NESTOR OSZCZYPKO
Karpacka Stacja Terenowa IG

# UWAGI NA TEMAT WYSTĘPOWANIA ŹRÓDEŁ SIARKOWODOROWYCH W DOLINIE DUNAJCA

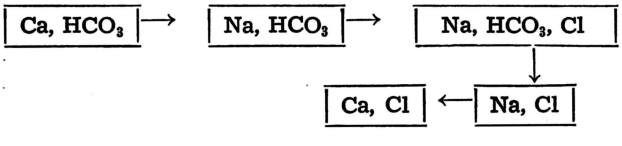
W POLSKICH KARPATACH fliszowych znane są liczne miejsca występowania źródeł siarkowodorowych. Często spotyka się je w jednostce śląskiej w warstwach menilitowych i krośnieńskich oraz w jednostce grybowskiej w tzw. warstwach „czarnych". We fliszu podhalańskim opisywane były przez T. Macioszczyka (8) w warstwach zakopiańskich. Poniżej omówione zostaną źródła występujące w jednostce magurskiej między Nowym Sączem, a Czorsztynem (ryc.).

Część z nich poddana została szczegółowym badaniom hydrochemicznym w lecie 1962 r. Analizy chemiczne wód wykonane zostały w Wojewódzkiej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej w Krakowie. Opisywane wody najczęściej występują w stropowej części warstw podmagurskich, rzadziej w inoceramowych i magurskich. Jedno z badanych źródeł (nr 2) związane jest najprawdopodobniej z miocenem występującym w kotlinie sądeckiej. Większość źródeł ma charakter szczelinowo-warstwowy. Mineralizacja badanych wód wahała się od 990,64 mg/l (źródło nr 5) w Jastrzębiu do 377,50 mg/l (źródło nr 1) w Naściszowej. Analizowane próbki odznaczały się odczynem obojętnym lub słabo alkalicznym: pH = 7,15 — 8,05 (tab.). Wśród anionów zdecydowanie przeważał jon $HCO_3$ i tylko w źródle nr 6 w Barcicach jon $SO_4^{2-}$ występował w ilości ponad 10% mg równoważników (tab.). Natomiast z kationów najczęściej występowały jony $Ca^{2+}$ i $Mg^{2+}$, a w okolicach Czorsztyna dodatkowo jony $Na^+$.

Najczęstszym typem wód w okolicy Nowego Sącza są wody dwuwęglonowo-magnezowo-wapniowe (wg klasyfikacji S. A. Szczukariewa). Dla okolic Czorsztyna charakterystyczny jest typ wód dwuwęglanowo-sodowo-magnezowo-wapniowych. Źródło nr 3 występujące w warstwach inoceramowych reprezentuje dwuwęglanowo-wapniowy typ wód (ryc., tab). W miejscowości Jastrzębie (źródło nr 5) występuje bardzo rzadki, szczególnie wśród wód słodkich, typ wód dwuwęglanowo-sodowych.

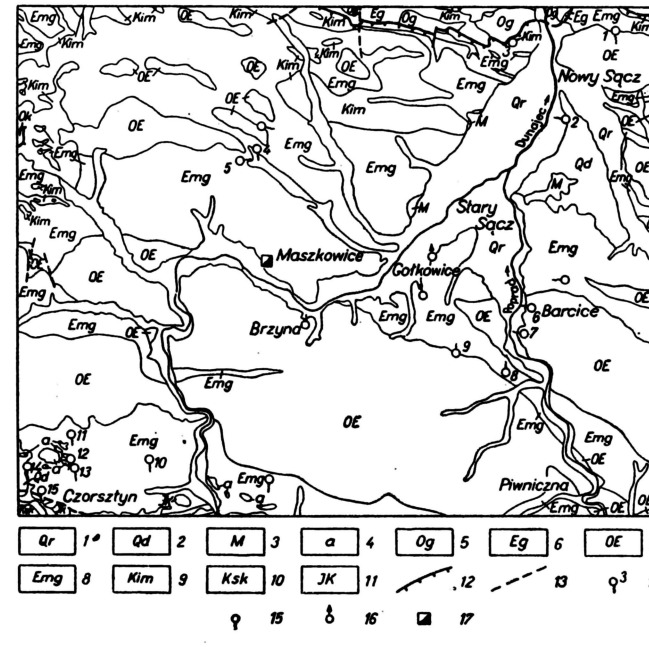
Najwyższą zawartość siarkowodoru stwierdzono w źródle nr 2 w Nowym Sączu 63,9 mg/l (tab.), które związane jest z utworami mioceńskimi. Wody siarkowodorowe występujące w utworach fliszowych charakeryzują się niższą zawartością $H_2S$, a mianowicie: od 19,6 mg/l (źródło nr 6) w Barcicach, do ilości śladowych np. w źródle nr 1 (tab.). Siarkowodór jako słaby kwas ulega częściowej dysocjacji przy pH > 7. Ponieważ w naszym przypadku wody mają odczyn słabo alkaliczny, wobec tego zgodnie z O. A. Alekinem (1) w wodzie będzie przeważał jon wodosiarczanowy ($HS^-$) nad wolnym $H_2S$. W jednym tylko przypadku na badanym terenie zanotowano suchą ekshalację siarkowodoru — mianowicie na tarasie Dunajca w Gołkowicach w czasie głębienia studni napotkano siarkowodór w spągu glin napływowych, powyżej zwierciadła wód gruntowych.

We wszystkich badanych próbkach współczynnik $\frac{rNa}{rCl} > 1$, zatem nadmiar jonów $Na_a^+$ wchodzi w reakcję z dwuwęglanami. M. I. Wróblewski (12) podał następujący schemat strefowości mineralizacji wód w obszarach geosynklinalnych:




Zgodnie z tym schematem badane wody z okolic Czorsztyna można uważać za pochodzące z niższej strefy hydrodynamicznej niż w kotlinie sądeckiej, jakkolwiek te ostatnie wykazują nieco wyższą mineralizację. Wody siarkowodorowe w okolicach Nowego Sącza odznaczają się również wyższą twardością od poprzednich. W rejonie sądeckim źródła siarkowodorowe występują najczęściej w stropie warstw podmagurskich, zatem krążenie wód odbywa się przede wszystkim w dobrze rozwiniętych systemach spękań w warstwach magurskich. Natomiast w okolicy Czorsztyna źródła związane są głównie z niższymi bardziej łupkowymi partiami warstw podmagurskich (ryc.). Pojawienie się siarkowodoru w wodach podziemnych uwarunkowane jest wpływami o charakterze organicznym i nieorganicznym. Siarkowodór powstać może wskutek rozkładu substancji białkowych zawierających w swym składzie siarkę (np. w częściach dennych zbiorników wodnych w wyniku gnicia rozmaitych szczątków organicznych). Prócz tego siarkowodów często powstaje w wodach zawierających siarczany wskutek ich redukcji w środowisku beztlenowym przy udziale bakterii.

Możliwość powstania siarkowodoru przez rozkład substancji białkowych w naszym przypadku należy raczej wykluczyć ze względu na to, że procesy te w skałach zdiagenezowanych już się nie odbywają. Zatem obecność siarkowodoru w wodach podziem-




*Mapa geologiczna wg S. Sokołowskiego (1958).*

1 — holocen, 2 — plejstocen, 3 — miocen, 4 — andezyty; Seria grybowska; 5 — warstwy grybowskie „szare", 6 — warstwy grybowskie „czarne', Seria magurska: 7 — warstwy magurskie i podmagurskie, 8 — warstwy podmagurskie, hieroglifowe (beloweskie), łupki pstre i margle, piaskowce ciężkowickie, 9 — warstwy inoceramowe; Seria pasa skałkowego: 10 — kreda górna skałkowa, 11 — „malmo-kreda" i jura serii pienińskiej i przejściowej, 12 — nasunięcia, 13 — uskoki, 14 — źródła siarkowodorowe — (analizowane), 15 — źródła siarkowodorowe, 16 — sucha ekshalacja siarkowodoru, 17 — miejsce występowania gipsów.

*Geological map after S. Sokołowski (1958)*

1 — Holocene, 2 — Pleistocene, 3 — Miocene, 4 — andesites; Grybów series; 5 — „grey" Grybów beds, 6 — „black" Grybów beds, Magura series, 7 — Magura and Sub-Magura beds, 8 — Sub-Magura beds, hieroglyphic beds, variegated shales and marls, Ciężkowice sandstones, 9 — inoceramian beds; Klippen belt series: 10 — Upper Cretaceous of Klippen type, 11 — „Malm-Cretaceous" and Jurassic of the Pieniny and transition series, 12 — overfolds, 13 — faults, 14 — $H_2S$-springs (analysed), 15 — $H_2S$-springs, 16 dry exhalation of $H_2S$, 17 — site of gypsum occurrences.

nych na omawianym obszarze można jedynie wytłumaczyć za pomocą drugiej teorii, tzn. redukcji jonów siarczanowych. Do powstania tych ilości siarkowodoru, jakie obserwujemy w wodach podziemnych w dolinie Dunajca, konieczna jest obecność podwyższonych ilości jonów $SO_4^{2-}$, przy jednoczesnym występowaniu związku organicznych. Jony $SO_4^{2-}$ pochodzić mogą z utlenienia siarczków żelaza, których drobne skupienia częs'o się spotyka zarówno w warstwach magurskich, jak i podmagurskich. Proces utlenienia pirytu w zasadzie odbywa się powyżej zwierciadła wód podziemnych i przebiega według reakcji:

$$FeS_2 + 3{,}5O_2 + H_2O \longrightarrow FeSO_4 + H_2SO_4 \quad (12)$$

Wietrzenie pirytów w omawianych warstwach może być czynnikiem powodującym wzbogacenie wód podziemnych w jon siarczanowy. Część jonów $SO_4^{2-}$ może pochodzić również z rozpuszczenia drobnych skupień i nalotów gipsowych, jakie spotyka się na omawianym obszarze. Ostatnio M. Książkiewicz (7) opisał występowanie gipsów w Maszkowicach (ryc.) na SW od Starego Sącza. W miejscowości tej liczne żyły krystalicznego gipsu o grubości 2—3 mm, a wyjątkowo i 10 mm wypełniają szczeliny w piaskowcach i mułowcach warstw magurskich. M. Książkiewicz (7) uważa, że gips ten pochodzi z osadów lagunowych, jakie mogły powstawać wzdłuż kordyliery północnej, która dostarczała materiału do zbiornika magurskiego. Osuwiska powstające na podwodnym skłonie kordyliery mogły podciąć według M. Książkiewicza (7), barierę, która oddzielała lagunę i w ten sposób osady lagunowe zawierające gips mogły być niesione prądem zawiesinowym i wymieszane z osadami zbiornika magurskiego. W późniejszym okresie krążące wody mogły rozpuścić gipsy, które następnie krystalizowały w spękaniach. Jeżeli przyjmiemy za M. Książkiewiczem (7), że gipsy te pochodzą z redepozycji, to należy się spodziewać ich występowania również wśród osadów magurskich w innych miejscach kotliny sądeckiej. Opisane przez tego autora gipsy mogą być również źródłem jonów siarczanowych, które następnie redukowane wytwarzają siarkowodór, tym bardziej że w pobliżu Maszkowic znane są źródła siarkowodorowe w Brzynie i koło Gołkowic (ryc.).

Należałoby się jeszcze zastanowić nad tym, w jaki sposób przebiega proces redukcji siarczanów. W procesie tym niezbędna jest obecność substancji organicznej, która stanowi pożywkę dla bakterii. W Karpatach fliszowych znaczne ilości substancji organicznych zawierają czarne i brunatne łupki głównie z warstw menilitowych. Według J. Badaka (2) średnia zawartość substancji bitumicznej waha się w granicach od 1 — 2% w serii menilitowej, natomiast w łupkach grybowskich od 0,5 — 1,0%. Zawartość substancji organicznych w warstwach menilitowych Karpat wschodnich M. P. Gabinet i M. J. Jurczakiewicz (4) określili na 3 — 16%. Na omawianym obszarze do chwili obecnej nikt nie analizował zawartości substancji organicznej w łupkach serii ma-

| Źródło nr | Miejscowość | Warstwy | pH | mg/l | | Kationy | | | Aniony | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | mg/l/% mg równoważników | | | | | |
| | | | | $CO_2$ | $H_2S$ | Ca | Mg | Na+K | $HCO_3$ | $SO_4$ | Cl |
| 1 | Naściszowa | kontakt magurskich z podmag. | 7,5 | 5,5 | ślady | 57,6<br>29,7 | 17,6<br>14,7 | 13,0<br>5,6 | 244,0<br>40,8 | 28,8<br>6,2 | 3,6<br>0,6 |
| 2 | Nowy Sącz | miocen | 7,2 | 22,9 | 63,9 | 119,5<br>31,0 | 17,6<br>7,5 | 55,5<br>11,2 | 451,4<br>38,4 | 27,9<br>3,1 | 38,3<br>6,4 |
| 3 | Rdziostów | inoceramowe | 7,3 | 6,6 | ślady | 73,4<br>36,2 | 9,5<br>6,3 | 8,8<br>7,2 | 219,6<br>35,3 | 28,8<br>8,3 | 14,3<br>4,1 |
| 4 | Jastrzębie | podmagurskie | 7,3 | 6,6 | ślady | 74,9<br>34,4 | 12,9<br>15,0 | 8,1<br>3,6 | 250,1<br>37,0 | 39,5<br>7,4 | 6,0<br>1,5 |
| 5 | Jastrzębie | podmagurskie | 8,05 | 0 | ślady | 7,2<br>0,3 | 3,4<br>0,11 | 268,0<br>45,0 | 573,4<br>36,7 | 55,1<br>4,3 | 7,8<br>0,9 |
| 6 | Barcice | magurskie | 7,15 | 22,0 | 19,6 | 124,0<br>27,0 | 41,3<br>14,7 | 40,5<br>8,1 | 475,8<br>34,0 | 158,8<br>14,4 | 2,1<br>0,26 |
| 7 | Wola Krogulecka | magurskie | 7,4 | 4,0 | ślady | 64,8<br>28,0 | 19,8<br>15,8 | 17,9<br>6,3 | 268.4<br>38,6 | 32,5<br>6,1 | 6,8<br>1,6 |
| 8 | Przysietnica | kontakt magurskich z podmag. | 7,65 | 1,7 | 11,1 | 53,2<br>28,2 | 13,7<br>12,0 | 22,0<br>9,8 | 237,9<br>40,6 | 25,9<br>5,6 | 2,8<br>8,3 |
| 9 | Przysietnica | kontakt magurskich z podmag. | 7,5 | 4,0 | ślady | 69,8<br>34,4 | 12,9<br>10,4 | 12,5<br>5,0 | 244,0<br>39,6 | 30,0<br>6,2 | 5,0<br>1,4 |
| 10 | Kotelnica | podmagurskie | 7,3 | 15,8 | ślady | 60,5<br>22,0 | 28,4<br>17,0 | 33,0<br>9,9 | 384,3<br>46,5 | 3,3<br>0,5 | 2,8<br>0,5 |
| 11 | Krośnica | podmagurskie | 7,7 | 4,8 | 4,4 | 36,7<br>24,9 | 16,3<br>18,3 | 12,2<br>6,3 | 207,4<br>43,5 | 2,5<br>0,6 | 4,5<br>1,3 |
| 12 | Krośnica | podmagurskie | 7,2 | 17,6 | ślady | 48,2<br>29,2 | 9,5<br>9,5 | 20,0<br>10,2 | 185,2<br>39,0 | 21,0<br>5,3 | 4,3<br>1,5 |
| 13 | Krośnica | podmagurskie | 7,6 | 2,4 | ślady | 51,8<br>27,1 | 12,9<br>11,1 | 25,9<br>11,5 | 256,2<br>44,5 | 5,3<br>1,2 | 8,8<br>0.9 |
| 14 | Kluszkowce | podmagurskie | 7,5 | 14,9 | ślady | 46,1<br>20,1 | 15,0<br>10,7 | 52,0<br>19,2 | 274,5<br>38, 3 | 25,1<br>4,1 | 12,1<br>2,9 |
| 15 | Czorsztyn | podmagurskie | 7,6 | 10,1 | 5,1 | 67,6<br>29,0 | 14,6<br>10,2 | 30,5<br>10,7 | 292,8<br>41.3 | 29,2<br>5,2 | 3,2<br>0,8 |
| 16 | Krościenko | podmagurskie | 7,2 | 20,2 | ślady | 61,9<br>21,7 | 29,2<br>16,8 | 39,2<br>11,3 | 366,1<br>41,5 | 14,8<br>2,1 | 3,6<br>0,7 |

gurskiej. W okolicach Nowego Sącza czarne łupki opisał H. Kozikowski (5) w spągu warstw magurskich. Podobne łupki obserwował również M. Książkiewicz (6) w okolicach Suchej. Według tego ostatniego autora przypominają one wyglądem łupki warstw menilitowych.

W czasie badań hydrogeologicznych w dolinie Popradu spotkałem czarne łupki w pobliżu Barcic w sąsiedztwie źródeł siarkowodorowych. Można zatem przypuszczać, że na omawianym obszarze występują czarne łupki ilaste wykazujące podwyższoną zawartość substancji organicznych. Bardzo często czynnikiem powodującym rozwój mikroorganizmów redukcyjnych jest ropa naftowa lub węglowodory gazowe. Możliwe, że i w omawianym rejonie część źródeł siarkowodorowych związana jest z przejawami roponośności tego obszaru, jednakże do chwili obecnej objawy takie w sąsiedztwie źródeł zawierających siarkowodór nie były notowane. Również pomiary radioaktywności w miejscach wypływu tych wód nie wykazały podwyższonej aktywności, czego należałoby się spodziewać w przypadku ich związku ze złożami bituminów.

Obecność jonów siarczanowych i substancji bitumicznej stwarza dogodne warunki dla działalności mikroorganizmów. Silne warunki redukcyjne najbardziej sprzyjają rozwojowi mikroorganizmów z rodzaju *Vibriodesulfuricans*. Dla rozwoju mikroorganizmów konieczna jest pewna minimalna zawartość substancji organicznej w wodzie, która według O. Rahna (10) wynosi 0,1 — 0,01%. Natomiast C. E. ZoBell i C. Grant (13) obserwowali bujny rozwój mikroorganizmów przy zawartości substancji organicznych poniżej 0,1 mg/l. Cytowane poprzednio łupki czarne i brunatne zawierają znacznie więcej części organicznych. Na obecność mikroorganizmów w wodzie z omawianych źródeł wskazuje podwyższona zawartość amoniaku oraz wysoka utlenialność, która w źródle nr 12 dochodzi do 280 mg $O_2$/l, a w źródle nr 5 do 79,0 mg $O_2$/l. Dopuszczalna utlenialność dla wód pitnych wynosi 0,5 — 3,0 mg $O_2$/l (9).

W konsekwencji można w następujący sposób przedstawić proces formowania się wód siarkowodorowych. W czasie cyrkulacji wód podziemnych w szczelinowatych piaskowcach magurskich następuje stopniowy wzrost mineralizacji wody. M.in. woda wzbogaca się w jony siarczanowe przez utlenianie rozproszonych ziarn pirytu oraz drobnych skupień gipsu. W spągowej części warstw magurskich krążące wody trafiają w środowisko beztlenowe, gdzie w obecności części organicznych, przy udziale bakterii następuje redukcja siarczanów oraz powstaje siarkowodór. W miejscach wypływu wody na powierzchnię następuje częściowe utlenienie siarkowodoru i wytrącanie się koloidalnej siarki, którą obserwuje się prawie we wszystkich źródłach.

Podany opis formowania się składu chemicznego wód siarkowodorowych odnosi się w zasadzie do źródeł występujących na pograniczu warstw magurskich i podmagurskich w rejonie Nowego Sącza. Nieco odmiennym składem, a zapewne też i genezą, charakteryzują się źródła z okolic Czorsztyna. Odmienny chemizm tych wód może być podyktowany innym wykształceniem litologiczno-facjalnym warstw podmagurskich, co było już wcześniej sygnalizowane (3), bądź też skomplikowaną tektoniką tego obszaru. Należy jeszcze podkreślić, że większość opisywanych źródeł spotykanych jest w strefach zdyslokowanych.

Innym charakterystycznym rysem występowania znacznej części źródeł siarkowodorowych jest ich związek z określonym poziomem litologicznym, w tym przypadku z przejściem warstw magurskich w podmagurskie. Jednoczesny związek opisywanych wód z litologią i tektoniką wskazują na to, że mogą one powstawać w ściśle określonych warunkach w strefach silnie spękanych, gdzie istnieją dogodne warunki do głębszej cyrkulacji wód podziemnych oraz ich spowolnionej wymiany.

## LITERATURA


1. Alekin O. A. — Podstawy hydrochemii. Warszawa 1956.
2. Badak J. — Łupki bitumiczne w utworach serii menilitowej w Karpatach Środkowych (praca doktorska przygotowana do druku).
3. Bober L., Oszczypko N. — Charakterystyka hydrochemiczna kontaktu jednostki magurskiej i Pienińskiego Pasa Skałkowego. „Kwart. Geol." 1963 z. 2.
4. Gabinet M. P., Jurczakiewicz M. J. — Charakterystyka mineralogiczno-geochemiczna warunków facjalnych tworzenia się skał serii menilitowej Wschodnich Karpat. „Rocz. PTG" T. XXXII. z. 1, Kraków 1962.
5. Kozikowski H. — Budowa geologiczna okolic Klęczan i Pisarzowej. IG Biul. 85. Warszawa 1953.
6. Książkiewicz M. — Budowa brzeżnych mas magurskich między Sułkowicami a Suchą. „Rocz. PTG" T. XI. Kraków 1935.
7. Książkiewicz M. — On the Occurrence of Gypsum in the Magura Flysch. Bulletin de L'academie polonaise des sciences. Vol. X, nr 1. Warszawa 1962.
8. Macioszczyk T. — Niektóre problemy hydrogeologiczne źródeł zachodniego Podhala. „Przegl. Geol." 1959, nr 8.
9. Prikłoński W., Łaptiew F. A. — Własności fizyczne i skład chemiczny wód podziemnych. Warszawa 1955.
10. Rahn O. — Salt. A study of its bacterial content. The national Provisioner 1934.
11. Temple K., Delchamps E. — Autotrophie bacteria and the formation of acid in bituminous coal mines. „Appl. Microbiol"., v. 1, nr 5, 1953.
12. Wróblewski M. J. — Mineralnyje wody Centralnego Kawkaza. Leningrad 1962.
13. ZoBell C. E., Grant C. W. — Bacterial activity in dilute nutrient solutions — Sciense v. 96, p. 189, 1942.


## SUMMARY


In the Dunajec valley there occur numerous $H_2S$-springs connected with the formations of the Magura unit. The mineralization of the springs investigated ranges from 990,64 mg/l to 377,50 mg/l. The area of the Nowy Sącz vicinities is characteristic of bicarbonate-magnesium-calcium type of waters, whereas in the area of Czorsztyn there occur mainly waters of bicarbonate-sodium-magnesium-calcium type. The contents of $H_2S$ in the waters connected with formations of the Magura unit oscillate between 19,6 mg/l and quantities in traces. The higher contents of $H_2S$ is to be seen in a spring occurring in the Miocene deposit (63,9 mg/l). The $H_2S$-springs found near Nowy Sącz, occur, in general, within the top part of the Submagura beds, near the black shales.

The author supposes that $H_2S$ may exist in the investigated waters due to the reduction of sulphate ions. The bituminous shales and microorganisms occurring here, are factors causing the reduction there.


## РЕЗЮМЕ


В долине р. Дунаец наблюдается большое количество сероводородных источников, связанных с образованиями Магурской единицы. Минерализация исследованных источников колеблется от 990,64 мг/л до 377,50 мг/л. Окрестности г. Новы-Сонч характеризуются бикарбонатно-магниево-кальциевыми водами; в окрестностях г.Чорштын чаще всего встречаются бикарбонатно-натриево-магниево-кальциевые воды. Содержание сероводорода в водах из источников, связанных с образованиями Магурской единицы, колеблется от 19,6 мг/л до следов. Более высокое содержание сероводорода отмечено в источнике, связанном с миоценовыми породами (63,9 мг/л). Сероводородные источники окрестностей г. Новы-Сонч приурочены, как правило, к кровельной части подмагурских слоев и располагаются по-соседству с черными сланцами.