

Prądnik. Prace Muz. Szafera	26	173–178	2016
-----------------------------	----	---------	------

DOROTA PODGÓRSKA¹, WOJCIECH WRÓBLEWSKI¹,
JACEK MOTYKA²

¹Instytut Nauk Geologicznych UJ, ul. Oleandry 2A, 30-063 Kraków
e-mail: dorota.podgoorska@gmail.com

²Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH,
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

**WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE WÓD ŹRÓDLANYCH
Z REZERWATU MORZYK W GRODŹCU ŚLĄSKIM
(POGÓRZE CIESZYŃSKIE)**

**Physicochemical properties of spring waters from Morzyk Reserve
in Grodziec Śląski (Cieszyn Foothills)**

Abstract. Geological and hydrochemical studies of spring waters from Morzyk Reserve allowed to determine their origin. Waters represent medium-mineralized waters of bicarbonate-calcium-chloride type of karst origin with anthropogenic component. Enrichment of waters in main ions bicarbonate and calcium is related to the carbonate basement, while chloride enrichment seems to be an effect of pollution of surrounding areas due to winter road de-icing.

Key words: water chemistry, water pollution, road de-icing

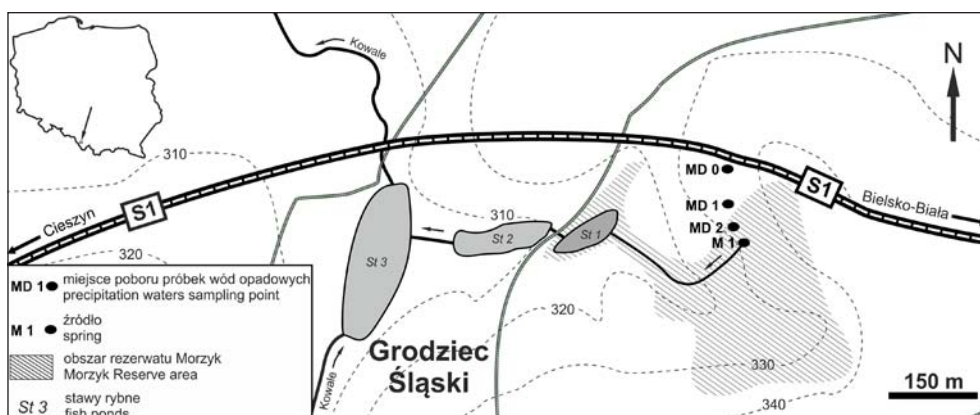
WSTĘP

W niniejszej pracy scharakteryzowano wody wypływające ze źródła w rezerwacie Morzyk w Grodźcu Śląskim (Pogórze Cieszyńskie), w oparciu o badania hydrogeologiczne prowadzone od marca 2012 r. do października 2013 r. Głównym zamierzeniem było zwrócenie uwagi na wybrane właściwości fizykochemiczne wód badanego źródła, o których jak się wydaje w znacznej mierze może również decydować lokalne antropogeniczne zanieczyszczenie terenów przyległych.

LOKALIZACJA I OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA

Rezerwat Morzyk znajduje się w północnej części wsi Grodziec Śląski, w Gminie Jasienica koło Skoczowa na Pogórzu Cieszyńskim (N49° 48' 23.4079", E18° 52' 16.2732"). Rezerwat stanowi obszar zalesiony o charakterze grądu subatlantyckiego i buczyny karpackiej o powierzchni niespełna 10,3 ha (Jurzykowski 2008).

Źródło zlokalizowane jest na połym stoku niewielkiego wąwozu rozwiniętego w centralnej części rezerwatu (Podgórska 2012). Cechuje go relatywnie stała w ciągu roku wydajność dochodząca do 3 l/s (Beczala i in. 2010). Wody wypływające ze źródła tworzą na stoku niewielkie rozlewisko (około 230 m²), a następnie spływają dnem wąwozu w kierunku północno-zachodnim, gdzie wpadają do pobliskiego stawu rybnego (ryc. 1). Z punktu widzenia budowy geologicznej, źródło rozwinięte jest na kontakcie górnourajskich wapieni i łupków wchodzących w skład tzw. warstw cieszyńskich, najstarszych skał budujących płaszczowinę śląską w Karpatach fliszowych (Czyłok i in. 2003). Współcześnie w obrębie źródła notuje się wzrost słodkowodnych osadów węglanowych w formie martwic wapiennych, które stanowią jedną z osobliwości przyrodniczych Pogórza Cieszyńskiego (Czyłok i in. 2003; Beczala i in. 2010).



Ryc. 1. Lokalizacja rezerwatu Morzyk i punktów poboru próbek wód

Fig. 1. Location of Morzyk Reserve and water sampling points

METODYKA

W celu określenia właściwości fizykochemicznych wód badanego źródła, przeprowadzono serie sezonowych pomiarów parametrów fizykochemicznych (temperatury, pH, przewodności elektrycznej właściwej) oraz wykonano analizę chemiczną 9 próbek wód pobranych w trakcie prac terenowych. Dodatkowo w sezonie zimowym 2013 r., w celu sprawdzenia stopnia zanieczyszczenia obszarów sąsiadujących z rezerwatem analizom poddano 3 próbki wód opadowych pochodzących z roztopionego śniegu z łąki w pobliżu drogi ekspresowej S1. Pomiar temperatury, pH oraz przewodności elektrycznej właściwej (PEW) wykonano przy użyciu miernika wielofunkcyjnego firmy WTW. Analizę składu chemicznego wód przeprowadzono w laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. W trakcie analiz oznaczono zawartość siarki, przeliczanej na jon SO_4^{2-} oraz wapnia (Ca^{2+}), magnezu (Mg^{2+}), sodu (Na^+), potasu (K^+), żelaza (Fe^{2+}), strontu (Sr^{2+}), baru (Ba^{2+}) i krzemionki koloidalnej (SiO_2) przy użyciu spektrometru emisyjnego z plazmą wzbudzaną indukcyjnie ICP AES Plasma 40. Zawartości pozostałych mikroelementów oznaczono przy użyciu spektrometru masowego ICP MS Perkin-Elmer. Zawartość chlorków (Cl^-) i wodorowęglanów (HCO_3^-) w badanych próbkach została oznaczona metodą wolumetryczną odpowiednio przy użyciu 0,01 molowego

azotanu srebra i 0,01 molowego kwasu solnego. Całkowitą zawartość składników (TDS) dla poszczególnych próbek obliczono z sumy wszystkich składników. Zawartości poszczególnych składników wyrażono w mg/dm^3 a ich wyniki zestawiono w tabeli 1.

REZULTATY I Dyskusja Wyników

Charakterystyka wód badanego źródła

Temperatura wód badanego źródła była relatywnie stała w ciągu roku i wynosiła około 10°C . Wody badanego źródła w trakcie okresu obserwacji były średnio zmineralizowane, a ich odczyn miał charakter słabo zasadowy (średnio wynosił 7,11). Ogólna mineralizacja wód (TDS) zawierała się przedziale od 561,1 do $822,6 \text{ mg}/\text{dm}^3$, a dominującymi składnikami były Ca^{2+} , HCO_3^- i Cl^- , przez co wody te zaliczyć można do wód typu wodorowęglanowo-wapiniowo-chlorkowych. Zawartość dominujących składników mieściła się w przedziale wynoszącym odpowiednio dla HCO_3^- od 214,2 do $424,3 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (średnio $359 \text{ mg}/\text{dm}^3$), Ca^{2+} od 178,7 do $216 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (średnio $196 \text{ mg}/\text{dm}^3$), Cl^- od 91,3 do $149 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (średnio $100 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Zawartość pozostałych składników była wyraźnie niższa od wyżej wymienionych (tab. 1). Wśród pozostałych składników największy udział stanowiły SO_4^{2-} , SiO_2 , Na^+ , Mg^{2+} i K^+ . Ich zawartości wynosiły odpowiednio: SO_4^{2-} od 35,2 do $48,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (średnio $45,3 \text{ mg}/\text{dm}^3$), SiO_2 od 2,2 do $12,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (średnio $9,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$), Na^+ od 5,92 do $8,12 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (średnio $6,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$), Mg^{2+} od 4,0 do $5,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (średnio $4,4 \text{ mg}/\text{dm}^3$), K^+ od 0,8 do $1,4 \text{ mg}/\text{dm}^3$ (średnio $1,0 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Zawartość pozostałych składników nie przekraczała $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ i nie podlegała znaczącym sezonowym zmianom.

Charakterystyka wód opadowych

Wody opadowe pochodzące z wytapiającego się śniegu zebrane zimą 2013 r. miały charakter zasadowy i były w różnym stopniu zmineralizowane. Wyraźnie wyższe wartości pH i TDS odnotowano w próbkach wody MD 2 i MD 0 pobranych w skrajnie oddalonych od badanego źródła miejscach (20 i 120 m). Wartości pH i TDS tych próbek wynosiły odpowiednio 5,52 i 6,56 oraz $140 \text{ mg}/\text{dm}^3$ i $5585,1 \text{ mg}/\text{dm}^3$. W próbkach tych dominowały Cl^- ($12\text{--}3115 \text{ mg}/\text{dm}^3$), Na^+ ($7,3\text{--}2114 \text{ mg}/\text{dm}^3$), HCO_3^- ($80,9\text{--}180,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$), SO_4^{2-} ($4,8\text{--}97,7 \text{ mg}/\text{dm}^3$) oraz Ca^{2+} ($3,5\text{--}69,9 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Najniższą wartość pH i TDS odnotowano w próbce wody MD 1 pobranej w miejscu oddalonym w połowie odległości pomiędzy badanym źródłem a drogą ekspresową. Wartość pH wyniosła 4,76, a TDS była równa $25,6 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Próbkę tą cechowała wyraźnie niższa zawartość składników w stosunku do dwóch poprzednich próbek wód. W wodzie tej dominował Cl^- ($13,4 \text{ mg}/\text{dm}^3$), Na^+ ($7,3 \text{ mg}/\text{dm}^3$) i SO_4^{2-} ($2,3 \text{ mg}/\text{dm}^3$). Zawartość pozostałych składników nie przekroczyła $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Geneza wód źródlanych z rezerwatu Morzyk

Budowa geologiczna płaszczowiny śląskiej na obszarze Pogórza Cieszyńskiego oraz podścielających je utworów paleozoicznych w rejonie Skoczowa wpływa na specyficzne warunki hydrogeologiczne i właściwości fizykochemiczne wód podziemnych. Występowanie węglanowych skał w obrębie płaszczowiny śląskiej (górnajurajskich wapieni i margli należących do warstw cieszyńskich) oraz w podłożu paleozoicznym (dewońskich wapieni) sprawia, że wody podziemne zasilające źródła na tym obszarze genetycznie związane są z cyrkulacją krasową (Chowaniec 2009, Beczała i in. 2010). Cyrkulacja ta wpływa na ich skład chemiczny, zwłaszcza na wzbogacenie w Ca^{2+} i HCO_3^- , które według powszechnie znanych prawideł pochodzą z rozpuszczania skał węglanowych przy udziale dwutlenku

Tabela 1. Wybrane parametry fizykochemiczne wód badanego źródła oraz wód opadowych
 Table 1. Selected physico-chemical parameters of spring and precipitation waters

Numer próbki Sample number	Data poboru Collecting date	pH	PEW [$\mu\text{S}/\text{cm}^2$]	T $^{\circ}\text{C}$	Ca $^{2+}$ [mg/dm 3]	Mg $^{2+}$ [mg/dm 3]	Na $^{+}$ [mg/dm 3]	K $^{+}$ [mg/dm 3]	HCO $_3^{-}$ [mg/dm 3]	SO $_4^{2-}$ [mg/dm 3]	SiO $_2$ [mg/dm 3]	Cl $^{-}$ [mg/dm 3]	TDS [mg/dm 3]
Wody źródlane – Spring waters													
M 1.1	2012.03.03	7,61	585	10	187,3	4,2	5,9	0,9	214,2	46,3	10,4	91,3	561,1
M 1.2	2012.05.24	6,94	870	10,1	216,9	5,0	6,6	1,2	424,3	53,0	12,7	102,3	822,6
M 1.3	2012.10.27	7,02	963	10	196,4	4,3	6,5	0,9	384,4	48,7	2,2	106,1	750,0
M 1.7	2012.12.08	7,03	990	9,1	202,7	4,6	6,9	0,9	384,4	46,1	11,1	106,3	763,5
M 1.8	2013.02.01	6,63	929	8,1	202,9	4,6	6,8	0,9	363,1	46,4	10,9	116,9	752,9
M 1.10	2013.03.03	7,01	911	9,8	190,1	4,3	6,3	0,8	402,2	44,4	10,4	112,7	771,6
M 1.11	2013.03.23	7,06	892	9,7	178,7	4,0	6,3	1,4	381,3	42,4	8,3	111,1	733,9
M 1.12	2013.10.18	6,89	974	10	194,2	4,2	8,1	0,9	396,9	35,3	9,6	149,3	799,0
Wody opadowe – Precipitation waters													
MD 0	2013.02.23	6,56	8599	0	69,9	3,3	2114	1,7	180,2	97,7	2,5	3115	5585,1
MD 1	2013.03.03	4,76	62,4	0	0,9	0,3	7,3	0,3	0,8	2,3	0,3	13,4	25,6
MD 2	2013.03.03	5,52	197,1	0	3,5	1,7	7,3	28,2	80,9	4,8	1,6	12,0	140,0

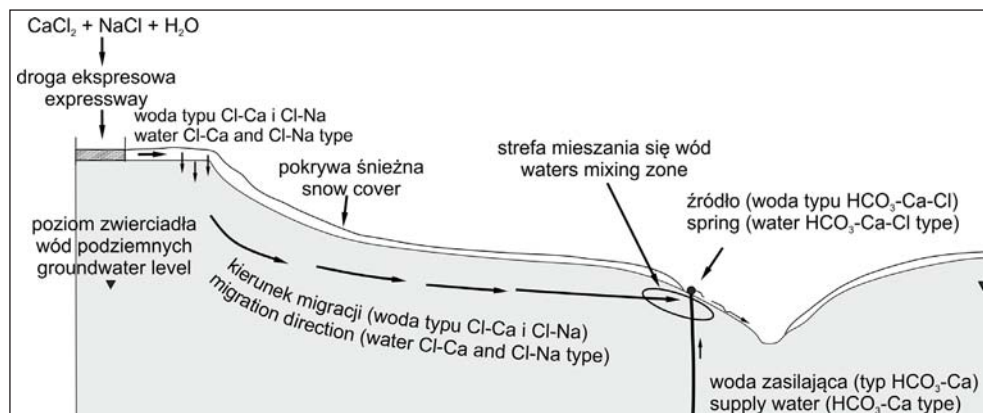
węgla (Ford, Williams 1997). Część wód podziemnych występujących na tym obszarze (zwłaszcza z niższych poziomów wodonośnych) charakteryzuje wysoka mineralizacja (dochodząca do 150 g/dm 3) i wzbogacenie w Cl $^{-}$, Na $^{+}$, Ca oraz I $^{-}$ (Ciężkowski i in. 2010). Wiąże się to z występowaniem reliktowych solanek w skałach spągu płaszczowiny, nasuniętej na utwory miocenu (Ciężkowski i in. 2010) oraz w niżejleżących utworach dewońskich (Michalik 1979, Chowaniec 2009; Ciężkowski i in. 2010).

Analizując skład chemiczny wód wypływających ze źródła w rezerwacie Morzyk, można stwierdzić, że zgodnie z opinią Czyłoka i in. (2003) nawiązuje on do wód płytkiej cyrkulacji o charakterze krasowym, w obrębie podłoża zbudowanego ze skał węglanowych należących do warstw cieszyńskich. W wodach dominują HCO $_3^{-}$ i Ca $^{2+}$, tak jak w typowych wodach obszarów krasowych (Fairchild, Tooth 2004). Zawartość tych składników wynosząca średnio 359 mg/dm 3 dla HCO $_3^{-}$ i 196 mg/dm 3 dla wapnia jest nieznacznie wyższa od średnich zawartości wód w utworach czwartorzędowych i fliszowych w polskiej części Karpat (Chowaniec 2009, ryc. 17). Zawartości pozostałych składników tj. SO $_4^{2-}$ (średnio 45,3 mg/dm 3), SiO $_2$ (średnio 9,5 mg/dm 3) Na $^{+}$ (średnio 6,7 mg/dm 3), Mg $^{2+}$ (średnio 4,4 mg/dm 3) i K $^{+}$ (średnio 1 mg/dm 3) są natomiast bardzo zbliżone do tychże wód. Wyjątek stanowi zawartość Cl $^{-}$, która w analizowanych wodach (średnio 100 mg/dm 3) prawie dwukrotnie przewyższa średnią zawartość Cl $^{-}$ w wodach występujących w Karpatach w skałach czwartorzędowych i fliszu (Chowaniec 2009, ryc. 17).

Wysoka zawartość Cl $^{-}$ może być spowodowana mieszaniami się wód zasilających badane źródło z wodami podziemnymi o innej składowej (np. z występującymi na tym obszarze solankami) lub jest efektem innego zjawiska np. antropogenicznego zanieczyszczenia. Za mieszaniami się badanych wód z solankami w podłożu nie przemawiają jednak dwa następujące fakty. Po pierwsze solanki występują na znacznej głębokości wynoszącej na tym obszarze, co najmniej kilkaset metrów (por. Michalik 1973), po drugie mieszanie się ich z badanymi wodami powinno skutkować również znaczącym wzbogaceniem w inne składniki np. Na $^{+}$, Mg $^{2+}$, SO $_4^{2-}$ (por. Michalik 1973).

Nie można wykluczyć natomiast wzbogacenia w Cl^- analizowanych wód na drodze antropogenicznego zanieczyszczenia. Potwierdza to analiza chemizmu wód opadowych zebranych z wytipiającego się w pobliżu rezerwatu Morzyk śniegu. Wody te, cechuje bardzo wysoka zawartość Cl^- (powyżej 3000 mg/dm^3), Na^+ (powyżej 2000 mg/dm^3) i znaczna zawartość Ca^{2+} (do $69,9 \text{ mg/dm}^3$), która nie występuje naturalnie w takich stężeniach. Najwyższe zawartości tych trzech składników odnotowane zostały w próbkach wód zebranych kilka metrów od pobocza trasy ekspresowej, co wydaje się mieć związek z eksploatacją (odladaniem nawierzchni) przez służby drogowe trasy w sezonie zimowym. Ponieważ, w celu odladania nawierzchni dróg powszechnie stosuje się środki chemiczne na bazie chlorku sodu oraz chlorku wapnia (por. Forman i in. 2009), może dochodzić do wzbogacenia wód opadowych w Cl^- , Na^+ i Ca^{2+} , a w przypadku mieszaniny obu składników na skutek preferencyjnej wymiany jonowej do wzbogacenia w Cl^- oraz Ca^{2+} , bez wyraźnego udziału Na^+ . Infiltracja takich wód do gleby lub ośrodka skalnego może doprowadzić do kontaktu z innymi wodami podziemnymi.

W badanym stanowisku powyższa hipoteza wydaje się być prawdopodobna, ponieważ warunki terenowe umożliwiają infiltrację, a następnie grawitacyjną migrację zanieczyszczonych wód w dół stoku od drogi ekspresowej w kierunku badanego źródła (por. ryc. 2). Wydaje się zatem, że w rezerwacie Morzyk może dochodzić do mieszania się zanieczyszczonych na skutek odladania trasy ekspresowej S1 wód w strefie przypowierzchniowej z wodami zasilającymi analizowane źródło, co tłumaczy specyficzne właściwości i skład chemiczny wód źródłanych (zwłaszcza wysokie stężenia Cl^- i Ca^{2+}).



Ryc. 2. Model migracji zanieczyszczeń i ich mieszania się z wodami źródłanymi w rezerwacie Morzyk
Fig. 2. Pollution migration model and their mixing with spring waters in Morzyk Reserve

PODSUMOWANIE

Badania geologiczne i hydrochemiczne dowodzą, że wody wypływające ze źródła w rezerwacie Morzyk reprezentują wody typ wodorowęglanowo-wapniowo-chlorkowy o średniej mineralizacji dochodzącej do 822 mg/dm^3 . Dominacja HCO_3^- i Ca^{2+} jest pochodną cyrkulacji krasowej w skałach węglanowych należących do warstw cieszyńskich. Z dużym prawdopodobieństwem można stwierdzić, że wzbogacenie wód badanego źródła w Cl^- wynika z lokalnego zanieczyszczenia obszarów otuliny rezerwatu przez użytkowanie

drogi ekspresowej S1 w okresie zimowym środkami chemicznymi przez służby drogowe. Zasadne wydaje się być prowadzenie dalszych obserwacji źródła i otuliny rezerwatu mających na celu określenie stopnia antropogenicznego zanieczyszczenia wód.

Podziękowania

Autorzy pragną serdecznie podziękować Panu mgr. inż. Wiesławowi Knapowi (Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Wydział Geologii i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza) za wykonanie analiz chemicznych próbek wód. Niniejsze prace zostały sfinansowane ze środków na działalność statutową Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego.

PIŚMIENNICTWO

Beczala T., Ciborowski T., Czylok A., Jonderko T., Tyc A. 2010. *Zjawiska wytrącania martwic wapiennych w strefach źródłiskowych Pogórza Cieszyńskiego*, [w:] *Przewodnik sesji terenowych 44. Sympozjum Speleologicznego*, red. M. Szelerewicz. Kraków, s. 31–35.

Ciężkowski W., Chowaniec J., Górecki W., Krawiec A., Rajchel L., Zuber, A. 2010. *Mineral and thermal waters of Poland*, „Przegląd Geologiczny”, **58**: 62–773.

Chowaniec J. 2009. *Studium hydrogeologii zachodniej części Karpat polskich*, „Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego”, **734**: 1–98.

Czylok A., Tyc A. Stebel A. 2003. *Osobliwości przyrodnicze źródeł z martwicami wapiennymi na Pogórzu Cieszyńskim*, „Kwartalnik Przyroda Górnego Śląska”, **34**: 22–23.

Fairchild I, Tooth A. 2004. *Chemistry of natural karst waters*, [w:] *Encyclopedia of Caves and karst science*, red. J. Gunn. Nowy Jork, s. 213–215.

Ford D.C., Williams P.D. 2007. *Karst Hydrogeology and Geomorphology*. Chichester.

Jurzykowski A. 2008. *Rezerwaty przyrody w województwie śląskim*, [w:] *Stan środowiska w województwie śląskim*, red. J. Kopczylok, A. Szczygieł, K. Straszak, A. Pillich, A. Szumowska. Katowice, s. 157–164.

Forman R.T.T., Sperling D., Bissonette J., Clevenger A.P., Cutshall C., Dale V., Fahrig L., France R., Goldman C., Heanue K., Jones J., Swanson F., Turrentine T., Winter T., 2009. *Ekologia dróg*, Wyd. Związek Stowarzyszeń „Polska Zielona Sieć”. Kraków.

Podgórska D. 2012. *Sedymentacja współczesnych martwic wapiennych w rejonie Bielska-Białej*, Praca magisterska. Kraków, Instytut Nauk Geologicznych UJ.

Michalik A, 1973. *Wody mineralne w polskiej części Karpat Zachodnich*, „Biuletyn Instytutu Geologicznego”, **277**: 279–289.

SUMMARY

Geological and hydrochemical studies conducted in Morzyk Reserve revealed that spring waters represent medium mineralized bicarbonate-calcium-chloride type with total mineralization up to 822 mg/dm³. The chemistry of spring waters seems to be affected partly by karstic circulation throughout carbonate rocks belongs to the Cieszyn beds and partly by local pollution of surrounded areas related to the expressway S1 maintenance during winter seasons.