. 1996 — *Wody mineralne i lecznicze Polski*. Państw. Inst. Geol.  
 RAJCHEL L. 1998 — *Wody mineralne i akratepegi Krakowa*. *Prz. Geol.*, 46: 1139–1145.  
 RAJCHEL L. 2000 — *ródła wód siarczkowych Karpatach polskich*. *Geologia*, 26: 309–373.  
 TOU J. T. & GONZALES R. C. 1974 — *Pattern recognition principles*. Addison-Wesley, London.