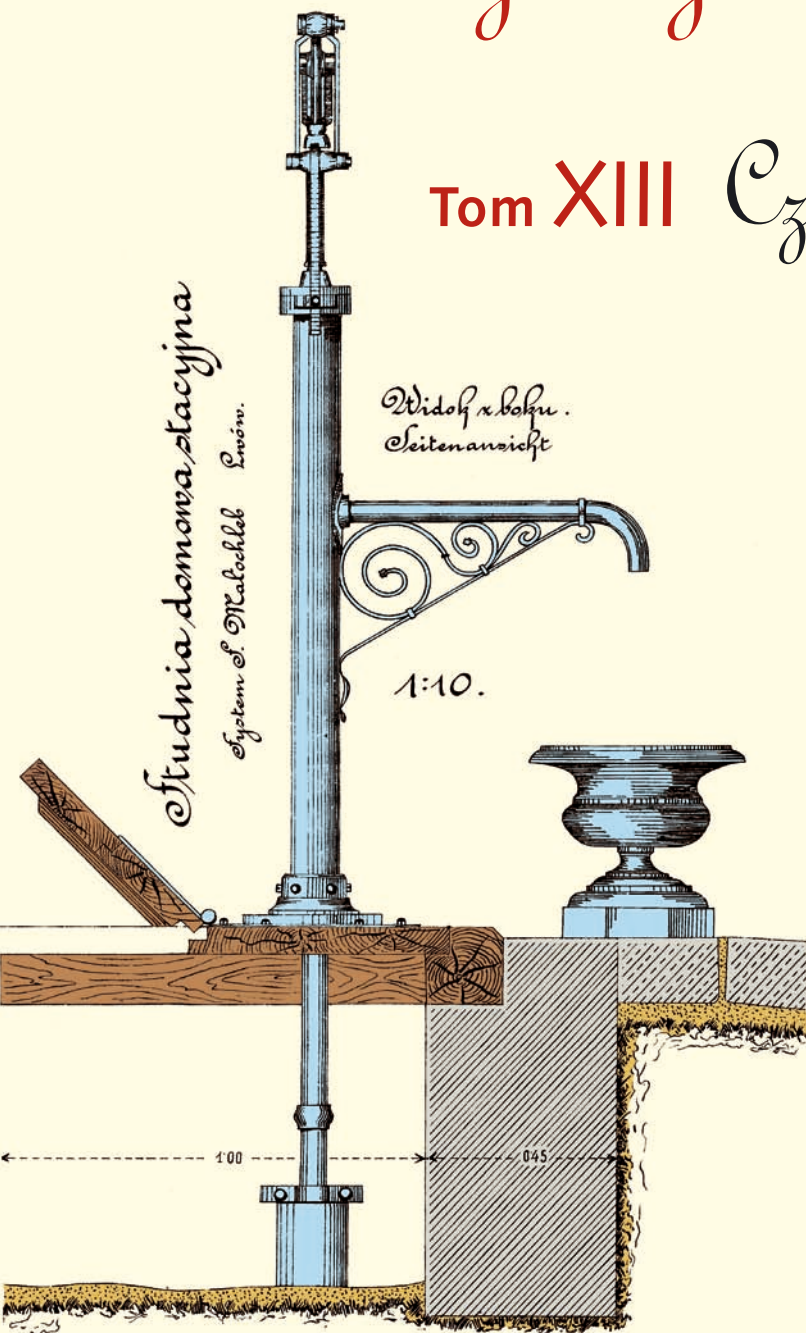


# Współczesne problemy hydrogeologii

Tom XIII Część 3.



Copyright © Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków 2007



Wydanie publikacji zostało sfinansowane przez  
Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska  
i Gospodarki Wodnej

Recenzenci:

Jadwiga Szczepańska  
Wojciech Ciężkowski  
Józef Górski  
Andrzej Kowalczyk  
Ewa Krogulec  
Grzegorz Malina  
Jerzy Małecki  
Marek Marciniak  
Jacek Motyka  
Marek Nawalany  
Jan Przybyłek  
Andrzej Rózkowski  
Andrzej Sadurski  
Andrzej Szczepański  
Stanisław Staško  
Stanisław Witczak  
Andrzej Zuber

Redakcja: Andrzej Szczepański, Ewa Kmiecik, Anna Żurek

Teksty artykułów w częściach 2. i 3. zostały wydrukowane z wersji elektronicznej dostarczonej przez Autorów, metodą bezpośredniej reprodukcji (*camera ready*)

Projekt okładki i stron tytułowych: Andrzej Tomaszewski

Na okładce: fragment projektu studni miejskiej we Lwowie z 1906 roku  
— ze zbiorów prof. **Antoniego S. Kleczkowskiego** (1922–2006)

Korekta: Zespół

Skład komputerowy systemem  $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ : pre $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ t, [www.pretext.com.pl](http://www.pretext.com.pl)

Druk: ROMA-POL, [www.romapol.pl](http://www.romapol.pl)

ISBN-13 978-83-88927-16-4

Grzegorz Rzepa, Lucyna Rajchel

**Skład mineralny i chemiczny  
osadów szczaw karpackich**

**Mineral and Chemical Composition  
of Precipitates Formed at the Outflows  
of Carpathian Carbonated Waters**

**Słowa kluczowe** Karpaty, wody mineralne, szczawy, rudawki, ochra

**Key words** the Carpathians, carbonated mineral waters, ochre

**Abstract** Mineral and chemical composition of sediments precipitating at 29 selected outflows of carbonated mineral waters within the Magura Unit of the Polish Flysch Carpathians were determined. All of them are the precipitates of the ferruginous-carbonate type. The main authigenic components are ferrihydrite, goethite and calcite. The origin of Fe oxyhydroxides should be linked to oxidation of the ferric iron contained in spring waters at the moment of its contact with the atmosphere. Calcite precipitation is due to degassing of carbon dioxide when the CO<sub>2</sub>-saturated waters reach the Earth surface.

## 1. Wprowadzenie

W Karpatach polskich na obszarze jednostek magurskiej i śląskiej zewnętrznych Karpatach fliszowych w latach 2002-2005 udokumentowano 202 punkty z wodą mineralną typu szczaw i wód kwasowęglowych. Wody te wyprowadzają liczne źródła oraz są udostępnione wierceniami (Rajchel, 2006). Szczawa to woda, która w 1 dm<sup>3</sup> zawiera od 1 g wolnego CO<sub>2</sub>, a woda kwasowęglowa od 0,25 do 0,999 g.

W terenie wypływy szczaw zdradzają swoją obecność charakterystycznym żółto-brunatnym lub żółto-rdzawym osadem typu ochry, oraz bąblami CO<sub>2</sub>, które wydobywają się z różną częstotliwością i są różnej wielkości. Osady towarzyszące wypływowi szczaw zostały nazwane przez prof. Henryka Świdzińskiego (1972), geologa, badacza Karpat i ich wód mineralnych „rudawkami”. W literaturze geologicznej terminu „ochra” jako pierwszy użył Wojciech Oczko (1578), do określenia składników wytrącających się z wód mineralnych w Karpatach. Problematyką osadów wód mineralnych zajmował się Zeuschner (1836), zwracając uwagę na „niedokwas żelaza” lub ochrę. Skład mineralny osadów i genezę wód typu szczaw badali Hubicka-Ptasińska i in. (1984), Kostecka i Węclawik (1987), Rajchel i Rajchel (1999), oraz Rajchel i in. (2005a,b), Rzepa i Rajchel (2006). Genezą i występowaniem ochr Karpackich niezwiązanych z wypływami wód mineralnych zajmowali się Kotlarczyk i Ratajczak (2002).

Wypływowi wód typu szczaw towarzyszy charakterystyczny osad który występuje w niszach źródeł i na drodze odpływu wody. Odznacza się on zróżnicowanym, niepowtarzalnym zabarwieniem, od różnych odcieni barwy żółtej, poprzez czerwoną, rudoczerwoną, ciemnowiśniową do brązowej. Najczęściej występuje on w postaci cienkiej powłoki, spienionego żeluz, galaretowatej, sporadycznie frędzlowatej zawiesiny. Pozbawiony wody ochrowaty osad, przeważnie barwy brunatno-żółtej, jest ziemisty, kruchy, gruzłowaty. Jego obecność świadczy o przemijaniu źródeł, które zanikły, głównie z powodu zmian warunków hydrogeologicznych, spowodowanych przeważnie niszczącą działalnością człowieka.

W trakcie prac terenowych, które były realizowane w latach 1998-2006 w różnych porach roku, zaobserwowano, iż w okresie letnim osad ma większą miąższość a jego barwy są zdecydowanie bardziej rudoczerwone. Ilość osadu jest ewidentnie uzależniona od ilości Fe i Ca znajdującego się w wodzie. Najobfitszy i najładniejszy osad ze wszystkich wypływów wód mineralnych typu szczaw możemy oglądać w Wierchomli przy źródle „Rudawka”, gdzie utworzyło się naskorupienie w postaci współczesnej martwicy ochrowo-wapiennej. Woda o zmiennej wydajności wypływa ze szczeliny przez wydrążony pień drewna. Na drodze odpływu po stromym zboczu widoczne jest rozległe naskorupienie, które znaczy drogę odpływu wody do potoku Izwór. Na powierzchni osadu o miąższości około 1 cm widoczne są kaskadowe struktury tzw. miniaturowe „pola ryżowe”.

## 2. Metodyka badań

Do badań mineralogicznych pobrano próbki osadu z 29 punktów w miejscowościach: Krościenko, Głębokie, Łomnica, Wierchomla, Szczawnik, Złockie, Jastrzębik, Muszyna,

Powroźnik, Krynica, Tylicz, Wysowa. Miejscem pobrania były głównie nisze źródeł, rzadziej odwierty i drogi odpływu wód. W tabeli 1 podano zakres minimalny i maksymalny zawartości wybranych składników fizyko-chemicznych wód wytrącających badane osady. Skład mineralny osadów określono wykorzystując badania rentgenograficzne (dyfraktometr Philips APD X'Pert) i analizy termiczne (aparatury „Derivatograph C”). Do badań mikrostrukturalnych i analiz w mikroobszarze wykorzystywano elektronowe mikroskopy skaningowe Hitachi S-4700 z systemem EDS NORAN Vantage oraz FEI QUANTA 200 FEG. Dla wybranych próbek osadów wykonano pełne analizy chemiczne metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Ilości całkowitego węgla i siarki oznaczono metodą spektroskopii w podczerwieni przy użyciu automatycznego analizatora LECO.

**Tabela 1.** Skład chemiczny wód, z których wytrącają się badane osady [g/dm<sup>3</sup>]  
**Table 1.** Chemical composition of the Carpathian carbonated waters parental for the precipitates studied [g/dm<sup>3</sup>]

Dane	pH	CO <sub>2</sub>	M	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe <sup>cat</sup>	Mn
min	5,8	1,60	1,14	0,13	0,019	0,003	0,0005	0,0009	0,63	0,002	0,0003
max	6,9	2,84	21,04	0,53	0,61	4,04	0,029	2,16	15,5	0,051	0,002

M - mineralizacja

### 3. Wyniki i dyskusja

Wyniki pełnych analiz chemicznych wybranych reprezentatywnych próbek osadów zestawiono w tabeli 2. Zwraca uwagę dominacja Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i strat prażenia oraz zmienne koncentracje CaO, SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pozostałe tlenki występują w podrzędnych ilościach. Zawartości węgla całkowitego są rzędu kilku procent, natomiast koncentracje siarki nie przekraczają 0,1% wag.

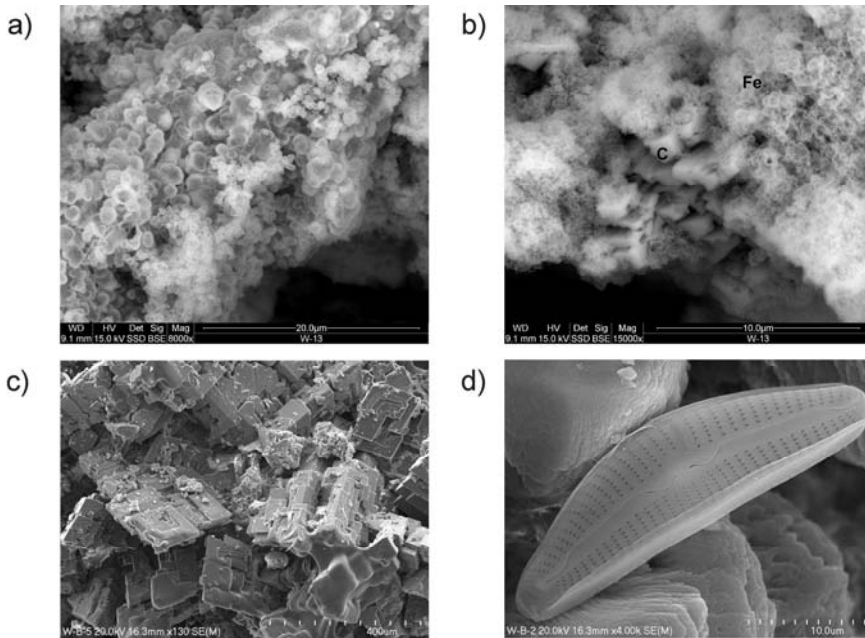
W składzie fazowym badanych osadów występują dwie grupy składników – fazy autigeniczne i materiał okrucowy. W obrębie materiału okrucowego zdecydowanie dominuje ostrokrawędzisty lub słabo obtoczony kwarc. W znacznych ilościach obecne bywają skaleni potasowe oraz sodowe plagioklasy. W grupie minerałów ilastych przeważają fazy o strukturze typu mik, pojawiać się mogą również chloryty i/lub kaolinit. Substancja ilasta najczęściej oblepia większe osobniki kwarcu i skaleni, może też tworzyć niewielkie skupienia.

O charakterystycznych barwach i strukturze badanych osadów decydują tlenowodorotlenki żelaza. Na podstawie analizy rentgenograficznej oraz wyników selektywnych ekstrakcji chemicznych (Rzepa, Rajchel, 2006) stwierdzono, że są to goethyt i ferrihydrit, charakteryzujące się bardzo słabym uporządkowaniem struktur wewnętrznych. Tworzą one bezstrukturalną, niemal izotropową masę o zmiennym zabarwieniu – od żółto-brunatnej do czerwono-brązowej. Sporadycznie można dojrzeć wydłużone krystality goethytu, układające się w charakterystyczne, wachlarzowate agregaty. W obrazie mikroskopu skaningowego substancja żelazista występuje w formie sferycznych lub płytkowych cząstek o wymiarach rzędu kilku μm (rys. 1a,b).

**Tabela 2.** Skład chemiczny [% wag.] wybranych osadów żelazistych. Objaśnienia: LOI – pozorne straty prażenia (obejmujące  $H_2O^+$ );  $C_t$  – węgiel całkowity;  $S_t$  – siarka całkowita  
**Table 2.** Chemical composition [wt.%] of the precipitates studied. Explanations: LOI – losses on ignition (including  $H_2O^+$ ),  $C_t$  – total carbon,  $S_t$  – total sulphur

Składnik	Miejscowość i nazwa źródła				
	Głębokie źródło „Kinga”	Łomnica źródło „Łomniczanka”	Powroźnik źródło „Trzech Króli”	Wierchomla źródło „Rudawka”	Złockie źródło „Zatopione”
M g/dm <sup>3</sup>	3,0	2,4	0,9	2,5	1,9
typ wody	HCO <sub>3</sub> -Na- Ca-Mg	HCO <sub>3</sub> -Ca	HCO <sub>3</sub> -Ca	HCO <sub>3</sub> -Ca, Fe	HCO <sub>3</sub> -Ca, Fe
SiO <sub>2</sub>	3,68	1,99	35,72	2,21	17,82
TiO <sub>2</sub>	0,05	< 0,01	0,45	< 0,01	0,21
MnO <sub>2</sub>	< 0,001	0,07	0,07	0,07	0,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,71	0,31	8,71	0,24	4,48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	58,15	52,11	28,85	57,63	48,66
MgO	0,34	0,17	1,21	0,10	0,58
CaO	9,05	15,25	1,18	11,79	4,08
Na <sub>2</sub> O	0,33	0,02	0,80	< 0,01	0,34
K <sub>2</sub> O	0,06	0,01	1,62	0,01	0,85
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,37	0,35	0,40	0,48	0,19
LOI	27,40	29,73	21,22	27,50	22,72
suma	100,14	100,01	100,23	100,03	100,17
$C_t$	3,65	3,58	5,08	3,72	3,34
$S_t$	0,02	0,03	0,09	< 0,01	0,10

Tworzą one rozległe skupiska, bądź też oblepiają ziarna materiału okrucowego, kalcytu i szczątków roślin. Często występują na powierzchni piaskowców lub łupków występujących przy wypływie wody lub w dnach potoków. Analizy chemiczne w mikroobszarze pokazują, że w skład chemiczny substancji żelazistej wchodzi domieszki (do kilku procent) Ca, Si, P, rzadziej Ba, S i Al. Skład mineralny substancji żelazistej jest bardzo zbliżony do ochr z Czerwonek Hermanowskich opisywanych przez Kotlarczyka i Ratajczaka (2002). Porównywalny jest również charakter domieszek – chociaż zauważalną różnicę stanowi brak manganu w badanych osadach.



**Rysunek 1.** Obrazy SEM badanych osadów: a) agregaty tlenowodorotlenków Fe; b) drobne kryształy kalcytu (C) w obrębie substancji żelazistej (Fe); c) idiomorficzne kryształy kalcytu; d) pancerzyki okrzemek

**Figure 1.** SEM images of the precipitates studied: a) Fe-oxyhydroxide accumulations; b) fine calcite crystals (C) within Fe-oxyhydroxide mass; c) idiomorphic calcite crystals; d) diatom shells

Cechą wyraźnie różnicującą osady szczaw od ochr jest natomiast fakt, że w niemal wszystkich próbkach występuje kalcyt. Jego udziały, obliczone na podstawie wyników analiz termicznych, wahają się od ułamków procenta do ponad 30% wag. Kalcyt często jest rozproszony w obrębie substancji żelazistej (rys. 1b). Może również występować na powierzchni piaskowców czy łupków na drodze odpływu wód. Bywa rozpoznawalny makroskopowo – jako białawe i kremowe agregaty o zmiennym pokroju i rozmiarach dochodzących do kilkunastu milimetrów. Budujące je osobniki kalcytu są najczęściej ksenomorficzne, zdarza się jednak, że tworzą również niewielkie kryształy o rozpoznawalnych zarysach romboedrycznych, a także formy rozetowate. Wyjątkiem jest natomiast czysto węglanowy efemeryczny osad występujący na zbieżu koryta potoku poniżej źródła „Rudawka” w Wierchomli, zbudowany z bardzo dobrze wykształconych kryształów o wielkościach dochodzących do kilkuset mikrometrów (rys. 1c).

Poza kalcytem, obecne bywają również inne węglany. Należą do nich syderyt (często zawierający sporo wapnia) i żelazisty dolomit. Występują jako niewielkie (rzędu kilku-kilkunastu mikrometrów) kryształki rozproszone w obrębie substancji ilastej lub tworzą większe skupienia.

Wśród nośników siarki stwierdzono zmienne ilości siarki elementarnej i sporadycznie gips. Warto wreszcie wspomnieć o krzemionce typu opalowego budującej pancerzyki okrzemek (rys. 1d). Ostatnim istotnym komponentem badanych osadów jest substancja organiczna. Tworzą ją zarówno słabo rozłożone szczątki, głównie roślinne, jak i substancje o większym stopniu przeobrażenia. Te pierwsze często są częściowo zmineralizowane lub obrośnięte substancją żelazistą.

Pomimo urozmaiconego składu mineralnego, większość badanych osadów można określić mianem żelazistych lub żelazisto-węglanowych. Zmienność chemizmu tych utworów odzwierciedla różne proporcje składników autigenicznych do materiału okrucowego. Ten ostatni odpowiada za duże zawartości  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i alkaliów. Z fazami allogenicznymi związany jest również magnez, nie stwierdzono jego obecności w węglanach. Na ich podstawie stwierdzono również, że z minerałami żelaza związane są różne ilości Al, Si, Ca i P. Pewna część Al może podstawiać Fe w sieci krystalicznej goethytu, co jest typowe dla niemal wszystkich środowisk hipergenicznych (Schwertmann, 1984). W przypadku krzemu i fosforu sytuacja jest prawdopodobnie nieco inna – ich oksyaniony (odpowiednio  $\text{SiO}_4^{4-}$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ ) są preferencyjnie wiązane przez dodatnio naładowaną (z uwagi na wysokie położenie w skali pH ich punktu izoelektrycznego) powierzchnię tlenowodorotlenków Fe (Cornell, Schwertmann, 1996). Pewna część fosforu jest prawdopodobnie związana w substancji organicznej, jako że nie ma wyraźnej zależności pomiędzy koncentracjami  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Wapń może być na tlenowodorotlenkach żelaza zasorbowany powierzchniowo lub stanowić składnik strukturalny, jednakże przede wszystkim występuje on w węglanach i plagioklazach. Mangan w badanych osadach występuje w bardzo niewielkich ilościach, trudno zatem wyrokować o jego powiązaniu z określonymi fazami, a nawet o stopniu utlenienia. Prawdopodobne są podstawienia Mn za Fe w strukturze syderytu i tlenowodorotlenków żelaza. W pierwszym przypadku występuje on w formie dwuwartościowej, w drugim zaś trój- lub cztero-wartościowej (Rzepa, Rajchel, 2006).

Powstawanie osadów żelazistych związane jest z utlenianiem Fe(II) obecnego w wodach źródłanych w momencie ich kontaktu z tlenem atmosferycznym. Powstające Fe(III) natychmiast hydroлізуje, tworząc wodorotlenki. Dostatecznie wysoki odczyn tych wód (~ 6-7), powoduje bardzo szybkie utlenianie, co z kolei sprzyja powstawaniu ferrihydrytu. Jest on fazą metastabilną, ale proces jego transformacji w goethyt jest spowalniany wskutek obecności zaadsorbowanych na powierzchni ferrihydrytu obcych jonów, takich jak  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , czy  $\text{PO}_4^{2-}$ . Goethyt może również wytrącać się bezpośrednio z roztworu, gdyż jego powstawaniu sprzyja obecność rozpuszczonego dwutlenku węgla, hamującego jednocześnie powstawanie np. lepidokrokitu (Cornell, Schwertmann, 1996).

Powstawanie ochrowych osadów przy źródłach wód mineralnych może mieć charakter abiotyczny, może jednak również być kontrolowany (pośrednio lub bezpośrednio) przez działalność mikroorganizmów. Generalnie rzecz biorąc, im wyższe jest pH środowiska, tym szybsze utlenianie Fe(II) i tym bardziej prawdopodobna przewaga procesów abiotycznych (Schwertmann, Fitzpatrick, 1992). W przypadku badanych osadów proporcja tych dwóch procesów pozostaje kwestią otwartą. Chociaż wykryto w dużych ilościach kilka gatunków bakterii utleniających żelazo (*Galionella ferruginea*, *Leptothrix ochracea* i *Thiobacillus*



*ferrooxidans*), to jednak nie widać wyraźnych zależności pomiędzy np. mianem tych bakterii a „żelazistością” osadu. Dodatkowo sytuację komplikuje fakt występowania również gatunków redukujących Fe(III).

Geneza występowania kalcytu w badanych osadach jest prawdopodobnie prostsza. Jego powstawanie należy wiązać z odgazowaniem CO<sub>2</sub> w trakcie wypływu nasyconej nim wody podziemnej na powierzchnię. Przy wypływie na powierzchnię wzrasta również temperatura, która – wskutek zmniejszenia rozpuszczalności CO<sub>2</sub> – sprzyja wytrącaniu CaCO<sub>3</sub>. Dodatkowo proces ten mogą wspomagać organizmy pobierające dwutlenek węgla w procesach fotosyntezy. Stwierdzono, że z wód zawierających więcej Ca<sup>2+</sup> i HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> wytrącają się zwykle osady o podwyższonych zawartościach kalcytu. Podobna, chociaż mniej wyraźna zależność dotyczy mineralizacji.

W składzie chemicznym i fazowym badanych utworów można zauważyć pewne, choć niezbyt wyraźne, zależności lokalizacyjne. W osadach z Łomnicy, Wierchomli i Wysowej dominują ferrihydryt i kalcyt. Utwory ze Złockiego, choć również bogate w połączenia żelaza, charakteryzują się zwykle większym udziałem goethytu, a mniejszym węglanów. Z kolei dla osadów ze Szczawnika charakterystyczna jest dominacja ferrihydrytu wśród nośników żelaza oraz względnie duże zawartości kalcytu. Najbardziej zmienne wydają się być próbki z Tylicza – tak pod względem ilości i proporcji faz żelazistych, jak i węglanów.

## 4. Podsumowanie

Osady wytrącające się na wypływach wód mineralnych typu szczaw i wód kwasowęglowych w Karpatach mają najczęściej charakter żelazisto-węglanowy. Głównymi składnikami autogenicznymi są tlenowodorotlenki żelaza – ferrihydryt i goethyt oraz węglany – głównie kalcyt. Sporadycznie występują syderyt, gips i siarka rodzima. Skład mineralny i chemiczny tych utworów jest typowy dla wytrąceń wód mineralnych bogatych w żelazo. W trakcie prac terenowych, realizowanych w różnych porach roku, zaobserwowano, iż charakterystyczne rudawki towarzyszą wszystkim wypływom przez cały rok. Natomiast w okresie letnim osad ma większą miąższość a jego barwy są zdecydowanie bardziej rudoczerwone. Ilość osadu jest ewidentnie uzależniona od ilości Fe i Ca znajdującego się w wodzie.

## Literatura

- Cornell R.M. & Schwertmann U., 1996: *The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses*. VCH, Weinheim. 573.
- Hubicka-Ptasińska M., Ratajczak T., Węclawik S., 1984: *Ochry ze źródeł wód mineralnych w dorzeczu Popradu (polskie Karpaty fliszowe)*. Geologia 10/1, s. 55–87.
- Kostecka A., Węclawik S., 1987: *Mineral water deposits in vicinity of Tylicz (Beskid Niski Range, Polish Flysch Carpathians)*. Ann. Soc. Geol. Pol., 57.

- Kotlarczyk J., Ratajczak T., 2002: *Ochra Karpacka z Czerwonek Hermanowskich koło Tyczyna*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków; 120.
- Oczko W., 1578: *Cieplice*. W: Przymiot i Cieplice, opatrzone życiorysem W. Oczki przez E. Klinka (1881).
- Rajchel L., Rajchel J., 1999: *Karpackie źródła wód mineralnych i swoistych pomnikami przyrody nieożywionej*. Prz. Geol. 47, s. 911-919.
- Rajchel L., 2006: *Occurrences of the carbonated waters in the Polish Carpathians*. Proceedings XVII<sup>th</sup> Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association, September 3-6 2006, Belgrade, Serbia, s. 494-495.
- Rajchel L., Rajchel J., Ratajczak T., Rzepa G., 2005a: *Mineralogical investigations of carbonated water deposits from the area of Polish Carpathians*. Miner. Slovaca, 37, s. 488-489.
- Rajchel L., Rajchel J., Ratajczak T., Rzepa G., 2005b: *Deposits of carbonated waters from selected springs of the Polish Carpathians*. RMZ Materials and Geoenvironment. 52/1, s. 107-110.
- Rzepa G., Rajchel L., 2006: *Skład mineralny osadów wód karpackich typu szczaw*, Gosp. Sur. Miner. 22, zesz. sp. 3, s. 215-225.
- Schwertmann U., 1984: *Aluminium substitution in pedogenen Eisenoxiden – eine Übersicht*. Zeit. Pflanz. Bodenk. 147, s. 385-399.
- Schwertmann U., Fitzpatrick R.W. 1992: *Iron minerals in surface environments*. [W]: Skinner H.C.W., Fitzpatrick R.W. (eds.) *Bio-mineralization processes of iron and manganese. Modern and ancient environments*. Catena Supplement 21, s. 7-30.
- Świdziński H., 1972: *Geologia i wody mineralne Krynicy*. Pr. Geol. PAN, 70.
- Zeuschner L., 1836: *O wodach kwaśnych czyli szczawach w Karpatach*. Pam. Farmaceut. III, Kraków.

*Praca została zrealizowana w ramach działalności statutowej AGH nr 11.11.140.158 i 11. 11.140.89.*