

Charakterystyka fizykochemiczna wód źródła siarczkowego występującego na terenie Pienińskiego Parku Narodowego

Physical and chemical characteristics of hydrogen sulphide water spring location
in the Pieniny National Park

LESZEK KOSTRAKIEWICZ

Al. Beliny Prażmowskiego 29/7, 31-514 Kraków

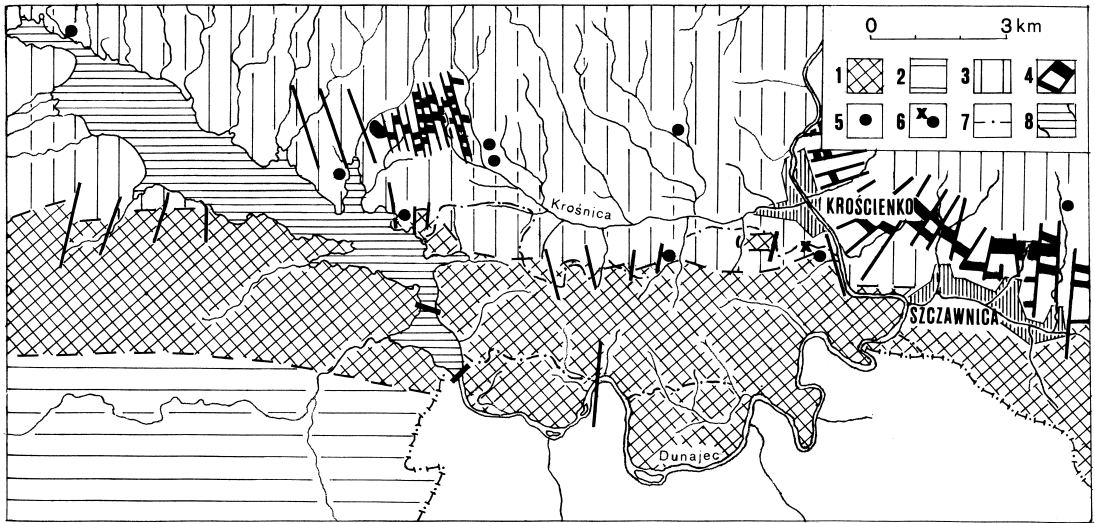
Abstract. The author presents physical and chemical characteristic of hydrogen sulphide waters spring in Pieniny National Park from 1981–1989. The period of study was characterized by increasing hydrological drought, which caused a considerable decrease in spring yields and drying of some outflows, growth of water temperature and changes in physical and organoleptic properties of waters. An increase in total mineralization and total water hardness, as well as the higher concentration of some macroelements, were noted. These elements included sodium and hydrocarbonates.

WSTĘP

Strefa kontaktu pienińskiego pasa skałkowego (jura – kreda) z jednostką magurską (paleocen – eocen) odznacza się większą ilością występowania źródeł wód siarczkowych. Naturalne wypływy zawierające wyczuwalny zapach siarkowodoru w granicach Pienińskiego Parku Narodowego reprezentują dwa źródła zlokalizowane w dolinie Białego i Ociemnego Potoku, natomiast pozostałe występują na obrzeżu terenów chronionych (Ryc. 1). Podstawowe pomiary wydajności, termiki i badania składu jonowego niektórych wód siarczkowych wykonano w latach 60. (Bober i Oszczytko 1963; Oszczytko 1963; Kostrakiewicz 1965; Stachnal-Talanda 1965). Szczegółowymi badaniami czasowej zmienności wydatków, właściwości fizycznych, organoleptycznych, chemicznych oraz bakteriologicznych

objęto wypływ występujący w PPN na terenie zlewni Potoku Ociemnego, które przeprowadzono w okresie od 1981 do 1989 roku (Kostrakiewicz 1991, 1994).

Charakterystyczne źródła siarczkowe związane genetycznie z mineralno-petrograficznym składem utworów wodonośnych, szczelinowatością i dyslokacjami tektonicznymi oraz głębokością krążenia (dochodzi do kilkuset metrów) wpływają z jednostki magurskiej głównie warstw szczawnickich, kluszkowskich (paleocen – eocen), podmagurskich i magurskich (eocen) oraz pokryw czwartorzędowych (Birkenmajer 1956, 1979, 1982; Michalik 1973). Reprezentują przeważnie położenie dolinne i przedział hipsometryczny od około 440 do 650 m n.p.m. Odznaczają się niskimi wydajnościami ($0,01\text{--}0,7\text{ dm}^3\text{s}^{-1}$), zróżnicowaną termiką wody ($2\text{--}11^\circ\text{C}$), specyficznym zapachem gnilnym ($Z_1G\text{--}Z_3G$) i gorzkawym



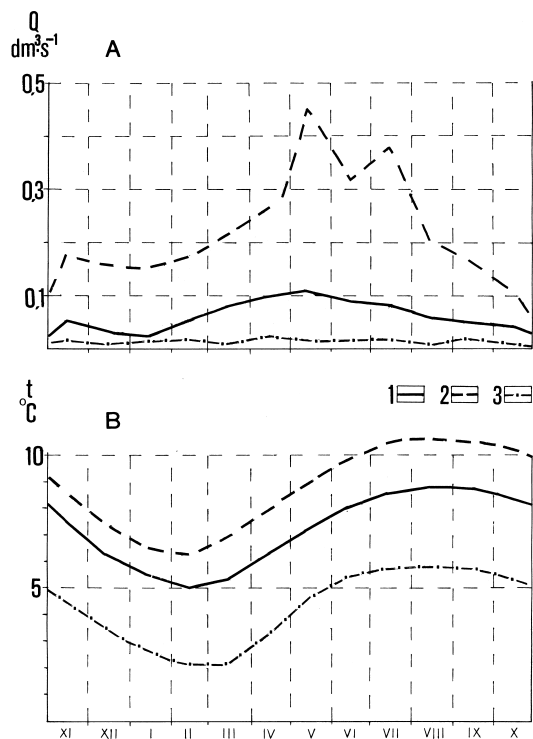
Ryc. 1. Lokalizacja źródeł siarczkowych na tle szkicu geologicznego Pienińskiego Parku Narodowego i okolicy (według K. Birkenmajera 1979, 1982): 1 – pieniński pas skałkowy, 2 – flisz podhalański, 3 – flisz magurski, 4 – intruzje andezytowe i uskoki, 5 – źródła siarczkowe, 6 – badane źródło, 7 – granice Pienińskiego Parku Narodowego, 8 – Zespół Zbiorników Wodnych Czorsztyn-Niedzica i Sromowce Wyżne.

Geological sketch locality sulphide hydrogen springs in Pieniny National Park and its vicinity (after K. Birkenmajer 1979, 1982): 1 – Pieniny Klippen Belt, 2 – podhale Flysch, 3 – Magura Flysch, 4 – Andesitic intrusions and faults, 5 – hydrogen sulphide springs, 6 – investigated spring, 7 – limits of Pieniny National Park, 8 – water reservoirs Czorsztyn-Niedzica and Sromowce Wyżne.

smakiem oraz nalotem siarki koloidalnej w mi-sach źródłanych lub skoncentrowanym wzdłuż dróg odpływu. Obecność siarkowodoru w poszczegól-nych zbiorowiskach wód podziemnych (od ilości śladowych do $6 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) wiąże się z procesem redukcji siarczanów, natomiast w utworach niezdiagenezowanych z rozkładem i fermentacją substancji białkowych. Mineralizacja ogólna ($200\text{--}700 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), według konwencji podziału, reprezentuje grupę wód bardzo słodkich i normalnie o słodkich oraz słodkawych (akratopegów) z odczynem od słabo kwaśnego, obojętnego do słabo zasadowego. Zróżnicowany skład jonowy decyduje o typologii głównie: $\text{HCO}_3\text{-Na-Mg-Ca}$ (30 klasy podziału Prikońskiego-Szczukariewa), $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca}$ (18), $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$ (17), $\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$ (22) oraz $\text{HCO}_3\text{-Na}$ (7) spotykany sporadycznie wśród zbiorowisk słodkich wód jednostki magurskiej (Bober i Oszczypko 1963; Oszczypko 1963; Kostrakiewicz 1990; Rajchel 1996).

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA ŹRÓDŁA WÓD SIARCZKOWYCH

Analizowane źródło wypływa z czwartorzędowych utworów żwirowo-piaszczysto-gliniastych aluwów rzecznych (stożek napływowy), zasilane wodami podziemnymi pochodzącymi z łupkowo-piaszkowcowych warstw szczawnickich (eocen), występujących w strefie kontaktu z piaskowcami i łupkami jarmuckimi (senon) oraz sąsiadującym rejonem licznych dyslokacji tektonicznych (Birkenmajer 1979, 1982). Ascenzyjny wypływ wodny typu szczelinowego (skalno-pokrywowy), usytuowany na lewym brzegu doliny Ociemnego Potoku i odizolowany od zbocza górskiego drogą leśną o głębokości wcięcia ponad 1 metra, reprezentuje położenie morfologiczne terasowe i wysokość 448 m n.p.m. Pogłębioną i obudowaną miś źródlaną pokrywa czarny osad (dno), natomiast cembrowinę kamienną charakterystyczny dla wypływów siarkowodorowych jasnożółtawy



Ryc. 2. Wydajności (A) i temperatury (B) wód źródła siarczkowego Pienińskiego Parku Narodowego: 1 – średnie, 2 – maksymalne, 3 – minimalne.

Yields (A) and temperature (B) of hydrogen sulphide waters spring in Pieniny National Park: 1 – mean, 2 – maximum, 3 – minimum.

nalot siarki koloidalnej występujący w formie naskorupień. Szatę roślinną w rejonie źródła reprezentuje zbiorowisko olszyny bagiennej.

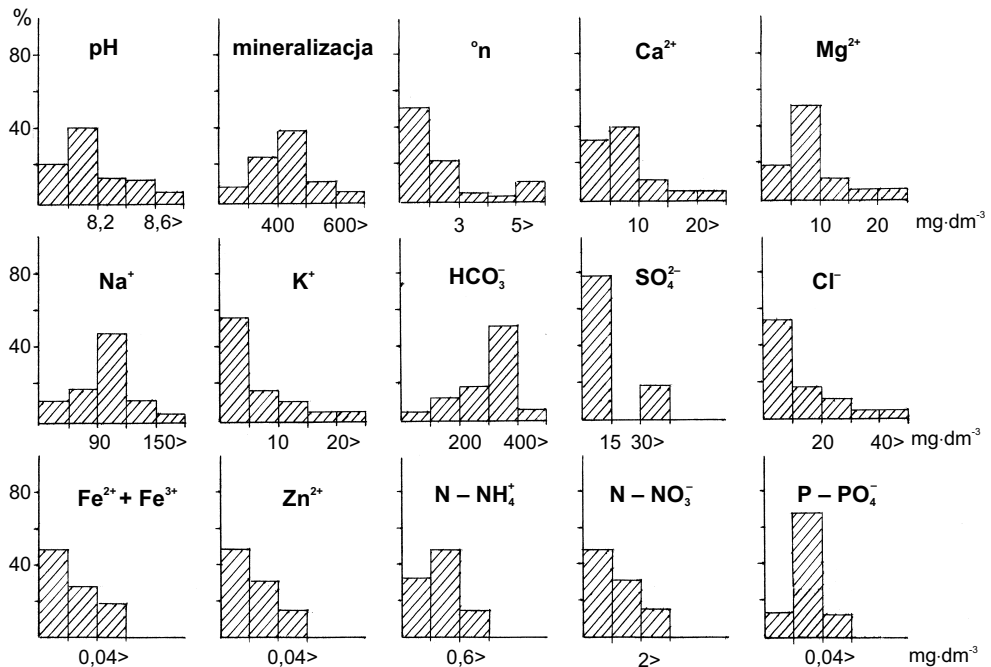
WYDAJNOŚCI ŹRÓDŁA ORAZ NIEKTÓRE CECHY FIZYCZNE I ORGANOLEPTYCZNE WODY SIARCZKOWEJ

Wydajności wypływu mierzone w trakcie trwającej posuchy atmosferycznej, która spowodowała okresową suszę hydrologiczno-glebową (według kolejności w latach 1980, 1981, 1983, 1986, 1988, 1989), przeplataną sezonami wilgotnymi (rok 1983, 1985, 1987, 1989), decydowały o niskich wartościach średnich ($Q_{\text{sr.}}$) i różnicowały wielkości skrajne ($Q_{\text{skr.}}$) maksymalne i minimalne (Ryc. 2A).

Zmienność parametrów w rocznym cyklu hydrologicznym charakteryzował początkowo niewielki wzrost wydatków (listopad) oraz stały ubytek do osiągnięcia minimum zimowego ($Q_{\text{sr.}} - 0,017$, $Q_{\text{skr.}} - 0,01$ do $0,15 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$), trwającego od grudnia do lutego i uwarunkowanego małym zasilaniem infiltracyjnym wodami atmosferycznymi. Zwiększenie wydajności występuje od roztopów (luty) do maksimum wiosenno-letniego (kwiecień-sierpień) z kulminacjami w maju ($Q_{\text{sr.}} - 0,105$, $Q_{\text{skr.}} - 0,01$ do $0,45 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) i lipcu, wywołane w niektórych latach deszczami ulewnymi lub rozlewnymi. Ostatni okres cyklu hydrologicznego (wrzesień-październik) odznaczał się ogólnym spadkiem przeciętnych i kontrastowych wielkości skrajnych. Wydajność średnia roczna wynosiła $0,058 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ i amplitudy przeciętne – $0,09 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ oraz skrajne $0,44 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Wpływ wód siarczkowych według klasyfikacji Meinzera reprezentuje VII przedział niskich wydatków i kategorię (wskaźnik Mailleta) źródła zmiennego.

Podwyższona termika powietrza w okresie posuchy atmosferycznej (badania prowadzono w obrębie interwału od $-12,5$ do $26,0^\circ\text{C}$) i niewielkie wydajności źródła decydowały również o średnich ($t_{\text{sr.}}$) i skrajnych ($t_{\text{skr.}}$) temperaturach wód, które ulegały sezonowym zmianom (Ryc. 2B). Systematyczne obniżanie temperatur charakteryzowało porę jesienno-zimową (listopad-grudzień) z minimum ($t_{\text{sr.}} 5,0$; $t_{\text{skr.}} -2,1$ do $6,2^\circ\text{C}$) występującym w lutym. Stopniowy wzrost termiki wody nastąpił w okresie roztopowym (marzec) i wiosenno-letnim (kwiecień-lipiec) z maksimum ($t_{\text{sr.}} 8,8$; $t_{\text{skr.}} -5,8$ do $10,6^\circ\text{C}$) trwającym od sierpnia do września oraz ponowny spadek w sezonie jesiennym. Średnia roczna osiągnęła $7,6^\circ\text{C}$ i według kryterium termiki powietrza reprezentowała wody ciepłe (według klasyfikacji Priklonńskiego przedział wód zimnych) o amplitudach przeciętnych $3,8^\circ\text{C}$ i skrajnych $4,4^\circ\text{C}$.

Właściwości organoleptyczne uwarunkowane ilością rozpuszczonych substancji mineralnych, obniżonymi wydajnościami, podwyższoną termiką wód i okresowym (jesień) rozkładem nagromadzonej materii organicznej, decydowały o ogólnym stanie sanitarnym wypływu. Znacznym stopniem odczuwalności odznacza się nie-



Ryc. 3. Histogramy rozkładu parametrów chemicznych (%) w wodach źródła siarczkowego Pienińskiego Parku Narodowego. Histograms of disposition chemical parameters (%) of the hydrogen sulphide waters in Pieniny National Park.

przyjemny słabo gorzkawy smak (3 stopień) i wyraźnie wyczuwalny specyficzny zapach gnily siarkowodoru (Z_3G), natomiast barwę rzeczywistą charakteryzuje kolor lekko szmaragdowy i znaczna przezroczystość wody.

MINERALIZACJA OGÓLNA I SKŁAD JONOWY ORAZ WSKAŹNIKI HYDROGEOCHEMICZNE WODY SIARCZKOWEJ

Mineralizację ogólną, wyrażoną sumą składników stałych, charakteryzowała średnia wieloletnia $454 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ z dominacją wahań od około 300 do $600 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (częstotliwość przypadków trzech głównych przedziałów stanowiła 80%) i przewyższała odpowiednie parametry sąsiadujących zbiorowisk wód podziemnych pienińskiego pasa skałkowego i jednostki magurskiej (Ryc. 3). Zakres zmienności stopnia zmineralizowania obejmował w konwencjonalnym podziale grupę słodkich wód i słodkawych (akratopegów), przy obecności siarkowodoru w granicach od 0,9 do

$1,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Odczyn słabo zasadowy dominował w klasach 7,8–8,4 (77%), natomiast twardość ogólna w przedziałach niskich $1\text{--}3^\circ\text{n}$ (78%) reprezentujących wody bardzo miękkie i miękkie.

Naturalny wypływ wód siarczkowych odznacza się również odmiennym układem stężeń podstawowego składu jonowego oznaczonego zgodnie z powszechnie stosowanymi normami krajowymi. Najwyższe parametry wśród kationów osiągały jony sodu zgrupowane w klasach średnich $60\text{--}150 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (85% przypadków), przy niskich stężeniach wapnia $1\text{--}15 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (89%) i magnezu (86%), natomiast w układzie anionów dominowały wodorowęglany wysokich przedziałów $200\text{--}400 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (72% danych) z mniejszymi koncentracjami siarczanów śl. – $15 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (79%) i chlorków $1\text{--}30 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Nie wielkie zawartości ogólnie niskich klas reprezentowały metale ciężkie śl. – $0,04 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$: jony żelaza (79% przypadków) i cynku (82%), wyższe składniki biogenne: azotany w przedziale od śl. – $2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (81%) i fosforany $0,02\text{--}0,04 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$

(70%) oraz stężenia amoniaku 0,1–0,6 mg·dm⁻³ (83%), które przekraczały obowiązujące normy sanitarne.

Rozkład średnich wieloletnich stężeń jonowych wód źródła siarczkowego według skróconego zapisu formuły Kurłowa przedstawiono poniżej:

$$H_2S^{0,0013}M^{0,46}\frac{HCO_3^{93}Cl^4SO_4^{0,8}}{Na^{80}Mg^{11}Ca^8}T^{7,6}Q^{3,5}$$

gdzie lewa strona zawiera stężenia substancji gazowych (H₂S) i mineralizacji ogólnej (M) wyrażonych w g·dm⁻³. Środkowa i prawa część zapisu przedstawia zawartości anionów i kationów podanych ułamkiem (% mwał) temperatury wody (T) w °C oraz wydajności (Q) w dm³·min⁻¹. Dominujące parametry chemiczne decydowały o podstawowym typie wody: HCO₃-Na, należącym do 7 klasy podziału Prikońskiego-Szczukariewa, który ulegał zmienności czasowej najczęściej w granicach:

$$H_2S^{0,0009-0,0015}M^{0,24-0,7}\frac{HCO_3^{63-97}Cl^{0,4-19}SO_4^{0-14}}{Na^{33-96}Mg^{1-44}Ca^{1-22}} \cdot T^{2-11}Q^{0,6-27}$$

Podwyższona mineralizacja ogólna i stężenie głównych jonów typu HCO₃-Na występuje w okresach niskich wydatków: zimowych, suszy letniej lub wczesnojesiennej, związana z większym zasilaniem źródła siarczkowego szczelinowymi wodami podziemnymi (Tab. I). Spadek zawartości podstawowych składników i wzrost koncentracji jonów wapnia, magnezu, siarczanów i chlorków charakteryzuje sezony wilgotne: późnej jesieni, roztopów wiosennych oraz wezbrań i powodzi, powodujących zmianę typologii na HCO₃-Na-Mg-Ca (30 klasy) związaną z dużym zasilaniem wypływu wodami gruntowymi.

Wskaźniki hydrogeochemiczne źródła siarczkowego w przypadku rNa⁺:rCl⁻ (18,3) i rSO₄⁻ × 100:rCl⁻ (19,3), przy niskiej mineralizacji ogólnej, wskazują na płytkie usytuowanie młodych w sensie geologicznym szczelinowych wód podziemnych (określone wzorem Bendela występują 60–90 m p.p.t.) i kontakty z wodami gruntowymi (Pazdro 1983). Niekorzystny układ parametrów cechuje rCa⁺:rMg⁺ (0,7) oraz rNa⁺:rK⁺ (26,8),

Tabela I. Skład chemiczny wód źródła siarczkowego Pienińskiego Parku Narodowego w latach 1981–1989. Chemical composition of the hydrogen sulphide waters spring in Pieniny National Park in the years 1981–1989.

Parametry Parameters	Skład chemiczny Chemical composition														
	pH	twardość ogólna total hardness °n	mineralizacja ogólna total mineralization			kationy cations			aniony anions		metale ciężkie heavy metals		mineralne związki pokarmowe mineral nutrient elements		
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Fe ²⁺ +Fe ³⁺	Zn ²⁺	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	P-PO ₄ ⁻	
Średnia roczna Annual mean	8,2	3,02	453,8	9,0	7,8	99,8	6,6	318,3	2,2	8,4	0,029	0,046	0,62	0,90	0,032
Maksimum Maximum	8,7	9,6	693,0	23,0	27,9	145,1	13,7	410,0	33,8	35,1	0,056	0,050	1,55	2,36	0,041
Minimum Minimum	7,6	0,6	244,3	2,5	1,1	39,6	1,1	198,8	śl.	1,0	śl.	0,010	0,12	śl.	śl.

które odznaczają się niskimi proporcjami lub przekraczającymi ogólnie przyjęte wielkości progowe. Naturalny wypływ wód siarczkowych reprezentuje górną strefę hydrogeochemiczną i charakteryzuje się ogólnie dobrym stanem bakteriologicznym (miano Coli typu fekalnego – 0) i wysokim (I klasy) stopniem czystości wody (Kostrakiewicz 1991, 1994, 1995).

PODSUMOWANIE

Mineralizacja ogólna i występowanie siarkowodoru w źródle siarczkowym doliny Potoku Ociemnego wiąże się genetycznie z ciemnymi łupkami warstw szczawnickich (eocen), zawierającymi konkretne syngenetyczne pirytu oraz lokalnie stagnującymi wodami gruntowymi (Birkenmajer 1956). Migrujące i wzbogacane w składniki mineralne głównie jony siarczanowe (pochodzące z rozkładu siarczków żelaza) wody podziemne w środowisku beztlenowym przy udziale organicznych związków węgla lub wodoru cząstkowego oraz bakterii ulegają redukcji na siarkowodor. Utlenianie gazu i wytrącanie koloidalnej siarki oraz powstanie charakterystycznych naskorupień w misie źródlanej następuje w miejscu wypływu wody na powierzchnię terenu (Bober i Oszczytko 1963; Michalik 1973; Rajchel 1996).

Niewielka prędkość krążenia podziemnego zasilającego źródło siarczkowe oraz podwyższona ogólna mineralizacja wody ulega zmianie w strefie przypowierzchniowej (aktywnej wymiany), szczególnie w okresach występowania wysokich wodostanów. Zwiększenie wydajności spowodowane znacznym dopływem wód gruntowych zasilanych infiltracyjnie i lateralnie z sąsiadujących zbiorowisk szczelinowych pienińskiego pasa skałkowego (jura – kreda) i osłony (kreda – paleogen) o typologii: $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ i $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-Na-Mg-Ca}$ powoduje zmieszanie i rozcieńczenie oraz sezonowe obniżenie sumy składników stałych i zmianę podstawowego składu jonowego źródła siarczkowego (Kostrakiewicz 1995).

Naturalny wypływ wód podziemnych usytuowany w „Ociemnem” na terenie Pienińskiego Parku Narodowego podlega ścisłej ochronie prawnej i występuje z dala od uczęszczanych szla-

ków turystycznych, reprezentując ciekawy przyrodniczo obiekt wodny.

LITERATURA

- Birkenmajer K. 1956. Występowanie wód mineralnych na tle budowy geologicznej Szczawnicy. — *Prz. Geol.*, **11**: 499–502.
- Birkenmajer K. 1979. Przewodnik geologiczny po Pienińskim Pasiu Skałkowym. — *Wyd. Geol.*, Warszawa, 336 s.
- Birkenmajer K. 1982. Geologia. [W:] K. Zarzycki (red.), *Przyroda Pienin w obliczu zmian*. — *Studia Nat.*, Ser. B, *Wyd. Pop.-Nauk.*, **30**: 32–52.
- Bober L., Oszczytko N. 1963. Uwagi na temat chemizmu wód podziemnych występujących na kontakcie jednostki Magurskiej z Pienińskim Pasiem Skałkowym. — *Prz. Geol.*, **7**: 326.
- Kostrakiewicz L. 1965. Hydrografia Pienin. — *Zesz. Nauk. UJ nr 117, Prace Geogr.*, **12**: 77–111.
- Kostrakiewicz L. 1990. Typy chemiczne wód źródłanych górnej strefy hydrogeologicznej w rejonie kontaktu Pienińskiego Pasa Skałkowego z jednostką Magurską. — *Wszechświat*, **91**(7–8): 120–123.
- Kostrakiewicz L. 1991. Charakterystyka fizyko-chemiczna oraz bakteriologiczna wybranych źródeł Pienińskiego Parku Narodowego i jego okolicy. — *Ochr. Przyr.*, **49**(cz. 1): 129–139.
- Kostrakiewicz L. 1994. Wpływ posuchy atmosferycznej na stosunki krenologiczne Pienińskiego Parku Narodowego i jego okolicy. — *Ochr. Przyr.*, **51**: 157–172.
- Kostrakiewicz L. 1995. Stężenia jonowe i tło hydrochemiczne szczelinowych wód podziemnych Pienińskiego Pasa Skałkowego i jego przyległej części jednostki Magurskiej. — *Wszechświat*, **96**(4): 88–94.
- Michalik A. 1973. Wody mineralne w polskiej części Karpat Zachodnich. — *Biul. Inst. Geol.*, **277**: 279–289.
- Oszczytko N. 1963. Uwagi na temat występowania źródeł siarkowodorowych w dolinie Dunajca. — *Prz. Geol.*, **6**: 276.
- Pazdro Z. 1983. Hydrogeologia ogólna. — *Wyd. Geol.*, Warszawa.
- Rajchel L. 1996. Wody siarczkowe w okolicach Lipnicy na Orawie. — *Chrońmy Przyr. Ojcz.*, **52**(5): 50–58.
- Stachnal-Talanda D. 1965. Stosunki wodne wschodniej części Kotliny Nowotarskiej oraz prognoza zmian w środowisku geograficznym w przypadku budowy zapory na Dunajcu w Czorszynie. — *Ochr. Przyr.*, **31**: 203–232.

SUMMARY

The author presents the location of hydrogen sulphide springs in Pieniny National Park and its vicinity (Fig. 1.). Hydrogen sulphide spring waters

in Pieniny National Park in the years 1981–1989 were investigated. Mean annual yields represented the classes $0.058 \text{ dm}^3\text{s}^{-1}$ (Fig. 2A.). The investigated outflows belonged to VII range of yields (Meinzer's classification) and represent the following categories springs variable (Maillet's index).

Mean annual temperatures of spring waters reached 7.6°C (Fig. 2B.). The total mineralization of fresh waters varied from $454 \text{ dm}^3\text{s}^{-1}$, contains on average $0.9\text{--}1.5 \text{ dm}^3\text{s}^{-1}$ H_2S , this concerned sodium and hydrocarbonates (Fig. 3, Tab. I).

