

## Typy chemiczne wód podziemnych Krynicy

Wojciech Ciężkowski\*, Jacek Kozłowski\*

*Analiza składu chemicznego wód podziemnych Krynicy pozwoliła na wydzielenie ośmiu typów hydrochemicznych wód, formujących się w odmiennych warunkach. Najbardziej precyzyjną metodą wydzielenia typów hydrochemicznych okazała się analiza wykresów zależności mineralizacji od zawartości głównych jonów. Największe podobieństwo zaobserwowano dla par ujęć: Jan A i Jan B, nr 1 i nr 7, Zuber I i Zuber IV.*

**Słowa kluczowe:** wody podziemne, typy hydrochemiczne, Krynica

Wojciech Ciężkowski & Jacek Kozłowski — **Chemical types of ground-waters from Krynica.** Prz. Geol., 47: 560–563.

*S u m m a r y.* Analysis of chemical composition of ground-waters at Krynica allowed to extract eight hydrochemical types of water. Their chemical composition formed under different conditions. The most precise for analysing were diagrams of relationships between total dissolved solids and content of main ions. The highest similarity is characteristic for waters of intakes: Jan A and Jan B, nr 1 and nr 7, Zuber I and Zuber IV, respectively.

**Key words:** groundwaters, hydrochemical types, Krynica

Krynica jest miejscowością, w której znajduje się wiele ujęć wód podziemnych. Większość z nich ujmuje wody uznane za lecznicze. Grupując wody podziemne w typy hydrochemiczne można wyciągać ogólniejsze wnioski co do warunków kształtowania się składu chemicznego w obrębie jednej grupy wód. W szczególności ma to znaczenie w przypadku występowania wielu typów wód na obszarze o zaangażowanej tektonice i zmiennej litologii.

Taka sytuacja ma miejsce w Krynicy, gdzie kilkadziesiąt ujęć wód zwykłych i leczniczych znajduje się na znacznej powierzchni i ujmuje wody na różnych głębokościach do ok. 1000 m. Wody te charakteryzują się również znacznymi różnicami wielkości mineralizacji od ok. 0,3 do blisko 30 g/dm<sup>3</sup>.

Niniejsza praca ma na celu wydzielenie podstawowych typów chemicznych wód podziemnych na podstawie podobieństwa ich składu jonowego. Wydzielenie poszczególnych typów zostało dokonane na podstawie wyników 560 analiz chemicznych wód z 49 ujęć z lat 1878–1995, częściowo opublikowanych (Jarocka, 1975). Były to tzw. analizy kontrolne, wykonywane zwykle raz do roku przez laboratorium Biura Projektów „Balneoprojekt” do końca lat osiemdziesiątych, a następnie przez laboratorium Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu Akademii Górniczo-Hutniczej. Podstawowe informacje o poszczególnych ujęciach i ujmowanych w nich wodach zestawiono w tab.1.

Szczegółowe omówienie warunków geologicznych obszaru Krynicy jest zawarte w pracy Oszczycki i in. (1998), w której została przedstawiona także najnowsza mapa geologiczna tego rejonu wraz z lokalizacją większości ujęć wziętych pod uwagę.

Przy charakterystyce typów wody posłużono się zapisem zaproponowanym przez Szczukariewa i Prikońskiego.

Niniejszy tekst jest rozwinięciem referatu przedstawionego przez autorów podczas Szkolenia Służby Geologicznej Resortu Zdrowia i Opieki Społecznej, które odbyło się w Krynicy w dniach 8–10.12.1997 r. Powstał on w ramach projektów Komitetu Badań Naukowych: celowego — 9T12B00896C/2971 oraz badawczego — 9T12B01613.

### Uzyskane wyniki

Dla rozdziału wód na poszczególne typy hydrochemiczne posłużono się kilkoma metodami graficznymi. Metody te szczegółowo zostały przedstawione np. przez Macioszczyk (1987).

Przy wydzieleniu poszczególnych typów brano pod uwagę tylko te jony, które występowały w ilościach ponad 20% mwał sumy anionów lub kationów. Jony pojawiające się okresowo lub nie występujące w wodach z wszystkich ujęć danego typu w takich ilościach umieszczono w nazwie typu wody w nawiasie.

Najbardziej pogładowym jest przedstawienie typów wód na wykresach Schoellera. Na wykresach tych (ryc. 1) uwzględniono zawartość najważniejszych jonów w mwał/dm<sup>3</sup>, umieszczając je na równoległych liniach pionowych, na których wartości odpowiadające wynikom oznaczeń naniesiono w skali logarytmicznej. Wyniki analiz chemicznych przedstawione są tu zatem w postaci linii łamanych. Do poszczególnych typów zaliczono więc wody wykazujące podobny przebieg charakteryzujących je linii. Łącząc liniami punkty odpowiednio najwyższych i najniższych zawartości poszczególnych jonów otrzymano pole charaktryzujące dany typ wody.

Na ryc. 1 przedstawiono podstawowe typy wód podziemnych wydzielone tym sposobem na obszarze Krynicy. Wykres (ryc. 1a) pokazuje wody zwykłe o najniższych mineralizacjach (0,3–1,2 g/dm<sup>3</sup>), charakteryzujące się zróżnicowanymi typami chemicznymi, przy czym wśród anionów zawsze przeważa HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, wśród kationów natomiast dominują Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup>, a ich zawartość jest często zbliżona do siebie.

Kolejnym jest typ HCO<sub>3</sub>-Ca-(Mg)-(Na) (ryc. 1b), do którego zaliczono szczyty wymienione w tab. 1 pod numerami od 17 do 42. Chociaż wielkość mineralizacji różni się w tych wodach dość znacznie, od 0,5 do 5,1 g/dm<sup>3</sup>, to jednak dominacja jonów wodorowęglanowego i wapniowego jest wyraźna.

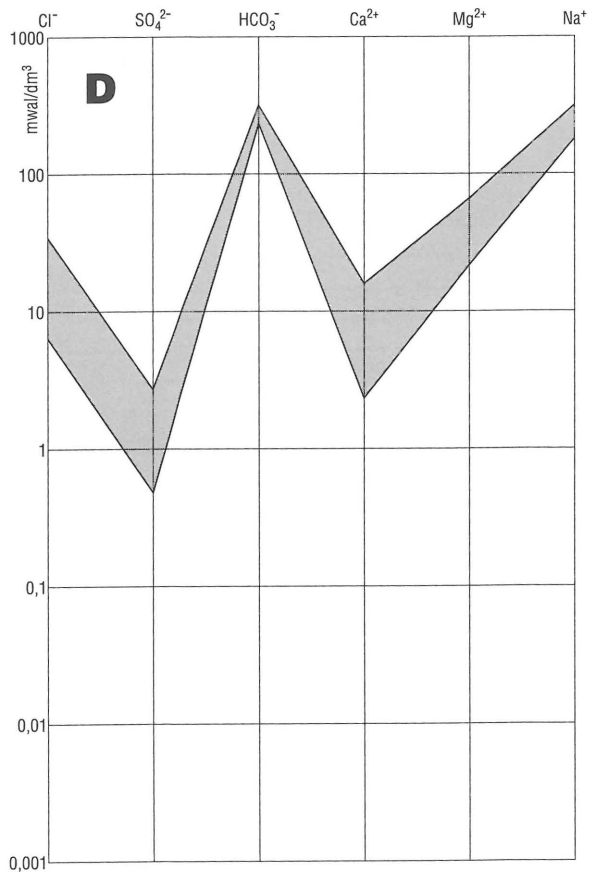
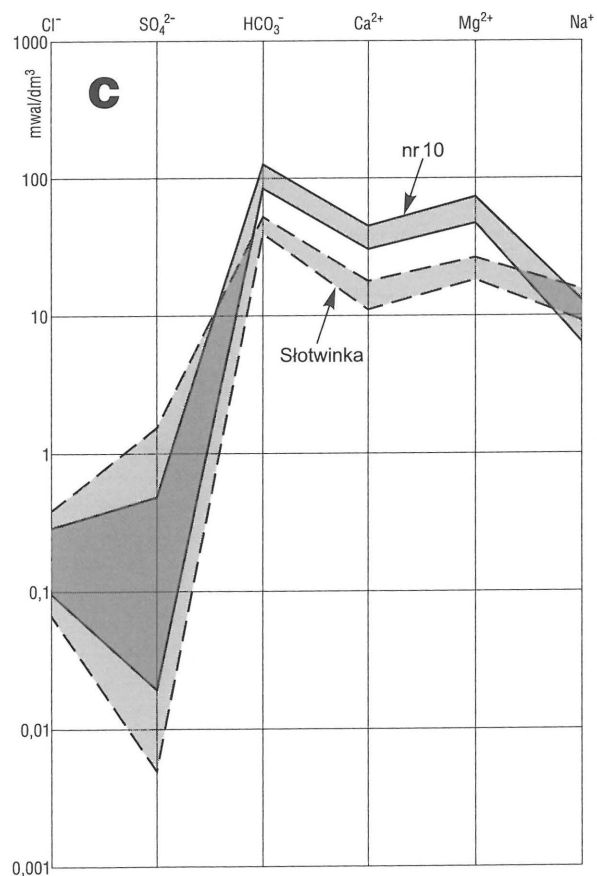
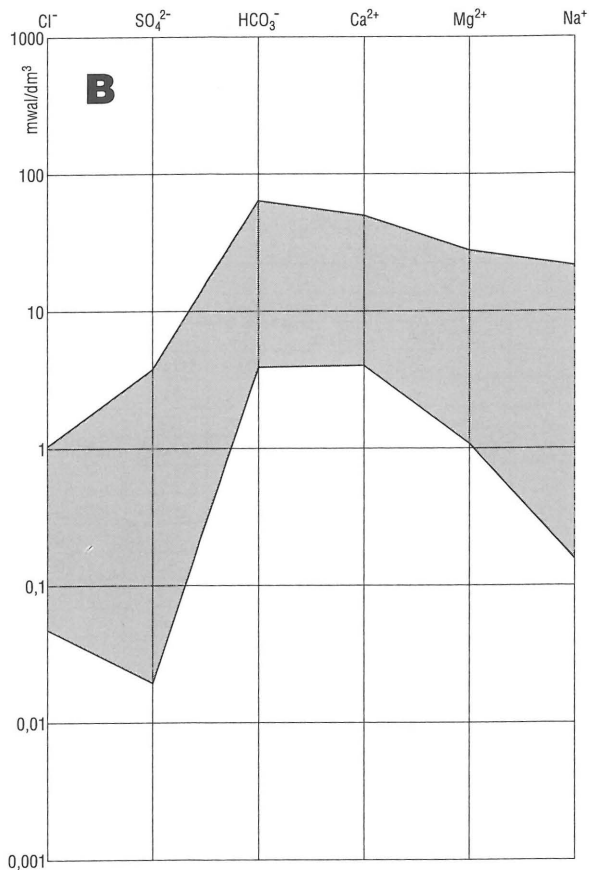
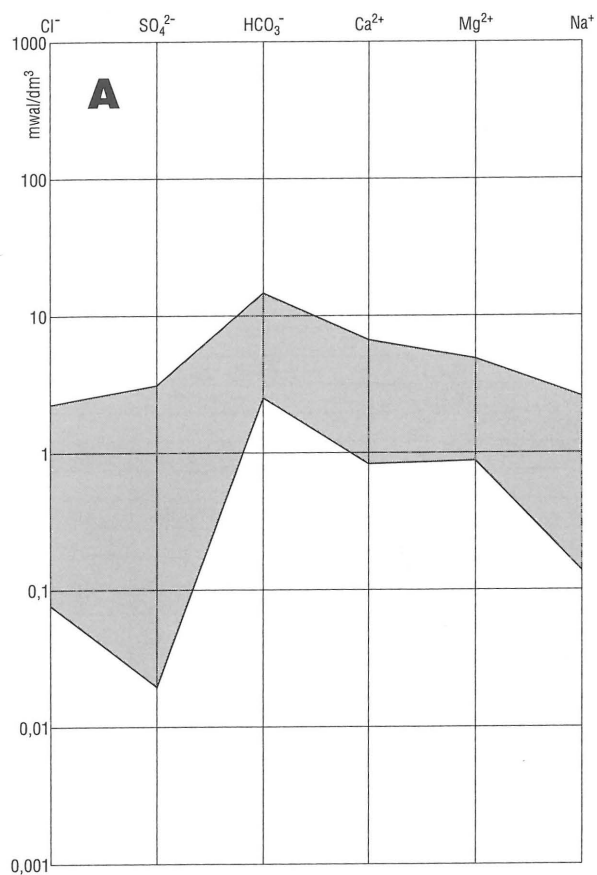
Do przedstawionego na ryc. 1c typu HCO<sub>3</sub>-Mg-(Na)-(Ca) zaliczyć można wody ujęć Słotwinka i nr 10. Wody z tych ujęć również znacznie różnią się wielkością mineralizacji w granicach od 3,2 do 10,2 g/dm<sup>3</sup>, jednak kształty linii łamanych na diagramie Schoellera są bardzo podobne, wskazując na zbliżone warunki formowania się składu tych wód.

Wyraźnie odmienny skład mają wody typu zuber (ryc. 1d). Charakteryzują się one bardzo wysoką mineralizacją (21,1–29,4 g/dm<sup>3</sup>) oraz typem HCO<sub>3</sub>-Na-(Mg).

Drugą metodą, która miała potwierdzić poprawność dokonanych wydzieleni różnych typów wód było zastosowanie diagramów Pipera. Na diagramach przedstawiono względną zawartość głównych jonów, w % mwał w trzech konfiguracjach: na diagramie kationów, na diagramie anionów i na diagramie zbiorczym (ryc. 2).

Analiza diagramów nie pozwoliła na wyraźne rozdzielenie typów chemicznych analizowanych wód, a nowych informacji dostarcza tylko trójkąt kationów. Dane na nim zawarte wskazują na odrębność składu wód niektórych ujęć zaklasyfikowanych

\*Zakład Geologii i Wód Mineralnych, Instytutu Górniczego, Wydział Górniczy, Politechnika Wrocławska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław



**Ryc. 1.** Typy wód podziemnych Krynicy na wykresie Schoellera: a) wody zwykłe; b) wody wodorowęglanowe z przewagą jonu  $\text{Ca}^{2+}$  wśród kationów; c) wody wodorowęglanowe z przewagą jonu  $\text{Mg}^{2+}$  wśród kationów; d) wody typu „zuber”  $\text{HCO}_3\text{-Na-(Mg)}$

**Fig. 1.** Types of ground-waters of Krynica on the Schoeller diagram: a) shallow waters; b) bicarbonate waters with  $\text{Ca}^{2+}$  as the main cation; c) bicarbonate waters with  $\text{Mg}^{2+}$  as the main cation; d) „zuber” waters of  $\text{HCO}_3\text{-Na-(Mg)}$  type

Tab. 1. Typy chemiczne wód podziemnych Krynicy

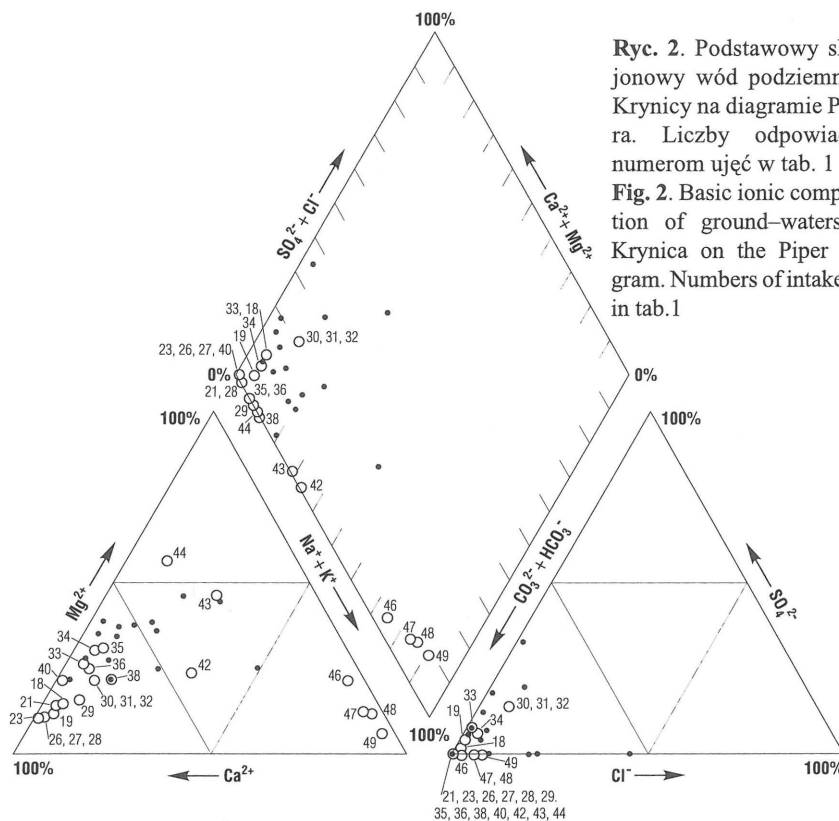
numer ujęcia	nazwa ujęcia	liczba analiz	głębokość ujęcia m	okres próbowania	mineralizacja		zależność $M = f(\text{HCO}_3^-)$ g/dm <sup>3</sup>	współczynnik korelacji
					średnia arytmetyczna	odchylenie standardowe		
<b>wody zwykłe, typ HCO<sub>3</sub>-(Cl)-(SO<sub>4</sub>)-Ca-(Mg)-(Na)</b>								
1 - 16	wszystkie ujęcia wód zwykłych	19		1984-1994	0,54	0,25	-	-
<b>typ HCO<sub>3</sub>-Ca</b>								
pierwsza grupa ( $\text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ , w g/dm <sup>3</sup> )								
17	odw. obs. 1 k. Jana	4	3,3	1985-1986	1,00	-	-	-
18	Józef	32	źródło	1936-1995	1,12	0,66	$y = -1,64 x - 73,75$	0,947
19	nr 6	22	157	1963-1995	1,16	0,05	$y = -1,47 x - 60,97$	0,952
20	odw. obs. 7 k. Jana	1	18	1985	1,20	-	-	-
21	Słoneczne 2 (nr 16b)	15	źródło	1980-1995	1,90	0,20	$y = -1,43 x - 124,16$	0,996
22	odw. obs. 13a k. Jana	1	-	1986	1,91	-	-	-
23	nr 8	22	300	1963-1995	1,99	0,24	$y = -1,28 x + 134,94$	0,997
24	stud. k. Dobrodzieja	1	-	1961	2,11	-	-	-
25	odw. obs. 10 k. Jana	1	32	1986	3,00	-	-	-
26	nr 5 (Tadeusz)	26	231	1953-1995	3,69	0,54	$y = -1,33 x + 88,95$	0,998
27	nr 25	1	500	1976	4,67	-	-	-
28	nr 4a	1	-	1980	4,92	-	-	-
druga grupa ( $\text{Mg}^{2+} \approx \text{Na}^+$ , w g/dm <sup>3</sup> )								
29	Zródł Główny	33	źródło	1933-1995	2,97	0,43	$y = -1,37 x + 10,97$	0,997
<b>typ HCO<sub>3</sub>-Ca-Mg</b>								
pierwsza grupa ( $\text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ , w g/dm <sup>3</sup> )								
30	Jan C	23	źródło	1964-1992	0,65	0,07	$y = -2,17 x + 150,30$	0,731
31	Jan B	23	źródło	1964-1992	0,71	0,07	$y = -1,39 x + 118,11$	0,956
32	Jan A	23	źródło	1964-1992	0,74	0,08	$y = -1,45 x + 79,01$	0,964
33	nr 7	22	210	1963-1995	1,25	0,08	$y = -1,52 x - 55,88$	0,952
34	nr 1	25	188	1963-1995	1,26	0,06	$y = -1,26 x + 121,47$	0,970
35	nr 9	24	189	1963-1995	4,37	0,14	$y = -1,37 x - 152,44$	0,970
36	nr 18	15	251	1970-1995	4,91	0,23	$y = -1,28 x + 142,79$	0,996
druga grupa ( $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$ , w g/dm <sup>3</sup> )								
37	Dobrodziej	1	źródło	1961	1,42	-	-	-
38	Słoneczne 1 (nr 15)	11	źródło	1971-1981	2,70	0,17	$y = -1,33 x + 16,99$	0,992
trzecia grupa ( $\text{Mg}^{2+} \gg \text{Na}^+$ , w g/dm <sup>3</sup> )								
39	odw. obs. 12 k. Jana	1	12	1985	1,62	-	-	-
40	nr 3	11	237	1972-1995	3,78	0,36	$y = -1,35 x - 42,31$	0,997
<b>typ HCO<sub>3</sub>-Ca-Mg<math>\approx</math>Na</b>								
41	B-2	1	125	1959	4,92	-	-	-
<b>typ HCO<sub>3</sub>-Ca-Na-Mg</b>								
42	nr 14 (Mieczysław)	35	57	1963-1995	4,46	0,34	$y = -1,41 x - 186,69$	0,996
<b>typ HCO<sub>3</sub>-Mg-Na-Ca</b>								
43	Słotwinka	33	2	1906-1995	4,01	0,25	$y = -1,33 x - 90,40$	0,993
<b>typ HCO<sub>3</sub>-Mg-Ca</b>								
44	nr 10	16	425	1966-1995	9,32	0,94	$y = -1,25 x + 172,54$	0,998
<b>typ HCO<sub>3</sub>-Cl-Na-Mg</b>								
45	B-1	1	300	1959	21,7	-	-	-
<b>typ HCO<sub>3</sub>-Na-(Mg)</b>								
46	Zuber II	32	670	1963-1995	21,57	0,85	$y = -1,28 x + 1373,59$	0,994
47	Zuber I	33	810	1929-1995	24,75	0,30	$y = -1,37 x + 1063,49$	0,984
48	Zuber IV	20	803	1973-1995	27,64	0,48	$y = -1,56 x - 2440,00$	0,990
49	Zuber III	31	919	1963-1995	28,14	0,66	$y = -1,67 x - 3767,00$	0,952

metodą Schoellera do konkretnego typu. Wody, np. ujęcia nr 14 (Mieczysław), zaliczone za pomocą pierwszej metody do typu HCO<sub>3</sub>-Ca-(Mg)-(Na), na ryc. 2 wykazują wyraźnie inny skład jonowy w porównaniu do pozostałych wód tego typu (w szczególności odnosi się to do diagramu kationów). Pozostałe diagramy (anionów i zbiorczy) są już mniej czytelne, choć wyraźnie widać na nich odrębność wód typu zuber.

Trzecią z zastosowanych metod — jak się okazuje najbardziej — jest analiza wykresów zależności zawartości poszczególnych jonów od mineralizacji wód. Zakłada się, że w wodach

danego wydzielonego typu, chociaż mają one różną mineralizację, proporcje w zawartości poszczególnych składników pozostają prawie stałe. Ilustruje to wykres na ryc. 3, na którym przedstawiono przykładowo niektóre wody typów HCO<sub>3</sub>-Ca i HCO<sub>3</sub>-Ca-Mg, a także wody zwykłe ujęte w dolinie Szczawicznych Potoków. Widać tu, że wraz ze zwiększającą się mineralizacją wzrasta zawartość poszczególnych jonów, a wzrost ten ma charakter liniowy

Jednak dla wód z ujęć, które okazywały się na poprzednich wykresach podobne do siebie, ujawnia się tu ich wyraźne zróżnicowanie. Dlatego też szczegółowy podział wód podziemnych



Ryc. 2. Podstawowy skład jonowy wód podziemnych Krynicy na diagramie Piper. Liczby odpowiadają numerom ujęć w tab. 1

Fig. 2. Basic ionic composition of groundwaters of Krynica on the Piper diagram. Numbers of intakes as in tab.1

Wydzielenie to nastąpiło na podstawie zawartości w  $\text{g/dm}^3$  pozostałych kationów —  $\text{Na}^+$  i  $\text{Mg}^{2+}$ . W poszczególnych typach znalazły się wody o różnej mineralizacji, wypływające tak ze źródeł jak i ujęte otworami na znacznych głębokościach.

Wody o najwyższej mineralizacji, od 21 do 29  $\text{g/dm}^3$ , charakteryzują się typem  $\text{HCO}_3\text{-Na-(Mg)}$  i noszą nazwę zuberów. Napotkano je na głębokościach od ok. 500 do 919 m. Pomimo wyraźnego zróżnicowania pomiędzy nimi w zawartości niektórych jonów ( $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Cl}^-$ ) wody z poszczególnych ujęć charakteryzują się niewielkimi wahaniami składu chemicznego.

Między wspomnianymi powyżej typami wód  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  i  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ , a zuberami wydzielono pięć innych typów wód, obejmujących jednakże tylko wody z pojedynczych ujęć. Wody tych typów posiadają średnią mineralizację większą od 4  $\text{g/dm}^3$ , najczęściej czterojonowy skład oraz występowanie na głębokościach dziesiątków i setek metrów, z wyjątkiem źródła Słotwinki.

Tak duże zróżnicowanie typów wód, wydzielenie w nich grup, jak i zmienność składu wody w odniesieniu nawet do pojedynczych ujęć wskazują,

pomimo pewnych podobieństw, na wyraźne zróżnicowane warunki formowania się składu wód z poszczególnych ujęć Krynicy. Pełne podobieństwo obserwuje się jedynie w przypadku wód ujęć Jan A i Jan B, nr 1 i nr 7 oraz Zuberów I i IV.

Linijowe zależności pomiędzy zawartościami różnych jonów a mineralizacją wody można opisać równaniami (graficznie niektóre z nich zostały przedstawione na ryc. 3). W tab.1 przedstawiono przykładowo równania takiej zależności w odniesieniu do jonu wodorowęglanowego. Uwagę zwracają bardzo wysokie wartości obliczonych współczynników korelacji, które grupują się powyżej 0,95.

## Zakończenie

Złożona budowa geologiczno-tektoniczna obszaru występowania większości ujęć wód mineralnych powoduje występowanie wielu izolowanych poziomów wód podziemnych. Wyraźnie szczelinowy charakter zbiorników pozwala na występowanie obok siebie wód znacznie różniących się mineralizacją, typem hydrochemicznym, czasem nawet przy podobnej głębokości ujęć.

Przedstawiony podział wód podziemnych Krynicy na typy chemiczne jest jednym z elementów kompleksowej analizy złoża wód leczniczych. Dalszym krokiem w tym zakresie będzie opracowanie przestrzennego rozmieszczenia wód poszczególnych typów. Dodatkowo uwzględnienie budowy geologicznej, warunków tektonicznych oraz szczegółowej charakterystyki poszczególnych ujęć wód pozwoli na stworzenie modelu warunków hydrogeochemicznych na tym obszarze.

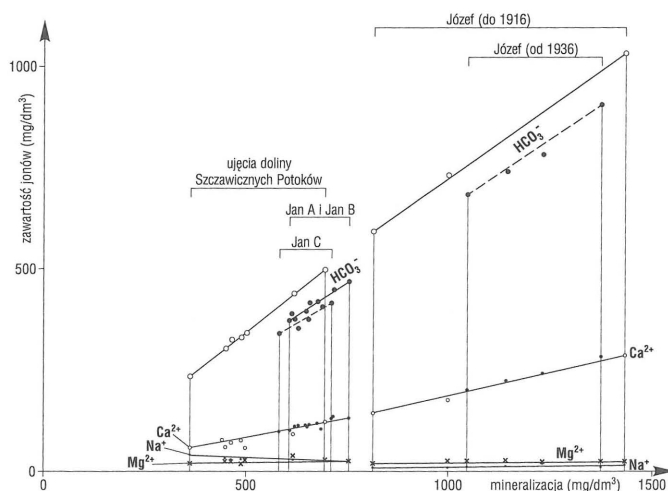
## Literatura

- JAROCKA A. 1976 — Analizy fizyko-chemiczne wód leczniczych, wód stołowych, borowin. Problemy Uzdrowiskowe. Nr 9/12 (107/110), 1–429.  
 MACIOSZCZYK A. 1987 — Hydrogeochemia. Wyd. Geol., Warszawa.  
 OSZCZYPKO N., MALATA E., OSZCZYPKO-CLOWES M., DUŃCZYK L. 1998 — Budowa geologiczna Krynicy (płaskowina magurska): 549–559.

Krynicy na poszczególne typy oparto na interpretacji takich wykresów; typy wód wydzielone na podstawie podobieństwa zależności mineralizacji od zawartości poszczególnych jonów przedstawiono w tab. 1.

Jako odrębna grupa pozostały nadal wydzielone wody zwykłe, nie zawierające dwutlenku węgla, charakteryzujące się najniższą mineralizacją i zmiennym składem chemicznym.

Natomiast wśród wód zmineralizowanych wyodrębniono osiem głównych typów, biorąc pod uwagę zawartość jonów powyżej 20% mwał sumy anionów lub kationów. Typy  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$  i  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$  rozdzielono dodatkowo na zróżnicowane grupy.



Ryc. 3. Zależności pomiędzy zawartością niektórych jonów a mineralizacją wód zwykłych doliny Szczawicznych Potoków oraz szczaw z ujęć Jan i Józef

Ryc. 3. Relationships between particular ions' content and total dissolved solids for shallow groundwaters of Szczawiczne Potoki valley and for  $\text{CO}_2$ —rich waters of intakes Jan and Józef