

Anomalia hydrogeochemiczna w Tatrach – źródło z wodami siarczanowymi

Anna Wolanin¹, Stanisław Chmiel², Mirosław Żelazny¹, Łukasz Jelonkiewicz¹,
Justyna Janusz², Stanisław Hałas³, Andrzej Trembaczowski³

Hydrogeochemical anomaly in the Tatra Mountains – a spring with sulphate water. Prz. Geol., 65: 1025–1028.

Abstract. The paper contains the results of analysis of chemical, isotopic and trace metal composition of anomalous spring water in the Tatra Mts. Obtained data were the basis for an attempt to determine the origin of this hydrogeochemical anomaly. The spring is located in the Tomanowa Valley in the Western Tatra Mts. The spring water is characterized by the mineralization (TDS) above 500 mg/dm³. As regards the chemical composition of the water; Ca²⁺ ions show the highest concentration among cations, while HCO₃⁻ among anions. The spring water has been assigned to the: SO₄-HCO₃-Ca-Mg hydrochemical type. Among trace metals, Sr, Ba, B, Li and Al. reveal the highest concentrations. The oxygen and hydrogen isotopic composition (δ¹⁸O and δ²H) indicates that this is infiltration water. Delta values of oxygen and sulphur isotopes (δ¹⁸O_s and δ³⁴S) of the sulphate ion indicate that SO₄ of this spring water is likely derived from leaching of gypsum or anhydrite evaporites.

Keywords: hydrogeochemical anomaly, spring, chemistry, isotopes, trace metals

Skład chemiczny wody jest uzależniony przede wszystkim od typu i rodzaju skał, przez które przepływa oraz czasu jej krążenia w ośrodku skalnym. Na obszarach o skomplikowanej budowie geologicznej często obserwuje się wyraźne przestrzenne zróżnicowanie chemizmu wód. Mogą występować również anomalie hydrogeochemiczne, czyli odstępstwa chemizmu wód podziemnych od wartości charakterystycznych dla danego środowiska lub jednostki hydrogeologicznej (Dowgiałło i in., 2002). Analiza składu chemicznego wody daje podstawową informację o jej pochodzeniu. W badaniach genezy wód podziemnych ważne, a niekiedy nawet wiodące, znaczenie mają badania izotopowe. Szczególnie istotne znaczenie mają informacje o składzie izotopowym tlenu i wodoru (δ¹⁸O, δ²H). Z kolei za pomocą składu izotopowego siarczanów (δ¹⁸O_s i δ³⁴S) można wyjaśnić pochodzenie siarki w wodach podziemnych (Zuber, 2007).

Celem opracowania jest przedstawienie chemizmu wody źródła o anomalnym dla Tatr składzie oraz próba określenia jego genezy.

OBSZAR I METODY BADAŃ

Badane źródło jest położone w zlewni Tomanowego Potoku w Dolinie Kościeliskiej w Tatrach Zachodnich (ryc. 1). Według Szczegółowej Mapy Geologicznej Tatr w skali 1:10 000 (Piotrowska, 2016), wypływ źródła znajduje się w obrębie dolomitów komórkowych, łupków, piaskowców oraz wapieni triasu dolnego przykrytych plejstoceńskimi, morenowymi głazami i rumoszem.

Podczas badań terenowych wykonano pomiary przewodności (EC), odczynu (pH) i temperatury (T) wody przy użyciu miernika Multi 350 firmy WTW z kombinowaną elektrodą szklaną typu POLYPLAST PRO firmy Hamilton, oraz czujnikiem konduktometrycznym LR-325/01 firmy

WTW o stałej k = 0,1 z wbudowanym czujnikiem temperatury. Próbkę wody do analiz chemicznych pobierano do polietylenowych butelek o objętości 0,5 dm³. Po przefiltrowaniu wody filtrem strzykawkowym 0,45 μm, skład chemiczny wody oznaczono metodą chromatografii jonowej w Laboratorium Hydrologiczno-Chemicznym UJ, przy pomocy chromatografu jonowego DIONEX ICS-2000 z autosamplerem AS-4. System chromatograficzny składający się z modułu anionowego i kationowego pozwala na jednoczesne rozdzielanie i oznaczenie jonów: Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻.

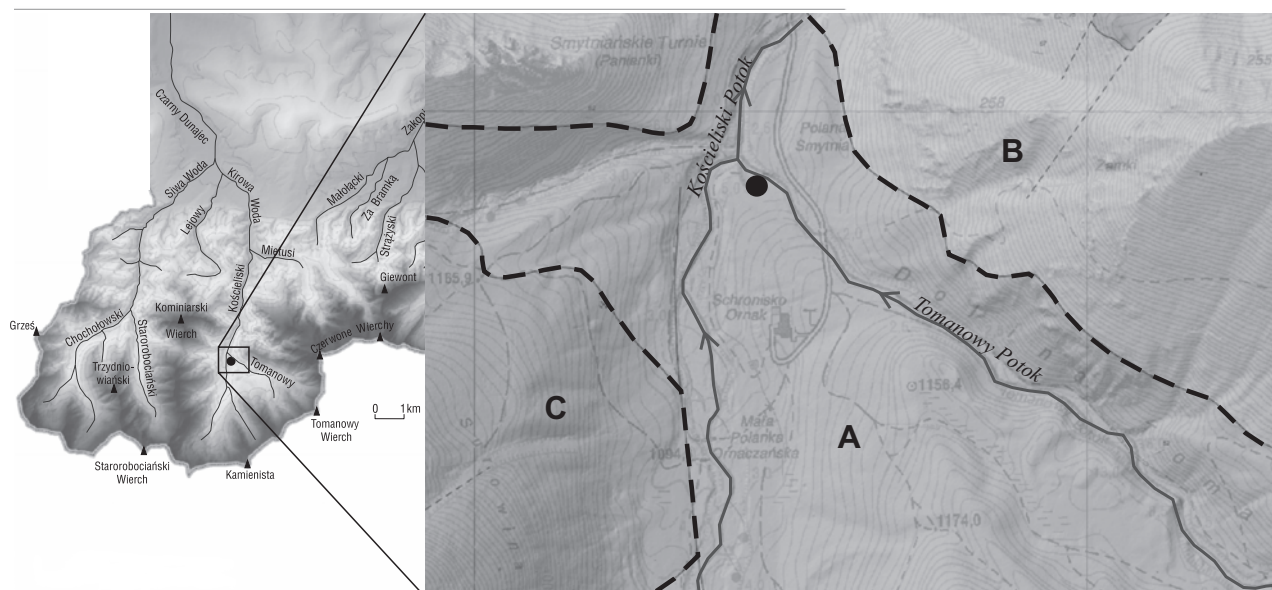
Metale śladowe (Li, Be, B, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Ag, Cd, Cs, Ba, La, Ir, Tl, Pb, Th, U) oznaczono spektrometrem masowym z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) firmy Thermo Scientific model XSERIES2 z komorą kolizyjno-zderzeniowo-reakcyjną, w próbkach zakwaszonych do pH wynoszącego ok. 2. W oznaczaniu metali śladowych stosowano odczynniki spektralnie czyste oraz wodę dejonizowaną oczyszczoną aparatem Simplicity 185 UV firmy Millipore. Do kalibracji spektrometrów wykorzystano wzorce firmy Inorganic Ventures CCS-1, CCS-4 oraz CCS-6. Poprawność wykonywanych analiz weryfikowano certyfikowanymi materiałami odniesienia: EnviroMat ES-L-2 (woda gruntowa o niskim stężeniu pierwiastków) oraz SRM 1643e (metale śladowe w wodzie).

Skład izotopowy wody (δ¹⁸O, δ²H) oznaczono spektrometrem laserowym PICARRO L2130 w Zakładzie Hydrologii UMCS w Lublinie. Wyniki podano względem wzorca V-SMOW. Dokładność analizy składu izotopowego wody wynosiła ±0,1‰ dla δ¹⁸O i ±0,4‰ dla δ²H. Skład izotopowy tlenu i siarki w jonach siarczanowych oznaczano w wytrąconym uprzednio siarczanem barowym, z którego preparowano w sposób ilościowy CO₂ i SO₂ w laboratorium Zakładu Spektrometrii Mas UMCS w Lublinie, według

¹ Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków; anna.wolanin@uj.edu.pl; miroslaw.zelazny@uj.edu.pl; lukasz.jelonkiewicz@uj.edu.pl.

² Zakład Hydrologii, Wydział Nauk o Ziemi i Gospodarki Przestrzennej, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, al. Kraśnicka 2cd, 20-031 Lublin; stanislaw.chmiel@poczta.umcs.lublin.pl, justyna.janusz@poczta.umcs.lublin.pl.

³ Zakład Spektrometrii Mas, Instytut Fizyki, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin; stanislaw.halas@umcs.pl; andrzej.trembaczowski@umcs.pl.



Ryc. 1. Położenie badanego źródła i budowa geologiczna obszaru badań. **A** – dolomity komórkowe, łupki, piaskowce, wapienie; **B** – wapienie i dolomity; **C** – piaskowce kwarcytowe, zlepiące, łupki
Fig. 1. Location of the spring, and the geology of the study area. **A** – cellular dolomite, shales, sandstones, limestones; **B** – limestones, dolomites; **C** – quartzite sandstones, conglomerates, shales

procedur opisanych w publikacjach Halasa i Wolacewicza (1981) oraz Halasa i in. (2007). Wartości $\delta^{18}\text{O}_s$ i $\delta^{34}\text{S}$ mierzono metodą spektrometrii mas z dokładnością $\pm 0,2\%$ względem wzorców V-CDT i V-SMOW.

WYNIKI BADAŃ

Woda w badanym źródle ma odczyn zasadowy ($\text{pH} = 7,5$), jej przewodność wynosi $\text{EC} = 578,7 \mu\text{S}/\text{cm}$, a temperatura $T = 4,3^\circ\text{C}$. Całkowita mineralizacja wody (TDS) przekracza $500 \text{ mg}/\text{dm}^3$. W składzie chemicznym wśród anionów dominują siarczany, a wśród kationów – wapń (tab. 1). Sekwencja wagowa kationów wody tego źródła jest następująca: $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K}$, natomiast dla anionów: $\text{SO}_4 > \text{HCO}_3 > \text{NO}_3 > \text{Cl}$. Największy procentowy udział w strukturze składu chemicznego wśród kationów ma Ca^{2+} , w wśród anionów – SO_4^{2-} . Wg klasyfikacji Szczukariewa-Prikłonskiego jest to woda o typie hydrochemicznym $\text{SO}_4\text{--HCO}_3\text{--Ca--Mg}$ – nienotowanym do tej pory w Tatrach.

Uzyskane wartości stosunku izotopów tlenu i wodoru wynoszą: $\delta^{18}\text{O} = -11,85$ i $\delta^2\text{H} = -77,59$, z kolei wartości delta tlenu i siarki w siarczanach, odpowiednio: $\delta^{18}\text{O}_s = +15,70\%$ i $\delta^{34}\text{S} = +25,19\%$ (tab. 1). Spośród metali śladowych najwyższe stężenia osiągają: Sr, Ba, B, Li, Al (tab. 2).

DISKUSJA WYNIKÓW

Wody źródeł występujących w serii wierchowej Tatr Zachodnich charakteryzują się niską mineralizacją. W serii wierchowej mineralizacja wód źródłanych wynosi średnio $115 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (Małecka, 1989). Przeważnie, wg klasyfikacji Szczukariewa-Prikłonskiego, są to wody 2-, 3- lub 4-jonowe typu: $\text{HCO}_3\text{--Ca--Mg}$, $\text{HCO}_3\text{--Ca}$ i $\text{HCO}_3\text{--SO}_4\text{--Ca--Mg}$. W wodach tych wśród kationów dominuje wapń, a wśród anionów – wodorowęglany. Dotychczas w Tatrach nie stwierdzono obecności źródeł, w których przeważałyby jony siarczanowe nad wodorowęglanowymi. Stężenie siar-

Tab. 1. Parametry fizykochemiczne wody badanego źródła
Table 1. Physico-chemical parameters of spring water

Cecha / Parameter	Jednostka / Unit	Wartość / Value
Ca^{2+}	mg/dm ³	93,86
Mg^{2+}		21,85
Na^+		1,69
K^+		0,78
HCO_3^-		202,12
SO_4^{2-}		205,87
Cl^-		0,43
NO_3^-	1,34	
Ca^{2+}	% mval/dm ³	71,23
Mg^{2+}		27,35
Na^+		1,12
K^+		0,30
HCO_3^-		43,47
SO_4^{2-}		56,24
Cl^-		0,16
NO_3^-	0,28	
TDS	mg/dm ³	527,95
EC	$\mu\text{S}/\text{cm}$	578,7
pH	–	7,5
T	$^\circ\text{C}$	4,3
$\delta^{18}\text{O}$	‰	-11,85
$\delta^2\text{H}$		-77,59
$\delta^{34}\text{S}$		+25,19
$\delta^{18}\text{O}_s$		+15,70

czanów w badanym źródle jest wysokie i przekracza $200 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Notowane wcześniej w Tatrach najwyższe stężenia siarczanów w wodach źródłanych wynoszą $85,98 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (Żelazny, 2012; Żelazny i in., 2013). Wody źródlane występujące w okolicy badanego źródła cechują

Tab. 2. Stężenia metali śladowych (ppb) w wodach badanego źródła**Table 2.** Values of trace metal concentration (ppb) in spring water

Cecha Parameter	Wartość Value	Cecha Parameter	Wartość Value
Li	3,90	As	0,21
Be	<0,01	Rb	0,47
B	7,55	Sr	1254,00
Al	3,10	Ag	<0,01
V	0,08	Cd	0,01
Cr	0,09	Cs	<0,01
Mn	0,11	Ba	36,20
Fe	0,85	La	<0,01
Co	0,01	Ir	<0,01
Ni	0,90	Tl	<0,01
Cu	0,76	Pb	0,08
Zn	1,34	Th	<0,01
Ga	0,51	U	0,61

się zdecydowanie niższymi stężeniami jonów SO_4^{2-} (ryc. 2). Również typ hydrochemiczny wg klasyfikacji Szczukariewa-Prikłonskiego ($\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca-Mg}$) badanego źródła nie był do tej pory spotykany w wodach tatrzańskich źródeł.

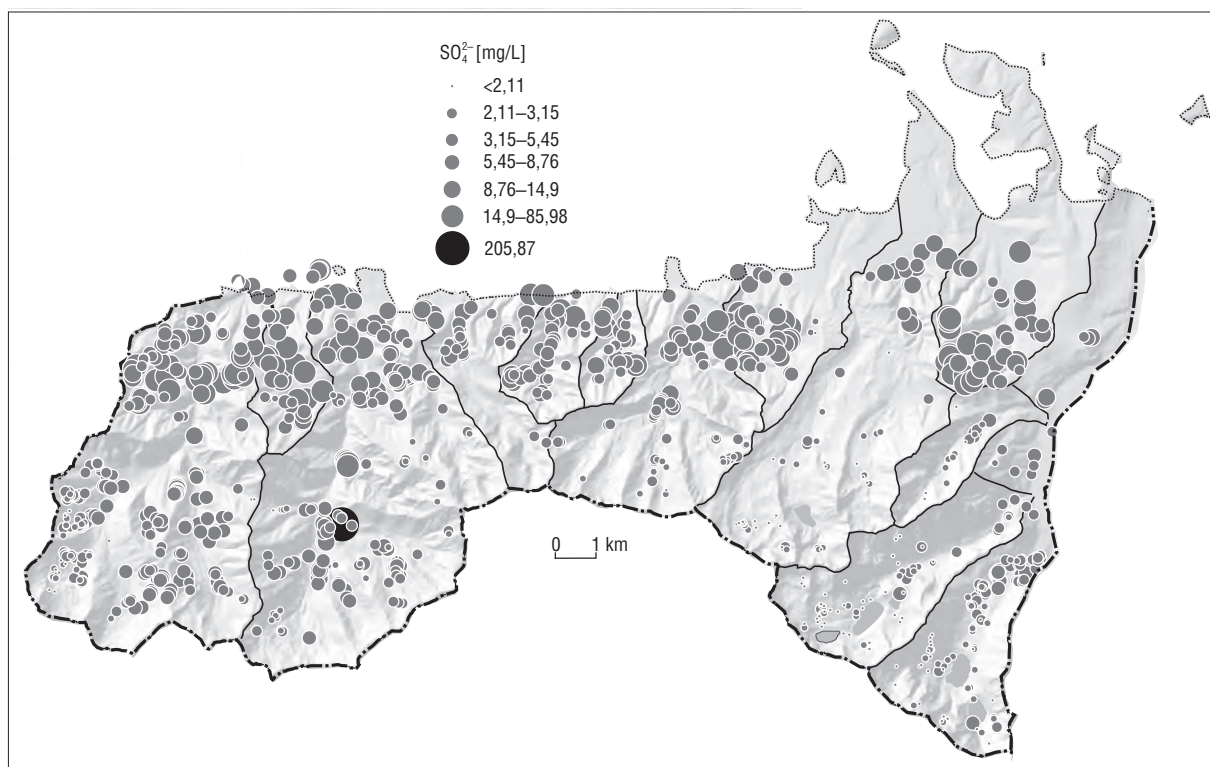
Stężenia większości metali śladowych (tab. 2) w badanym źródle są zbliżone do wartości uzyskanych w badaniach Priklera i in. (2011). Wyjątek stanowi Sr, którego stężenia w badanym źródle są wysokie i czterokrotnie wyższe niż średnia dla Polski (Pasieczna, 2012). Często w skałach zawierających wkładki gipsu lub anhydrytu tworzą się strefy przesylenia SrSO_4 i dochodzi do wytrącania się celestynu (Kushnir, 2000).

Skład izotopowy tlenu i wodoru ($\delta^{18}\text{O}$; $\delta^2\text{H}$) wody w badanym źródle wskazuje, że mamy do czynienia z wodą pochodzenia infiltracyjnego. Podobne wartości składów izotopowych dla innych źródeł tatrzańskich uzyskali między innymi: Małecka i Nowicki (2002), Małecki (2007), Zuber i in. (2008), Chowaniec i in. (2010), Siwek i in. (2015).

Zmierzone wartości $\delta^{18}\text{O}_s$ i $\delta^{34}\text{S}$ sugerują, że źródłem jonów siarczanowych jest rozpuszczanie ewaporatów gipsów i/lub anhydrytów. W stosunku do współczesnych wód oceanicznych ($\delta^{18}\text{O}_s = +9,5 \pm 0,5\text{‰}$ i $\delta^{34}\text{S} = +20,0 \pm 0,5\text{‰}$) (Thode i in., 1961), wody te są wzbogacone w ciężki izotop tlenu o 6‰ i siarki o 5‰. Podobny skład izotopowy $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}_s$ jonów siarczanowych stwierdzono np. w wodach uzdrowiska Horyniec Zdrój (Baran, Halas, 2010). Także w gipsach i anhydrytach z serii solonośnej Wieliczki i Bochni wartości izotopów tlenu i siarki w siarczanach są zbliżone do badanego źródła (Bukowski, Szaran, 1997). Potwierdzeniem występowania gipsów i/lub anhydrytów mogą być badania Jaglarza i Rychlińskiego (2010). Stwierdzili oni, że w tym rejonie występują dolomity i wapienie z pseudomorfozami po siarczanach. Pseudomorfozy zinterpretowano jako efekt dehydratacji gipsu i wzrostu kryształu anhydrytu w osadach. Natomiast uzyskane przez Michalko i in. (2001) wartości $\delta^{34}\text{S}$ w jeziorach tatrzańskich wynosiły 4,3–4,8‰ i są zdecydowanie niższe niż w badanym źródle.

WNIOSKI

Na tle innych źródeł tatrzańskich, badane źródło w Dolinie Tomanowej wyróżnia się nietypowym składem chemicznym, w którym dominuje jon SO_4^{2-} w ilościach przewyższających stężenie wodorowęglanów. Przekłada się to w sposób bezpośredni na typ hydrochemiczny wody, od-

**Ryc. 2.** Stężenie SO_4^{2-} w badanym źródle na tle wód źródłanych w Tatrach**Fig. 2.** The concentration of SO_4^{2-} in the examined spring and in other springs of the Tatra Mts

mienny od spotykanego w Tatrach. Rezultaty badań składu izotopowego wskazują, że woda badanego źródła jest pochodzenia infiltracyjnego i na drodze swojej migracji w formacjach skalnych prawdopodobnie napotkała gipsy lub anhidryty. Uzyskane wyniki oznaczeń składu izotopowego rozpuszczonych siarczanów sugerują możliwość lokalnego występowania minerałów ewaporytowych w postaci gipsów i/lub anhidrytów w masywie tatrzańskim.

SPIS LITERATURY

- BARAN A., HALAS S. 2010 – Isotope study of therapeutic waters from Horyniec Spa, SE Poland. *Isotopes Environ. Health Stud.*, 46 (4): 454–462.
- BUKOWSKI K., SZARAN J. 1997 – Zawartość izotopów tlenu i siarki w anhidrytach z serii solonośnej Wieliczki i Bochni. *Prz. Geol.* 45 (8): 816–818.
- CHOWANIEC J., DULIŃSKI M., MOCHALSKI P., NAJMAN J., ŚLIWKA I., ZUBER A. 2010 – Water ages in thermal system of the Podhale basin (Inner Carpathians, Southern Poland). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 441: 7–18.
- DOWGIAŁŁO J., KLECZKOWSKI A.S., MACIOSZCZYK T., RÓŻKOWSKI A. (red.) 2002 – Słownik Hydrogeologiczny. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- HALAS S., WOLACEWICZ W. 1981 – Direct extraction of sulfur dioxide from sulfates for isotopic analysis. *Anal. Chem.*, 53: 686–689.
- HALAS S., SZARAN J., CZARNACKI M., TANWEER A. 2007 – Refinements in BaSO₄ to CO₂ preparation and δ18O calibration of the sulfate reference materials NBS-127, IAEA SO-5 and IAEA SO-6. *Geostand. Geoanal. Res.*, 31: 61–68.
- JAGLARZ P., RYCHLIŃSKI T. 2010 – Uwagi do nomenklatury skał węglanowych triasu tatrzańskiego. *Prz. Geol.*, 58 (4): 327–334.
- KUSHNIR S.V. 2000 – Geochemia strontu w utworach siarczanowo-węglanowych i złożach siarki ukraińskiego Przedkarpacia. *Prz. Geol.* 48 (8): 698–702.
- MAŁECKA D. 1989 – Wpływ opadów atmosferycznych na kształtowanie chemizmu wód w obrębie masywu tatrzańskiego. *Prz. Geol.*, 10: 504–510.
- MAŁECKA D., NOWICKI Z. 2002 – Skład izotopowy wód podziemnych Tatr i Podhala. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 404: 67–84.
- MAŁECKI J.J. 2007 – Zastosowanie metod znacznikowych na tle rozpoznania regionalnych warunków hydrogeologicznych zbiornika Zakopane. *Prz. Geol.*, 55 (12–2): 1149–1161.
- MICHALCO J., BODIS D., SCHERER S., MALIK P., MARHEVKOVA K. 2001 – Stable isotopes in lakes of the High Tatra mountains, Western Carpathians, Slovakia. *Int. Atomic Energy Agency, IAEA-TECDOC*, 1206: 49–65.
- PASIECZNA A. (red.) 2012 – Atlas geochemiczny Polski. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- PIOTROWSKA K. (red.) 2016 – Szczegółowa Mapa Geologiczna Tatr w skali 1:10000. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- PRIKLER S., CHĘSY P., PARCZEWSKI A., EINAX J.W. 2011 – Analytical and chemometric evaluation of the situation of waterbodies in the Polish Tatra Mountains. *Clean – Soil, Air, Water*, 39, 1:55–59.
- SIWEK J.P., POCIASK-KARTECZKA J., WACHNIEW P. 2015 – Badania izotopowe w Tatrach. Sezonowa dynamika składu izotopowego wód Wywierzyska Olczyskiego. [W:] Chrobak A, Kotarba A. (red.), *Nauka Tattrom. T. 1 – Nauki o Ziemi*. TPN, PTPNoZ – Oddział Kraków, Zakopane: 163–170.
- THODE H.G., MONSTER J., DUNFORD H.B. 1961 – Sulphur isotope geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 25 (3): 159–174.
- ZUBER A. (red.) 2007 – Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych. *Poradnik metodyczny*. Ofic. Wyd. PWr., Wrocław.
- ZUBER A., MAŁECKI J.J., DULIŃSKI M. 2008 – Groundwater ages and altitudes of recharge areas in the Polish Tatra Mts. as determined from 3H, δ¹⁸O and δ²H data. *Geol. Quart.*, 52 (1): 71–80.
- ŻELAZNY M. 2012 – Czasowo-przestrzenna zmienność cech fizykochemicznych wód Tatrzańskiego Parku Narodowego. IGiGP UJ, Kraków.
- ŻELAZNY M., WOLANIN A., PŁACZKOWSKA E. 2013 – Hypsometric factors for differences in chemical composition of Tatra National Park Spring Waters. *Pol. J. Environ. Stud.*, 22 (1): 289–299.