

Analiza taksonomiczna karpaccich szczaw i wód kwasowęglowych

Andrzej J. Krawczyk*, Lucyna Rajchel**



A. J. Krawczyk



L. Rajchel

Taxonomic analysis of Carpathian carbonated waters and waters containing carbon dioxide (S Poland). *Prz. Geol.*, 55: 253–257.

S u m m a r y. Within the area of the Magura and Silesian units in the Polish Carpathians, 202 sites with carbonated waters and waters containing carbon dioxide have been recorded. They represent mainly mineral waters, in which the HCO_3^- anion dominates, being occasionally accompanied by Cl^- , and among cations Ca^{2+} and Mg^{2+} prevail, occasionally accompanied by Na^+ . Carbon dioxide is the specific component of all the waters, whereas in the waters with higher mineralization (i.e., higher TDS content) the specific components include also I, Br, B, Fe, occasionally H_2S . The authors have divided the studied set of Carpathian waters applying the hierarchical and non-hierarchical classification algorithms (particularly the ISODATA algorithm) into five distinctly separated groups that can be accurately identified with linear

discriminant functions.

Key words: the Carpathians, carbonated waters, waters containing carbon dioxide, classification of the water

W Karpatach polskich w trakcie prac terenowych związanych z realizacją grantu badawczego KBN w latach 2002–2005 zinwentaryzowano 68 źródeł i 134 odwierty z wodą mineralną typu szczaw i wód kwasowęglowych (Rajchel, 2006). Ich występowanie stwierdzono w 23 miejscowościach (ryc. 1). Szczawa to woda lecznicza, swoista, zawierająca co najmniej 1000 mg/dm³, a woda kwasowęglowa od 250 mg do 999 mg/dm³ wolnego dwutlenku węgla (Kleczkowski & Rózkowski, 1997). Wody te występują w utworach fliszowych Karpat zewnętrznych, wyłącznie na obszarze jednostki magurskiej i śląskiej, w strefach zaburzonych tektonicznie. Są one związane głównie z centralną i przejściową strefą hydrochemiczną karpacciej prowincji wód mineralnych. Strefy te wydzielono na podstawie różnic składu jonowego i wielkości mineralizacji (Węclawik, 1967). Według Paczyńskiego i Płochniewskiego (1996) jest to prowincja karpaccacka region zewnętrzno-karpaccacki.

Strefa centralna obejmuje dolinę Popradu i doliny jej prawobrzeżnych dopływów i ciągnie się od Piwnicznej na wschodzie przez Głębokie, Łomnicę, Wierchomlę, Zubrzyk, Milik, Andrzejówkę, Złockie, Szczawnik, Jastrzębik, Żegiestów, Muszynę, Leluchów, Powroźnik, Krynicę, Mochnaczkę po Tylicz.

Strefa przejściowa leży na północ od strefy centralnej i ciągnie się od Szczawy, przez Szczawnicę, Krościenko do Wysowej.

Wody kwasowęglowe, i sporadycznie szczawy, występują również w rejonie iwoniczkim (Iwonicz, Rymanów) i rejonie bieszczadzkiem, w miejscowości Rabe k/Baligrodu.

Szczawy i wody kwasowęglowe charakteryzują się zmienną mineralizacją od ok. 1 do ok. 30 g/dm³, przy zawartości CO_2 do 3,3 g/dm³. Aniony są reprezentowane prawie wyłącznie przez jon HCO_3^- , sporadycznie Cl^- . Kationy reprezentuje głównie Ca^{2+} i Mg^{2+} , rzadziej Na^+ . Składnikiem specyficznym występującym we wszystkich

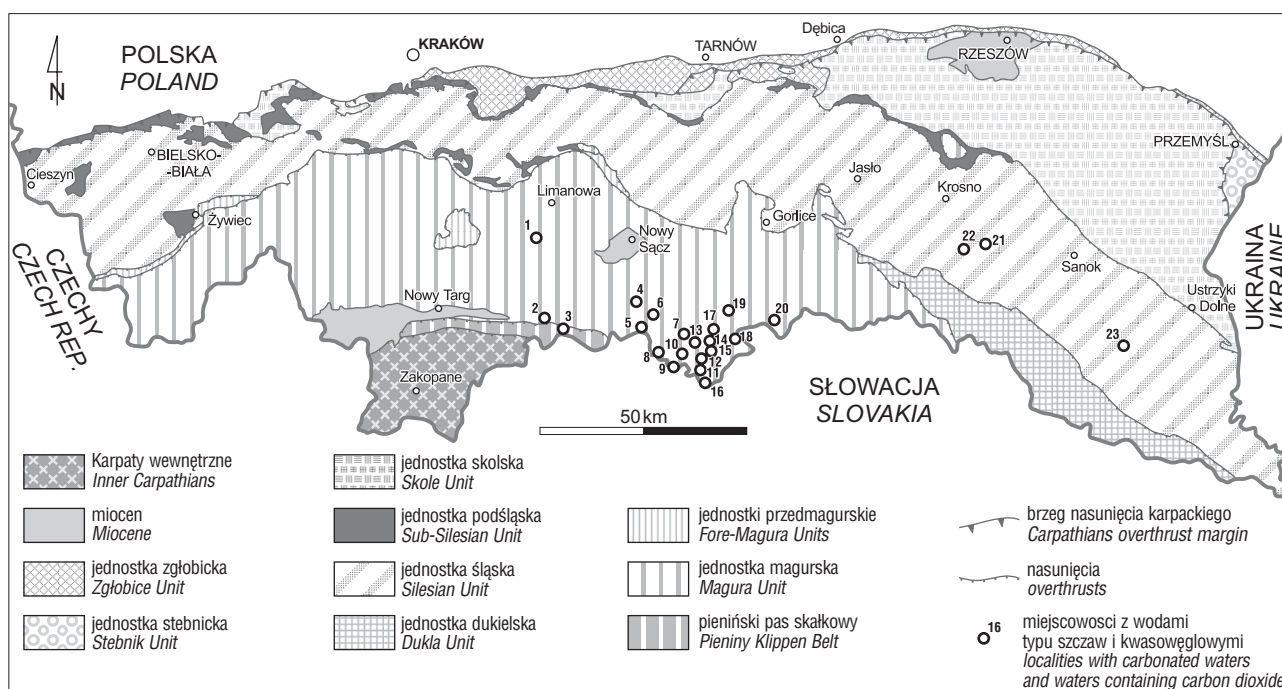
wodach jest CO_2 , natomiast I, Br, B i Fe (przekraczając próg farmakodynamiczny) występują przeważnie w wodach o wyższej mineralizacji. Typ hydrochemiczny szczaw i wód kwasowęglowych jest wodorowęglanowy, sporadycznie chlorkowy. Są to wody dwu-, trzy- i czterojonowe. Zdecydowana większość udokumentowanych szczaw i wód kwasowęglowych to wody mineralne, minimalną ilość stanowią akrotapegi, zupełnie sporadyczne są wody słodkie. Przeprowadzone wcześniej badania karpaccackich wód siarczkowych (Krawczyk & Rajchel, 2003) wykazały, że mimo podobnie dużej zmienności składu chemicznego można w nich wskazać kilka dobrze określonych, wewnętrznie jednorodnych odmian, wyraźnie różniących się między sobą. Powstaje pytanie, czy podobnie jest w przypadku szczaw i wód kwasowęglowych.

Material i metody

Materiał do badań stanowiły wyniki analiz składu chemicznego wód z 202 punktów udokumentowanych na obszarze jednostki magurskiej i śląskiej Karpat polskich. Dane analizowane ze źródeł i odwiertów zaliczono do jednego zbioru, gdyż woda z odwiertów jest eksploatowana z różnych głębokości i tylko taka interpretacja według autorów była możliwa. Oznaczeniami zostały objęte aniony: HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , Br^- i I^- , kationy Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} i Fe^{2+} , składniki niezdysonowane H_2SiO_3 i HBO_2 oraz CO_2 . Analizy fizykochemiczne były wykonane w latach 2002–2005, głównie w laboratorium Zakładu Hydrogeologii i Ochrony Wód Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, jak również w laboratorium Zakładu Eksploatacji, Pomiarów Otworowych i Ochrony Źródeł Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH. Zawartość CO_2 oznaczano karatem w terenie, zgodnie z poradnikiem metodycznym (Ciężkowski, 2002).

Analizę taksonomiczną (czyli klasyfikację badanych wód) przeprowadziliśmy na podstawie wszystkich wymienionych składników z wyjątkiem CO_2 , stosując metodykę podobną do wypróbowanej w trakcie klasyfikacji wód siarczkowych (por. Krawczyk & Rajchel, 2003). Polegała ona na kompleksowym wykorzystaniu różnych algorytmów klasyfikacji hierarchicznej i niehierarchicznej (różne

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



Ryc. 1. Mapa geologiczna Karpat (wg Żyto, 1988–1989, uproszczona) z miejscowościami, w których udokumentowano szczawy i wody kwasowęglowe: 1 — Szczawa; 2 — Krościenko; 3 — Szczawnica; 4 — Głębokie; 5 — Piwniczna; 6 — Łomnica; 7 — Wierchomla; 8 — Zubrzyk; 9 — Andrzejówka; 10 — Milik; 11 — Muszyna; 12 — Złockie; 13 — Szczawnica; 14 — Jastrzębik; 15 — Powroźnik; 16 — Leluchów; 17 — Krynica; 18 — Tyliec; 19 — Mochnaczką; 20 — Wysowa; 21 — Rymanów; 22 — Iwonicz; 23 — Rabe

Fig. 1. Geological map of the Carpathians (after Żyto, 1988–1989, simplified) with the localities with carbonated waters and waters containing carbon dioxide

techniki analizy skupień, klasyczne algorytmy teorii rozpoznawania obrazów), z których najbardziej przydatny okazał się zmodyfikowany algorytm ISODATA (Tou & Gonzales, 1974). Szczegółowy opis tych algorytmów zdecydowanie wykracza poza ramy niniejszego artykułu i dlatego wnikliwego, a niezorientowanego w zagadnieniu Czytelnika musimy odesłać do powszechnie dostępnej literatury (np. Gordon, 1999; Theodoridis & Koutroumbas, 1999; Everitt i in., 2001; Jajuga i in., 2001). Tak czy inaczej, celem wszystkich przeprowadzonych obliczeń było sprawdzenie, czy rozważany zbiór wód karpackich da się podzielić (ze względu na skład chemiczny) tak, by spełnić podstawowy wymóg każdej klasyfikacji: wydzielone grupy powinny cechować się podobieństwem wchodzących w ich skład elementów, a równocześnie — wyraźnie różnić się między sobą.

Tab. 1. Odległości Mahalanobisa między środkami wyróżnionych grup oraz średnie odległości wewnątrz grup (na głównej przekątnej)

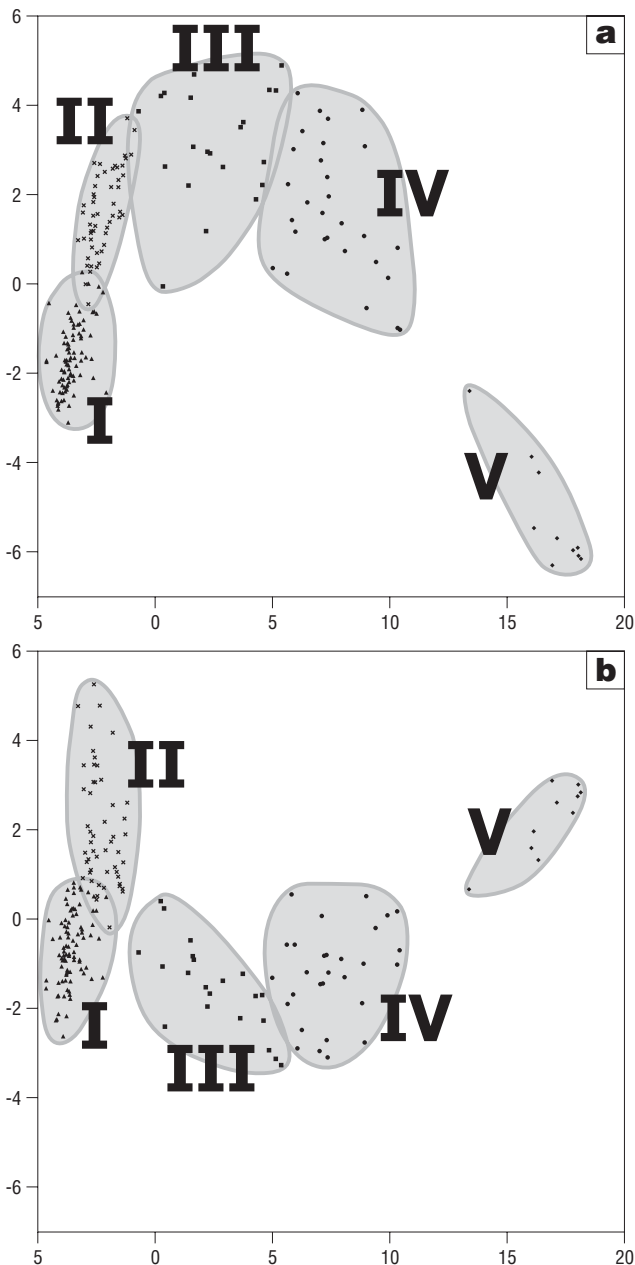
Table 1. Mahalanobis distances between the centres of the groups distinguished and mean distances within the groups (along the main diagonal)

	Grupa I Group I	Grupa II Group II	Grupa III Group III	Grupa IV Group IV	Grupa V Group V
Grupa I Group I	11.930	19.890	135.046	61.290	434.965
Grupa II Group II	19.890	12.184	106.665	38.338	408.631
Grupa III Group III	135.046	106.665	23.631	30.404	288.505
Grupa IV Group IV	61.290	38.338	30.404	23.516	145.841
Grupa V Group V	434.965	408.631	288.505	145.841	27.032

Do weryfikacji i zobrazowania otrzymanych rezultatów wykorzystaliśmy aparat wielowymiarowej analizy dyskryminacyjnej i analizy kanonicznej. Metody te są, co prawda, najszerszej stosowane w badaniach statystycznych, ale można je z powodzeniem użyć również w przypadku niestochastycznym do redukcji liczby wymiarów przestrzeni cech, co pozwala na wizualizację wyników i ułatwia ich interpretację. Szczegółowy opis tych metod można znaleźć w każdym podręczniku analizy wielowymiarowej i w większości podręczników statystyki matematycznej.

Wyniki

Wykonane obliczenia pozwoliły na wyróżnienie w badanym zbiorze pięciu wyraźnie wyodrębnionych grup (I–V), dla których istnieją bezbłędnie działające liniowe



Ryc. 2. Zróżnicowanie karpacckich szczaw i wód kwasowęglowych w układzie zmiennych kanonicznych: pierwszej i drugiej (a), oraz pierwszej i trzeciej (b)

Fig. 2. Differentiation of the Carpathian carbonated waters and waters containing carbon dioxide in the system of canonical variables: the first and the second (a), and the first and the third (b)

funkcje dyskryminacyjne. Próby (analizy chemiczne) mogą być traktowane jako punkty w 16-wymiarowej przestrzeni cech. Dzięki temu można wyznaczyć geometryczne środki poszczególnych grup, a następnie obliczyć odległości między nimi a próbkami należącymi do danej grupy; można także obliczyć odległości między środkami grup. Dodatkowo można wszystkie te odległości skorygować ze względu na korelacje między cechami; takie skorygowane odległości noszą nazwę odległości Mahalanobisa. Jak widać z tab. 1, w której zestawiliśmy wyniki tych obliczeń, grupy I i II są do siebie dość podobne, ale równocześnie — najbardziej jednolite wewnętrznie; są to też grupy najliczniejsze (odpowiednio: 90 i 53 punkty). Drugą

parę tworzą grupy III i IV, obejmujące odpowiednio 21 i 29 stanowisk, natomiast grupa V jest zdecydowanie odmienna od wszystkich pozostałych. Relacje te są dobrze widoczne na diagramach (ryc. 2) wykorzystujących trzy pierwsze zmienne kanoniczne, którymi można (niemal bez straty informacji) zastąpić zmienne oryginalne.

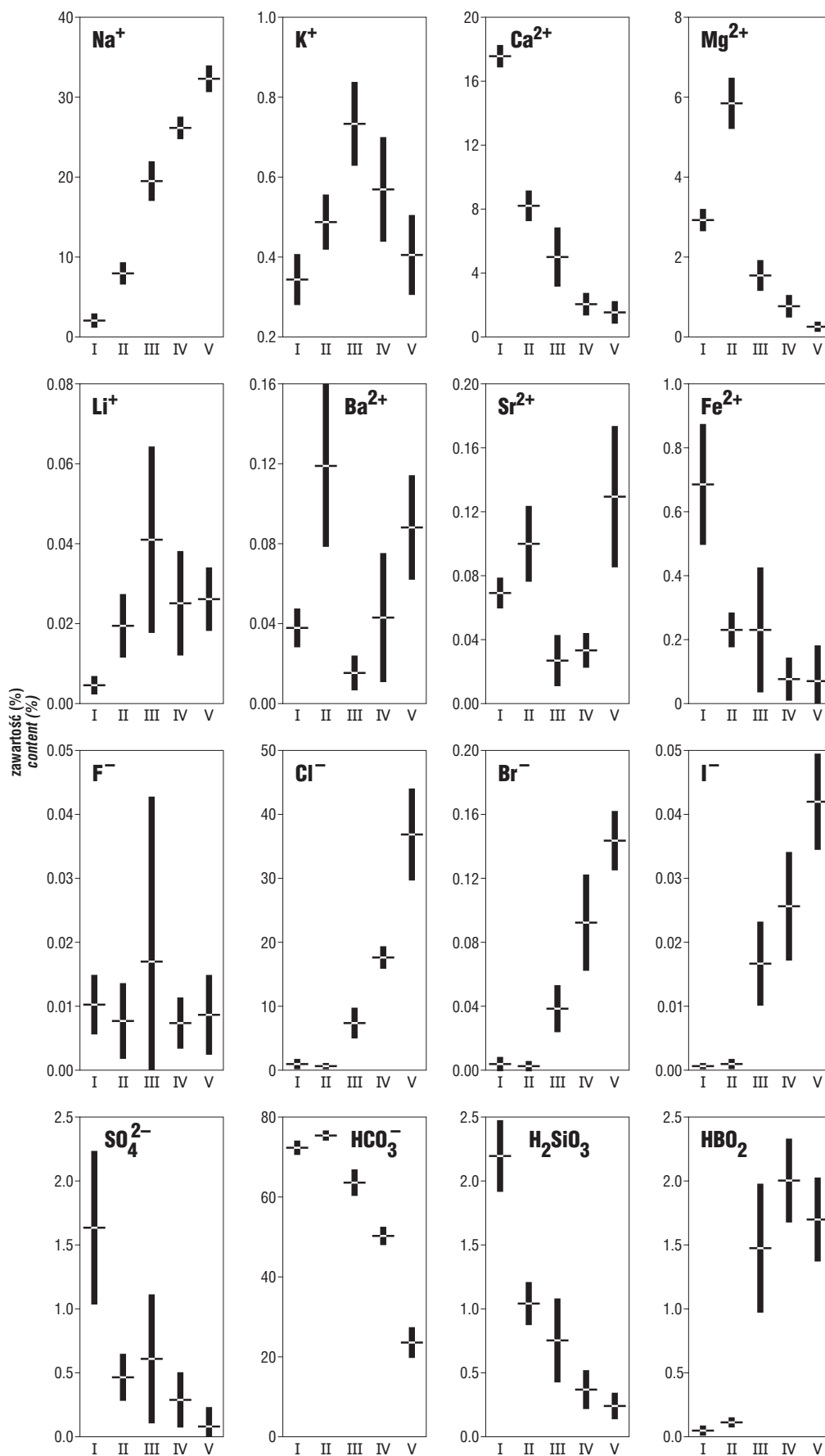
Na ryc. 3 przedstawiliśmy przeciętne procentowe zawartości poszczególnych składników (punkty z krótkimi poziomymi kreskami) wraz z 95-procentowymi przedziałami ufności (kreski pionowe), choć trzeba podkreślić, że te ostatnie nie zawsze są w pełni miarodajne ze względu na pojawiające się w niektórych przypadkach odchylenia od normalności rozkładów. Tym niemniej widać, że o przynależności źródeł do poszczególnych grup decyduje nie tylko dominujący jon HCO_3^- , ale także jon Na^+ i — w nieco mniejszym stopniu — jony Ca^{2+} i Mg^{2+} . Co więcej, jony Cl^- , Br^- i I^- , oraz składnik HBO_2 , wyraźnie odróżniają wody grup I i II od pozostałych, a dwa pierwsze różnicują dodatkowo wody grup III, IV i V. Pozostałe składniki są mniej charakterystyczne, ale cztery spośród nich (Li^+ , Fe^{2+} , SO_4^{2-} i H_2SiO_3) pozwalają jednoznacznie wyodrębnić źródła grupy I.

Podzbiór I

Do tej grupy należą wody z centralnej strefy hydrochemicznej (53 z 202 stanowisk), ale tylko niektóre z udokumentowanych w Piwnicznej, Głębokiem, Łomnicy, Wierchomli, Zubrzyku, Żegiestowie, Andrzejówce, Miliku, Szczawniku, Złockiem, Muszynie, Powroźniku, Krynicy i Tyliczu. Są to szczawy, o mineralizacji od 1,1 do 7,2 g/dm^3 ; występują tu również wody o wyższej mineralizacji (około 10 g/dm^3 — Żegiestów, oddział Andrzej II; od 21,0 do 25,0 g/dm^3 — oddziały Złockie 6 i Złockie 9). Grupa ta zawiera największą ilość typów hydrochemicznych. Aniony są reprezentowane wyłącznie przez HCO_3^- , natomiast z kationów przeważa zamiennie Ca^{2+} lub Mg^{2+} , niekiedy Na^+ . Typy hydrochemiczne tej grupy są następujące: $\text{HCO}_3\text{-Mg}$ (3 stanowiska); $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ (5); $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca}$ (13); $\text{HCO}_3\text{-Mg-Na}$ (5); $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca-Mg}$, $\text{HCO}_3\text{-Mg-Na-Ca}$ lub $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg-Na}$ (27). Są to wody dwu-, trzy-, ale głównie czterojonowe. Ze składników swoistych występuje sporadycznie Fe, Br, B i H_2S .

Podzbiór II

Wody zaliczone do tej grupy są najliczniejsze (89 z 202 punktów) i reprezentują niektóre wody wyłącznie z centralnej strefy hydrochemicznej z Piwnicznej, Łomnicy, Wierchomli, Milika, Żegiestowa, Złockiego, Jastrzębika, Muszyny, Powroźnika, Krynicy, Tylicza i Mochnaczki. Zakwalifikowane zostały tu wody mineralne typu szczaw o mineralizacji od 1,2 do 4,5 g/dm^3 , sporadycznie wody słodkie lub aktratopegi kwasowęglowe. Typ hydrochemiczny wód jest $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (47); $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ (35); $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na}$ (4) oraz $\text{HCO}_3\text{-Ca-Na-Mg}$ (1); $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ (2) (źródła Lisa w Tyliczu i Jan A w Krynicy). Ponad połowa wód tej grupy należy do dwujonowych, reszta to wody trzyjonowe; wody czterojonowe występują sporadycznie. Ze składników swoistych przekraczając próg farmakodynamiczny znajduje się jedynie



Ryc. 3. Średnie procentowe zawartości poszczególnych składników w kolejnych grupach (wraz z 95 % przedziałami ufności)
Fig. 3. Mean contents (in %) of the individual components in the groups distinguished (with 95 % confidence intervals)

Fe²⁺, które udokumentowano w około 34 analizowanych wodach.

Podzbiór III

Wody tego podzbioru (29 z 202 punktów) reprezentują niektóre wody ze Szczawy, Krościenka, Szczawnicy, Wysowej, Rymanowa, Iwonicza i Rabego. Prawie wszystkie reprezentują wody o wyższej mineralizacji, która wynosi od 4,8 do 27 g/dm³. Ich typ hydrochemiczny jest HCO₃-Cl-Na (24); HCO₃-Cl-Na-Ca (3); HCO₃-Cl-Na (2) wszystkie zawierają składniki swoiste, głównie I, Br i B, niekiedy F i Fe, wyjątkowo H₂S. Jest to najbardziej stabilna grupa pod każdym względem.

Podzbiór IV

Do tej grupy zostały zakwalifikowane niektóre wody (21 z 202 stanowisk) pochodzące z centralnej strefy hydrochemicznej z Krynicy i Leluchowa, oraz wody z przejściowej strefy hydrochemicznej ze Szczawy, Szczawnicy, Krościenka i Wysowej oraz z Rabego. Są to wody typu HCO₃-Na (8); HCO₃-Na-Ca (2); HCO₃-Ca-Na (2); HCO₃-Cl-Na (4); HCO₃-Cl-Na-Ca (5). Wody te są dwu-, trzy- i czterojonowe, mineralne, sporadycznie akratopegi (2), szczawy i kwasowęglowe (3). Zawierają składniki swoiste, głównie I, Br, B, niekiedy Fe, sporadycznie H₂S i F. Najwyższą mineralizację mają unikatowe wody zwane Zuberami (21,0 do 27,2 g/dm³), pozostałe posiadają mineralizację w granicach od 2,1 do 7,9 g/dm³. Do tej grupy zostały zakwalifikowane wody o przewadze anionu HCO₃⁻ i kationu Na⁺; niekiedy o typie wody zdecydował drugi anion — Cl⁻ i kation — Ca⁺.

Podzbiór V

Ten podzbiór grupuje najmniejszą ilość analizowanych punktów z wodą (10 z 202), udokumentowanych na obszarze jednostki śląskiej. Zakwalifikowane zostały tu wszystkie wody z całego zbioru typu Cl-HCO₃-Na, których występowanie udokumentowano jedynie w Iwoniczu i Rymanowie. Są to wody trzyjonowe, mineralne, kwasowęglowe, a jedynie woda ze źródła Celestyna jest szczawą. Wody te zawierają składniki swoiste, takie jak I, Br, B, oraz sporadycznie Fe (odwiert Emma). Mineralizacja tych wód waha się od 6,5 g do 19,5 g w dm³, jedynie woda ze źródła Tytus ma najmniejszą mineralizację, która wynosi 3,5 g/dm³.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdziły pełną przydatność zastosowanej metodyki badawczej do analizy taksonomicznej karpaccich szczaw i wód kwasowęglowych. Współczesna technika komputerowa pozwala na szybką

realizację nawet uciążliwych obliczeniowo algorytmów, dzięki czemu można stosunkowo łatwo dobrać taki ich zestaw, który prowadzi do formalnie poprawnej klasyfikacji. Z drugiej strony trzeba pamiętać, że otrzymane rozwiązanie nie musi być jedynym możliwym i dlatego wymaga przede wszystkim interpretacji merytorycznej; dopiero ona może przesądzić o jego przyrodniczej sensowności.

W zbiorze składającym się z 202 punktów (źródła i odwierty) zlokalizowanych w 23 miejscowościach na obszarze jednostki magurskiej i śląskiej Karpat polskich wyróżniono pięć wyraźnie wyodrębnionych jednorodnych grup. Uzyskane wyniki oraz liczne nowe dane, szczególnie dotyczące 42 odwiertów wykonanych w ostatnich kilku latach, będą zawarte w oddzielnych publikacjach dotyczących kontaktu skała-woda, czasu migracji wody oraz genezy.

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej AGH w Krakowie na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska w Zakładzie Geologii Podstawowej i Ochrony Środowiska nr 11.11.140.159 oraz w Zakładzie Geologii Żyłowej i Górniczej nr 11 11.140 890.

Literatura

- CIĘŻKOWSKI W. (red.) 2002 — Występowanie, dokumentowanie i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce. Poradnik metodyczny. Wrocław: 1–222.
- EVERITT B.S., LANDAU S. & LEESE M. 2001 — Cluster analysis. Arnold, London.
- GORDON A.D. 1999 — Classification. Chapman & Hall/CRC, Boca Raton, Florida.
- JAJUGA K., SOKOŁOWSKI A. & BOCK H.-H. (red.) 2001 — Classification, clustering and data analysis. Springer, Berlin.
- KLECZKOWSKI A. & RÓŻKOWSKI A. (red.) 1997 — Słownik hydrogeologiczny. Warszawa: 1–328.
- KRAWCZYK A.J. & RAJCHEL L. 2003 — Zmienność składu chemicznego wód siarczkowych polskich Karpat. Prz. Geol., 51: 488–491.
- PACZYŃSKI B. & PŁOCHNIEWSKI Z. 1996 — Wody mineralne i lecznicze Polski. Państw. Inst. Geol., Warszawa: 1–108.
- RAJCHEL L. 2006 — Occurrences of the carbonated waters in the Polish Carpathians. Proceedings of the 18th Congress of Carpatho-Balkan Geological Association, Belgrade, Serbia: 494–495.
- THEODORIDIS S. & KOUTROUMBAS K. 1999 — Pattern recognition. Academic Press, San Diego, California.
- TOU J.T. & GONZALES R. C. 1974 — Pattern recognition principles. Addison-Wesley, London.
- WĘCŁAWIK S. 1967 — Mineral waters in the region of the Polish-Czechoslovakian state boundary (Carpathians). Bull. Acad. Pol. Sc., Sr. Sci. Terre, 15: 179–185.
- ŻYTKO K. (red.) 1988–1989 — Map of the tectonic elements of the Western Outer Carpathians and their Foreland. [W:] D. Poprawa, J. Nemcok (ed.) Geological Atlas of the Western Outer Carpathians and their Foreland. PIG — Warszawa, GUDS — Bratislava, UUG — Praha, Warszawa 1988–1989.

Praca wpłynęła do redakcji 28.06.2006 r.

Akceptowano do druku 03.01.2007 r.