

## Makrochemické zloženie minerálnych vôd východoslovenského úseku flyšového pásma Západných Karpát

NATÁLIA BAČOVÁ

Štátny geologický ústav D. Štúra, regionálne centrum, Jesenského 8, 040 01 Košice  
natalia.bacova@geology.sk

### Macrocomposition of mineral waters in the East Slovakian segment of the Flysch Belt of the Western Carpathians

The macrocomposition of the mineral waters in the East Slovakian segment of the Flysch Belt of the Western Carpathians is variegated. In varying degree it is formed by meteoric waters (with petrogenetic mineralization) and sedimentation waters (with petrogenetic and marinogenetic mineralizations). The applied water-forming processes with petrogenetic mineralization are: hydrolytic decomposition of silicates, dissolution of carbonates, oxidation of sulphides, reduction of sulphates and the ion-exchange processes. The ratio of these processes at water forming is highly illustrative represented by the graph of the relation between coefficients  $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$  and  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ . Simultaneously this graph depicts also the share of the waters of Na-Cl types on resulting chemical composition of selected localities and the sources of mineral waters of the Flysch Belt in the Eastern Slovakia.

**Key words:** mineral water, macrocomposition of the water, hydrogencarbonates, chlorides, Flysch Belt of the Western Carpathians

### Úvod

Minerálne vody východoslovenského úseku flyšového pásma a ich chemické zloženie boli predmetom záujmu a skúmania mnohých popredných odborníkov. Najvýznamnejšie lokality – Bardejovské Kúpele a Cigelka – známe svojimi vzácnymi prírodnými liečivými zdrojmi, majú bohatú históriu a sú využívané už od 18. storočia (pre liečivé účinky vôd predovšetkým pri chorobách tráviaceho ústrojenstva, obehového ústrojenstva, ochorení obličiek a močových ciest). Ďalších vyše 100 známych zdrojov minerálnych vôd (prameňov a vrtov) sa využíva lokálne obyvateľmi blízokých obcí.

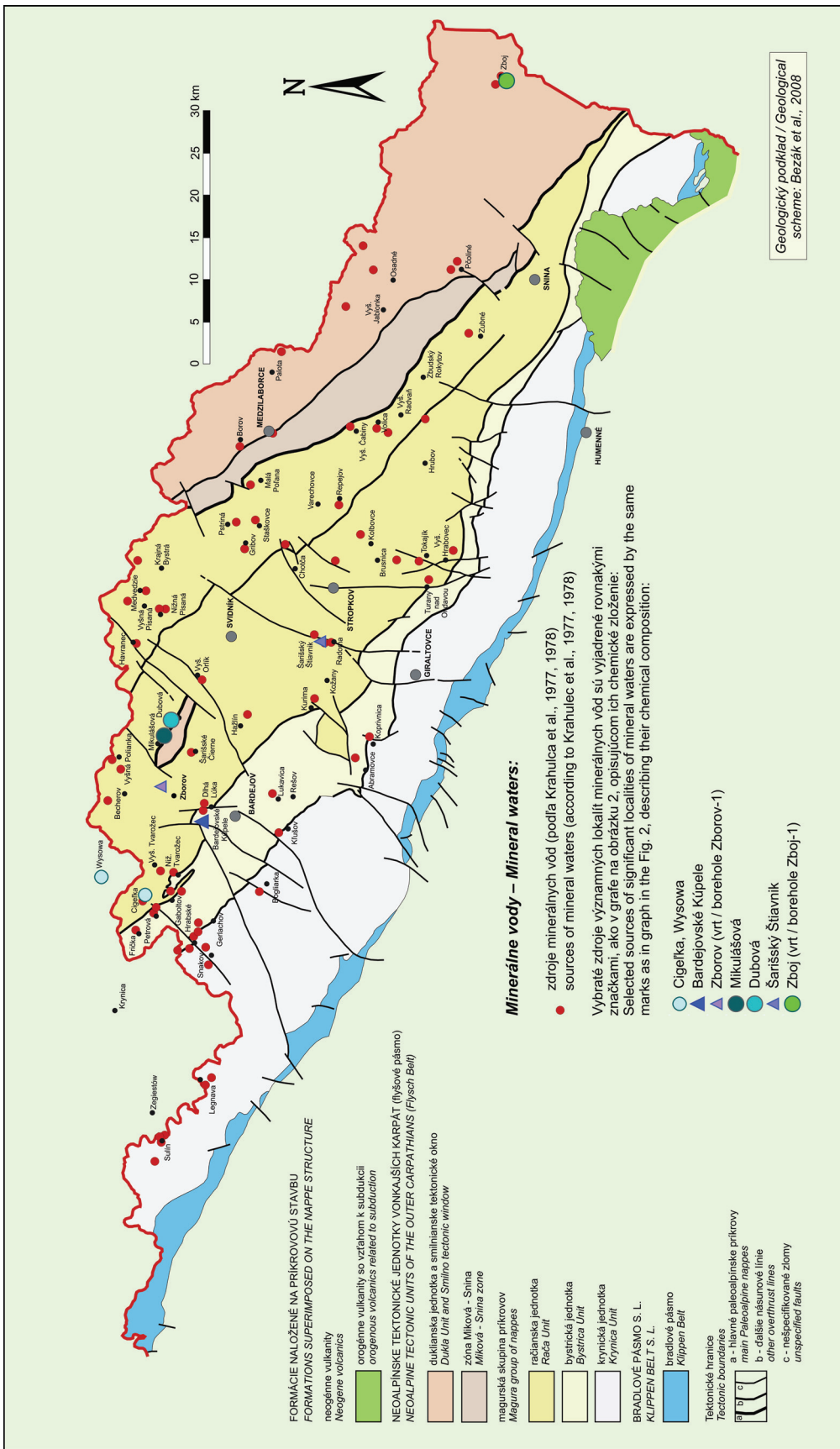
V príspevku podávame grafickú syntézu, interpretáciu a hodnotenie prvotných údajov o makrochemickom zložení minerálnych vôd skúmaného územia, získaných z prác: Krahulec et al., 1977 a 1978; Franko a Zakovič, 1980; Ďurkovič et al., 1982; Franko et al., 1983 a 1985; Haluška et al., 1988; Michalko et al., 1991; Bajtoš, 2000; Zakovič et al., 2003 a 2006. Lokality minerálnych vôd východoslovenského úseku flyšového pásma Západných Karpát sú znázornené na obrázku 1. Použitým podkladom pre situovanie zdrojov je Mapa minerálnych a termálnych vôd Slovenska (Krahulec et al., 1977).

### Procesy a podmienky formovania makrochemického zloženia minerálnych vôd

Prehľad o geologickej stavbe východoslovenského úseku flyšového pásma Západných Karpát poskytuje obr. 1.

Nealpínske tektonické jednotky vonkajších Západných Karpát celkom na severovýchode Slovenska zastupuje duklianský príkrov vonkajšej – krosnianskej skupiny príkrovov. Na jeho zložitej vrásovo-šupinovej stavbe sa podieľajú kriedovo-paleogénne, prevažne flyšové súvrstvia. V podloží duklianskeho príkrovu sa vrtmi zistila jednotka Obidovej – Slopníc, ktorá na našom území nevychádza na povrch. Je definovaná predovšetkým na poľskom území. Duklianský príkrov sa smerom na juh ponára pod vnútornú magurskú skupinu príkrovov, budovanú najmä flyšovými formáciami. Pred čelom magurského príkrovu, na jz. okraji duklianskeho príkrovu, je tektonicky komplikovaná zóna – *tektonická šupinová zóna Miková – Snina* (Bezák et al., 2004). Magurská skupina je podľa litofaciálnych rozdielov vrstvových sledov čiastkových štruktúr členená na čiastkové príkrovy (zo severu na juh) – račiansky, bystrický a krynický. Ako sústava sú nasunuté na sever. Uprostred magurského príkrovu sa vynára smilnianske tektonické okno s brachyantiklinálnou stavbou s odrezaným severným krídlom (predmagurská tektonická jednotka, Bezák et al., 2004; obr. 1).

Chemické zloženie podzemných vôd v sedimentárnych horninách závisí hlavne od rozpúšťania a vymývania ľahko rozpustných horninotvorných minerálov. Rýchlosť zmien chemického zloženia podzemných vôd počas ich obehu závisí najmä od hydraulických vlastností horninového prostredia a reaktívnosti minerálneho materiálu. V zóne aktívnej vodovymeny, najmä v puklinových kolektoroch, vody väčšinou nedosahujú rovnováhu s horninovým prostredím. Preto aj pestré chemické zloženie minerálnych



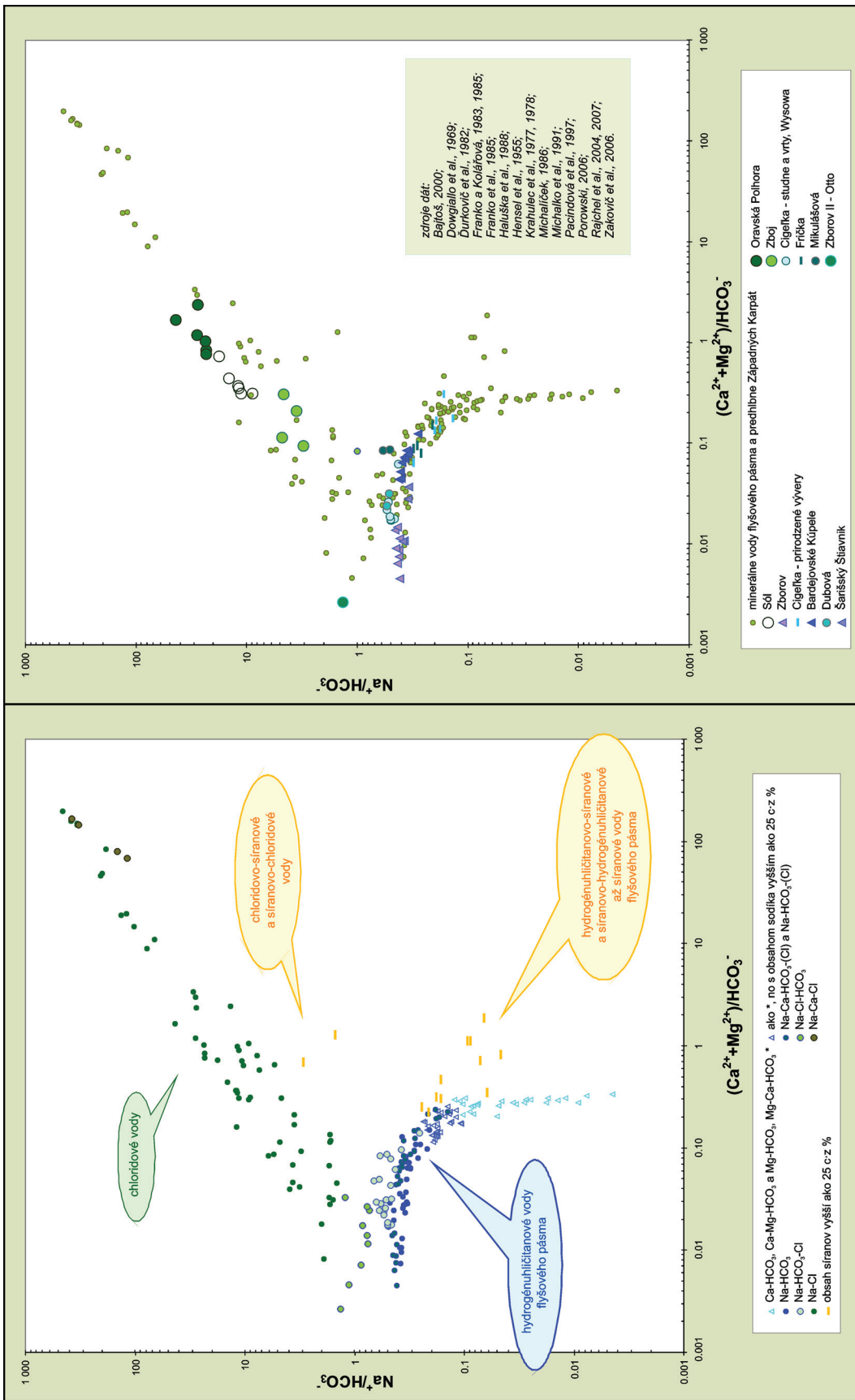
**Obr. 1.** Lokality minerálnych vôd vo východoslovenskom úseku flyšového pásma Západných Karpát na podklade schémy rozmiestnenia tektonických jednotiek.  
**Fig. 1.** Localities with mineral waters in the East Slovakian segment of the Flysch Belt of the Western Carpathians depicted on the distribution scheme of tectonic units.

Tab. 1

Vybraté charakteristiky opisnej štatistiky výberových súborov údajov o makrochemickom zložení minerálnych vôd prirodzených výverov, studní a vrtov hlbokých do 10 m (východoslovenský úsek flyšového pásma, zdroj analytických dát – Krahulec et al., 1977, 1978; Pacindová et al., 1997; Bajtoš, 2000)

Characteristics of the description statistics of selected macrochemical composition data files of mineral waters of natural outflows, wells and boreholes deep to 10 m (East Slovakian segment of the Flysch Belt, source of analytical data – Krahulec et al., 1977, 1978; Pacindová et al., 1997; Bajtoš, 2000)

<i>opisná štatistika výberových súborov</i>	<i>krynická jednotka</i>	<i>bystrická jednotka</i>	<i>račianska jednotka</i>	<i>duklianský príkrov</i>	<i>východoslovenský úsek flyšového pásma</i>
<i>mineralizácia vody (mg.l<sup>-1</sup>)</i>					
aritmetický priemer	1 537	3 258	2 335	1 902	2 400
medián	989	4 098	1 588	906	1 676
smerodajná odchýlka	1 731	1 663	2 011	2 129	1 964
rozdiel max-min	6 544	5 954	8 806	6 372	8 860
minimum	323	516	324	270	270
maximum	6 867	6 470	9 130	6 642	9 130
koeficient variácie	113	51	86	112	82
počet	12	22	55	10	99
<i>Na<sup>+</sup> (mg.l<sup>-1</sup>)</i>					
aritmetický priemer	154	502	460	370	424
medián	74	554	224	103	183
smerodajná odchýlka	258	428	577	571	520
rozdiel max-min	939	1 531	2 514	1 651	2 514
minimum	15	4	2	14	2
maximum	954	1 535	2 516	1 666	2 516
koeficient variácie	167	85	125	154	123
počet	12	23	55	10	100
<i>Ca<sup>2+</sup> (mg.l<sup>-1</sup>)</i>					
aritmetický priemer	141	230	120	100	146
medián	146	226	110	73	116
smerodajná odchýlka	88	133	103	89	116
rozdiel max-min	255	432	509	277	509
minimum	24	56	2	8	2
maximum	279	488	511	285	511
koeficient variácie	62	58	86	89	80
počet	12	23	55	10	100
<i>Mg<sup>2+</sup> (mg.l<sup>-1</sup>)</i>					
aritmetický priemer	61	65	41	26	47
medián	36	43	25	28	32
smerodajná odchýlka	90	56	64	19	64
rozdiel max-min	332	195	448	47	448
minimum	6	12	2	2	2
maximum	338	207	450	49	450
koeficient variácie	147	87	158	74	134
počet	12	23	55	10	100
<i>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg.l<sup>-1</sup>)</i>					
aritmetický priemer	1 084	2 142	1 452	1 339	1 555
medián	626	2 385	665	592	989
smerodajná odchýlka	1 314	1 134	1 286	1 570	1 312
rozdiel max-min	4 923	3 446	4 820	4 692	4 984
minimum	201	323	159	140	140
maximum	5 124	3 769	4 979	4 832	5 124
koeficient variácie	121	53	89	117	84
počet	12	23	55	10	100
<i>Cl<sup>-</sup> (mg.l<sup>-1</sup>)</i>					
aritmetický priemer	17	130	122	17	100
medián	11	39	17	11	17
smerodajná odchýlka	19	173	336	16	265
rozdiel max-min	58	655	1 649	49	1 649
minimum	1	2	1	3	1
maximum	59	656	1 650	52	1 650
koeficient variácie	111	133	276	92	264
počet	12	23	55	10	100



**Obr. 2.** Vzťah koeficientov  $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$  a  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$  v minerálnych vodách flyšového pásma a predhľbne Západných Karpát a typ chemického zloženia vôd.

**Fig. 2.** Relation of the coefficients  $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$  and  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$  in mineral waters of the Flysch Belt and Foredeep of the Western Carpathians and the type of chemical composition of the waters.

vôd flyšového pásma východného Slovenska je prejavom zložitých geologických a tektonických podmienok ich formovania a pestrého mineralogicko-petrografického zloženia hornín hydrogeologického masívu s dominujúcou puklinovou priepustnosťou (pieskocov, zlepcov, ílovcov a vápencov).

V aniónovom zložení minerálnych vôd flyšového pásma najplytšieho obehu, formujúcich sa vo vrchnej časti zóny aktívnej vodovymeny, s celkovým obsahom rozpustených látok spravidla nižším ako  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , dominujú hydrogénuhličitan, ktoré sú bežnou súčasťou podzemných vôd. Kirjuchin (2008) konštatuje, že chemické zloženie obyčajných hydrogénuhličitanovo-vápenatých vôd sa formuje biogénnymi procesmi a až polovica uhlíka sa dostáva do vody z biogénneho  $\text{CO}_2$ . Druhá polovica pochádza z karbonátových hornín. Aj v minerálnych vodách plytkého obehu východoslovenského úseku flyšového pásma majú hydrogénuhličitan väčšinou pravdepodobne takýto pôvod. V dôsledku prebiehajúcich procesov oxidácie sulfidov (pyritu) v minerálnych vodách stúpa obsah síranov, čo vedie k zmene typu k hydrogénuhličitanovo-síranovým až síranovo-hydrogénuhličitanovým. Procesmi redukcie síranov sa formujú sírovodíkové vody. Ďalším významným procesom formovania chemického zloženia minerálnych vôd je hydrolytický rozklad silikátových minerálov (obohacujúci vody aj o  $\text{Na}^+$  a  $\text{SiO}_2$ ).

S rastúcou hĺbkou obehu a dobou zdržania vôd v horninovom prostredí stúpa celkový obsah rozpustených látok a podiel ďalších mineralizačných procesov. Význam nadobúda proces iónovymeny (v ílovcových súvrstviach), ktorý sa prejavuje zmenou typu vôd z  $\text{Ca}(\text{Mg})\text{-HCO}_3$  na  $\text{Na-HCO}_3$ . Vysoký obsah hydrogénuhličitanov v minerálnych vodách je spätý s prítomnosťou  $\text{CO}_2$  hlbinného pôvodu.

Na chemickom zložení minerálnych vôd východoslovenského úseku flyšového pásma sa v mnohých zdrojoch prejavuje okrem petrogénnej aj rôznej podiel marinogénnej mineralizácie s významnou  $\text{Na-Cl}$  zložkou. Chloridovo-sodný typ podzemných vôd sa objavuje vo vertikálnom profile všade ako najhrubšia hydrogeochemická zóna. Stretávame sa s ňou v rôznych hĺbkach, ale nezávisí jednoznačne od druhu horninového prostredia, v ktorom vystupuje. Hlavným zdrojom chloridov v podzemných vodách sú vody morí a lagún, pochované pri formovaní sedimentárnych hornín morského pôvodu.

Akumulačné oblasti chloridovo-sodných sedimentačných vôd východoslovenského úseku flyšového pásma sú dobre izolované od súčasných meteorických vôd (genetické typy vôd – podľa klasifikácie Švarceva, 1996). Dokumentuje to vysoký obsah izotopov  $^{18}\text{O}$  a  $\text{D}$  v minerálnych vodách s významným podielom  $\text{Na-Cl}$  zložky (zdrojov CH-1 v Cigeľke, Zborov-1). Rôznej podiel sedimentačných vôd na makrochemickom zložení minerálnych vôd východoslovenského úseku flyšového pásma je evidentný už pri vodách s celkovým obsahom rozpustených látok vyšším ako  $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

### Grafická interpretácia údajov o obsahu vybraných makrozložiek v minerálnych vodách

V tab. 1 sú vybrané charakteristiky makrochemického zloženia minerálnych vôd prirodzených výverov a studní (hlbokých do 10 m) východoslovenského úseku flyšového pásma. V grafe na obr. 2 sa zobrazujú do ľavého dolného kvadrantu. Vypočítané koeficienty variácie vybraných charakteristík výberových súborov opisujúcich vody jednotlivých tektonických jednotiek poukazujú na veľkú rôznorodosť makrochemického zloženia vôd a nenaznačujú významnú spätosť s mineralogicko-petrografickým zložením prostredia ich obehu (prevažne puklinové prostredie hydrogeologického masívu flyšu).

Obr. 2 opisuje vzťah medzi koeficientmi  $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$  a  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$  v minerálnych vodách flyšového pásma a predhlbne Západných Karpát (citácia zdrojov dát je na obrázku). Chloridové, chloridovo-hydrogénuhličitanové a hydrogénuhličitanovo-chloridové vody v grafe na obr. 2 – okrem identifikovaných lokalít východného Slovenska – sú z ďalších významných zdrojov minerálnych vôd flyšového pásma a predhlbne Západných Karpát z územia Moravy, Slovenska a Poľska. Najvýznamnejšie zdroje minerálnych vôd východoslovenského úseku flyšového pásma sú na obr. 1, 2 a 3 znázornené väčšími značkami rovnakej farby a typu.

Body reprezentujúce hydrogénuhličitanové minerálne vody flyšového pásma východného Slovenska sú sústredené v ľavom spodnom kvadrante grafu (obr. 2, modré značky). Zdrojom údajov o obsahu vybraných makrozložiek v týchto vodách je publikácia Krahulca et al. (1977 a 1978) a analýzy vôd boli vykonané v laboratóriu vtedajšieho IGHP, š. p., Žilina. V grafe na obr. 3 sú znázornené približne tie isté vody, no zdrojom údajov je práca Franka a Zakoviča (1980) a vzorky vôd boli analyzované v laboratóriu GP Ostrava približne o 20 rokov neskôr. Pretože boli vykonané podrobnejšie analýzy, namiesto koeficientu  $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$  je na vertikálnej osi vynesene koeficient  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{HCO}_3^-$ . V závislosti od rôznych faktorov a procesov formovania hydrogénuhličitanových vôd (doby zdržania v horninovom prostredí, hĺbky obehu, pôsobenia hlbinného  $\text{CO}_2$ , iónovymenných procesov a podobne) sa ich chemické zloženie mení od  $\text{Ca}(\text{Mg})\text{-HCO}_3$  (pravá spodná časť kvadrantu) k  $\text{Na-HCO}_3$  typu (horná časť kvadrantu). Mineralizačný účinok hlbinného  $\text{CO}_2$  sa v tomto grafe prejavuje posunom značiek smerom doľava.

Postupný prechod chemického zloženia vôd od typu  $\text{Na-HCO}_3$  cez  $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$  a  $\text{Na-Cl-HCO}_3$  k typu  $\text{Na-Cl}$  je vyjadrený farbou značiek – hydrogénuhličitanové vody sú znázornené modrými značkami, chloridové zelenými. Rôznej podiel sedimentačných vôd  $\text{Na-Cl}$  typu na chemickom zložení minerálnych vôd východoslovenského úseku flyšového pásma sa v grafe prejavuje významným posunom značiek v smere nahor (vody typu  $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$  a  $\text{Na-Cl-HCO}_3$ ). Ide o vody lokalít Mikulášová (Krahulec et al., 1977; Franko a Zakovič, 1980), Dubová (Krahulec et al., 1977 a 1978; Franko a Zakovič, 1980),

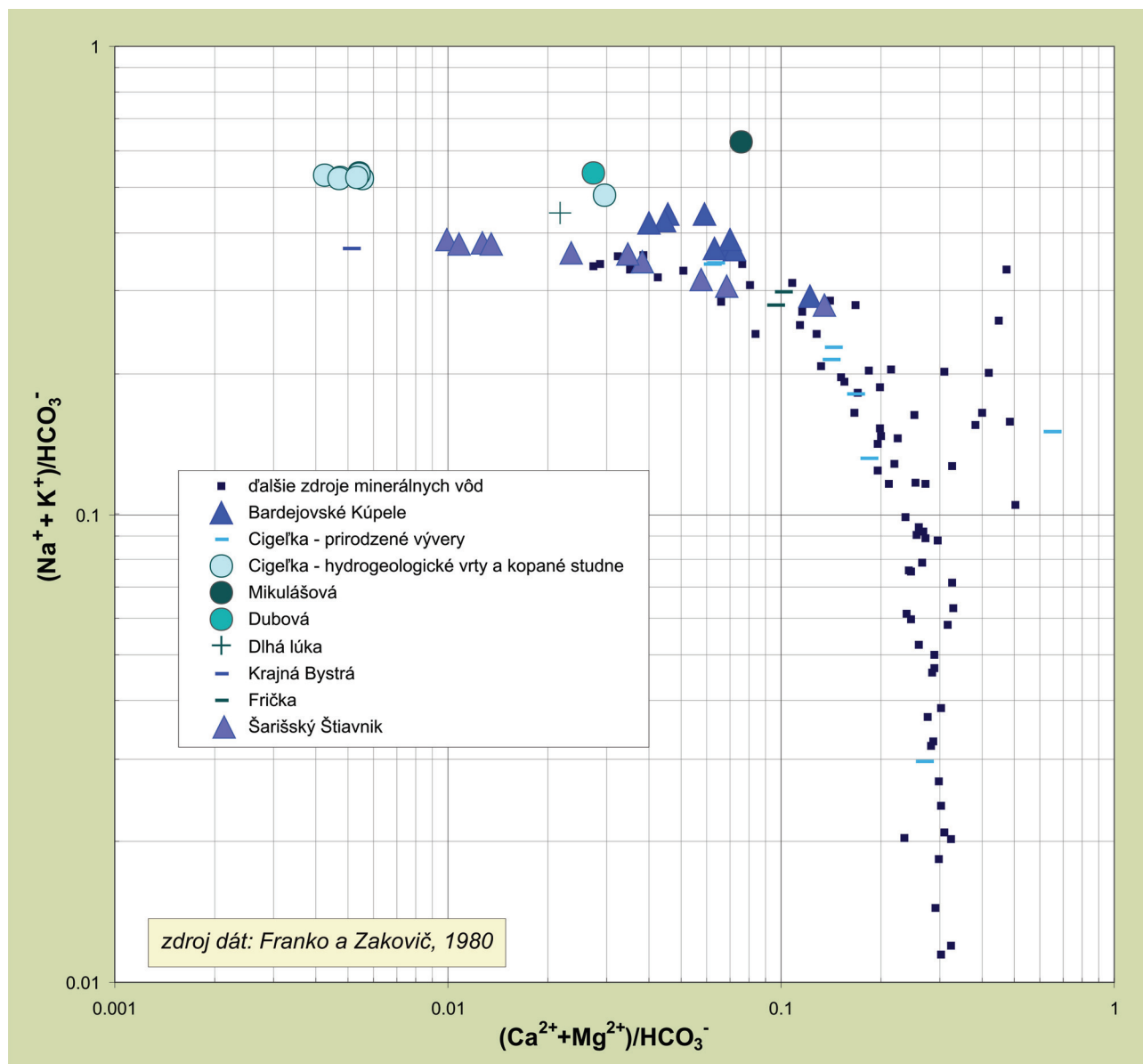
Bardejovské Kúpele a Dlhá Lúka (Krahulec et al., 1977 a 1978; Haluška et al., 1988), Cigelka a Wysowa (Krahulec et al., 1977 a 1978; Malatinský et al., 1984; Pacindová et al., 1997; Dowgiałło et al., 1969), Zborov (vrt Zborov II – Otto; Franko et al., 1985; vrt Zborov-1; Michalko et al., 1991). Takéto vody vystupujú na povrch v prirodzených výveroch na významných tektonicky porušených zónach, alebo boli zistené vrtmi (hydrogeologickými alebo hlbokými štruktúrnymi).

Vybraté údaje o makrochemickom zložení vôd s celkovým obsahom rozpustených látok vyšším ako  $5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  sú v tab. 2. Vysoký obsah hydrogénuhličitanov v nich je odrazom prítomnosti hlbinného  $\text{CO}_2$ . Vody typu  $\text{Na-HCO}_3$  lokalít Šarišský Štiavnik, Šarišské Čierne, Pčoliné, Radoma sú príkladom vôd, ktorých mineralizácia

je zvýšená hlavne v dôsledku pôsobenia hlbinného  $\text{CO}_2$  a iónovýmienných procesov.

Prírodná liečivá voda Cigelka (z vrtu CH-1; 202,5 m), voda z vrtu Zborov-1 (5 500 m) a voda z vrtu Zboj-1 (5 002 m) majú najvyššiu mineralizáciu a výrazne sa líšia svojím chemickým zložením. Vyplýva to z rozdielnych geologických, tektonických a hydrogeologických podmienok ich formovania. Najnižší podiel marinogénnej zložky na výslednom chemickom zložení má spomedzi všetkých troch voda z vrtu Zborov-1, čo veľmi názorne ilustruje obr. 2 (pravá časť).

Voda typu  $\text{Na-Cl}$  z hlbokého štruktúrneho vrtu Zboj-1 (5 002 m; Ďurkovič et al., 1982), overená v horninovom prostredí jednotky Obidowej – Słopnic, sa pravdepodobne formuje miešaním sedimentačných vôd morského



Obr. 3. Vzťah koeficientov  $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$  a  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$  v minerálnych vodách východoslovenského úseku flyšového pásma.

Fig. 3. Relation of coefficients  $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$  and  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$  in mineral waters of the East Slovakian segment of the Flysch Belt.

Tab. 2  
Vybraté údaje o makrochemickom zložení vôd s mineralizáciou vyššou ako 5 g.l<sup>-1</sup> (východoslovenský úsek flyšového pásma)  
Selected data about macrochemical composition of waters with mineralization higher than 5 g.l<sup>-1</sup> (East Slovakian segment of the Flysch Belt)

lokality	zdroj minerálnej vody	CMV	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	zdroj údajov	typ chemického zloženia vody (použitá klasifikácia) založená na princípe prevládajúcich iónov; v názve chemického typu sú ióny s obsahom vyšším ako 25 cz %, v zátvorke s obsahom v rozmedzí 10 – 25 cz %)
			mg.l <sup>-1</sup>					
Bardejovské Kúpele	Herkules (BV-9), 30 m	9 336	2 300	197	44	5 482	Krahulec et al., 1978	Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
	Herkules (vrt S-8, 35 m, 14-35)	9 555	2 300	204	51	5 783	Franko et al., 1975	Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
	Lekársky prameň (BV-3), 4,55 m	6 470	1 535	161	37	3 769	Krahulec et al., 1978	Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
	Kolónádový prameň (BJ-19; BV-84), 23 m	6 176	1 405	188	41	3 577	Krahulec et al., 1978	Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
Cigeľka	Štefan (BV-26G), 29 m	19 145	4 670	109	54	9 484	Krahulec et al., 1978	Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
	Cigeľka, Štefan, kopaná studňa (30 m)	14 348	3 876	84	64	8 357	Franko et al., 1975	Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
	Cigeľka VIII (vrt CH-1; BV-99)	28 976	8 295	208	79	16 658	Krahulec et al., 1978	Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
Šarišský Štiavnik	Cigeľka, vrt CH-1 (202,5 m)	29 315	8 380	172	122	16 718	Pacindová et al., 1997	Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
	Cigeľka, vrt V-HC-1 (212,6 m)	29 410	8 420	201	110	16 718	Pacindová et al., 1997	Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
	Štáva pri kúpeľoch (BV-70)	5 840	1 496	34	8	4 009	Krahulec et al., 1978	Na-HCO <sub>3</sub>
	Štáva pri kúpeľoch, záchyt (3,0 m)	5 400	1 450	33	7	3 771	Franko et al., 1985	Na-HCO <sub>3</sub>
Dlhá Lúka	vrt BV-1 (BV-88) – 17,6 m	6 708	1 578	160	40	4 168	Krahulec et al., 1977	Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
Dubová	Prameň v kádľube (BV-28)	9 130	2 516	91	19	4 631	Krahulec et al., 1977	Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
	Sulínka P-1 (Pv-70)	5 198	671	266	240	3 844	Krahulec et al., 1977	Na-Mg-HCO <sub>3</sub>
Malý Sulín	Sulínka P-1 (I,4 m)	6 867	954	279	338	5 124	Franko et al., 1975	Na-Mg-HCO <sub>3</sub>
	vrt SA-1 (SE-2)	5 421	718	273	245	4 009	Krahulec et al., 1977	Na-Mg-HCO <sub>3</sub>
	vrt SA-2 (SE-3)	7 158	1 022	264	342	5 321	Krahulec et al., 1977	Na-Mg-HCO <sub>3</sub>
Mikulášová	Štávica (BV-50)	5 284	1 886	236	37	3 234	Krahulec et al., 1977	Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
	Štávica (BV-50)	5 500	1 340	195	31	2 624	Franko et al., 1985	Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
Pöoliné	Studňa (HN-14)	6 642	1 666	64	48	4 832	Krahulec et al., 1977	Na-HCO <sub>3</sub>
Radoma	Kyselka na lúke (BV-58)	6 168	1 578	47	8	4 247	Krahulec et al., 1977	Na-HCO <sub>3</sub>
	Kyslá voda (BV-66)	7 106	1 770	60	77	4 979	Krahulec et al., 1977	Na-HCO <sub>3</sub>
Šarišské Čierne	vrt Zborov II-Otto (1120 m)	12 100	4 160	1	7	3 100	Franko et al., 1985	Na-Cl-HCO <sub>3</sub>
	vrt Zborov-1 (5 500 m, 4 536 – 4 491)	17 106	4 590	45	5	11 097		Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
Zborov	vrt Zborov-1 (5 500 m, 4 457 – 4 386)	16 696	4 468	75	6	10 670		Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
	vrt Zborov-1 (5 500 m, 4 368 – 4 252)	16 422	4 350	118	14	9 617		Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
	vrt Zborov-1 (5 500 m, 4 033 – 3 965)	17 072	4 533	57	10	10 542		Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
	vrt Zborov-1 (5 500 m, 3 942 – 3 885)	17 056	4 443	137	13	10 242		Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
	vrt Zborov-1 (5 500 m, 3 885, 3 867 – 3 820)	16 733	4 422	85	7	10 492		Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
	vrt Zborov-1 (5 500 m, 3 771 – 3 718)	16 951	4 512	114	11	11 012		Na-HCO <sub>3</sub> -Cl
Zboj	vrt Zborov-1 (5 500 m, 3 415-3 364, 3 325 – 3 246)	15 901	4 134	64	19	9 280		Na-Cl
	Zboj-1 (5 002 m, 4 690 – 4 724)	56 146	19 553	910	381	4 209		Na-Cl
	Zboj-1 (5 002 m, 3 964,0 – 3 992,5)	50 528	17 406	860	164	4 880		Na-Cl
	Zboj-1 (5 002 m, 3 887,5 – 3 901,0)	53 477	18 783	488	83	6 124	Zakovit in Ďurkovič, 1982	Na-Cl
	Zboj-1 (5 002 m, 2 900 – 3 824)	43 960	15 939	328	49	3 331		Na-Cl

pôvodu a vôd halogénneho pôvodu (rozpúšťanie halitu). O takomto pôvode solanky z vrtu Zboj-1 svedčí aj jej pozícia v grafe vzťahu medzi obsahmi chloridov a bromidov v minerálnych vodách flyšového pásma a predhlbne Západných Karpát a minerálnych vôd rôznych lokalít sveta (Bačová, 2009 a 2010).

Zvláštnu pozíciu v grafoch zaujímajú vody s vyšším až prevládajúcim obsahom síranov v aniónovom zložení (obr. 2 vľavo, žlté značky). Vody hydrogénuhličitanovo-síranové alebo síranovo-hydrogénuhličitanové sa zobrazujú v spodnej polovici grafu. Zdrojom zvýšeného obsahu síranov v nich je proces oxidácie sulfidov (pyritu, prítomného v pieskovcových súvrstviach). Vysoké množstvá síranov vo vodách chloridovo-síranových alebo síranovo-chloridových, zobrazených v hornej polovici grafu, pochádzajú z procesov rozpúšťania sadrovca (na obr. 2 sú vynesené vody lokalít Busko a Krakow z oblasti predhlbne Západných Karpát na území Poľska).

### Záver

Grafická syntéza a interpretácia hydrogeochemických dát môže byť veľmi užitočná pri skúmaní procesov formovania a pôvodu minerálnych vôd flyšového pásma. Transparentným príkladom je znázornenie vzťahu medzi koeficientmi  $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$  a  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$  v grafe s logaritmickou mierkou na obidvoch osiach. Hoci sme spracovali iba údaje o obsahu hlavných kationov a hydrogénuhličitanov, získavame predstavu o formovaní chemického zloženia nielen hydrogénuhličitanových, ale aj chloridových a síranových vôd. Určitú vymedzenú pozíciu v grafe zaujímajú vody s prevládajúcou meteorickou zložkou, s prevládajúcou marinogénnou zložkou a vody prechodné medzi nimi.

Graf vzťahu medzi koeficientmi  $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$  a  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$  v minerálnych vodách flyšového pásma a predhlbne Západných Karpát veľmi významne charakterizuje chemické zloženie vôd a odráža hlavné procesy a podmienky jeho formovania. Podobne aj grafické spracovanie prvotných údajov o obsahu rôznych ďalších makro aj mikrozložiek vo vodách (Fontes a Matray, 1993; Worden, 1996; Bačová, 2009) významným spôsobom prispieva k správnej, prehľadnej a názornej interpretácii údajov.

*Podakovanie.* Ďakujeme za cenné pripomienky a za posúdenie práce doc. RNDr. Z. Ženišovej, PhD. a Ing. Z. Némethovi, PhD.

### References

BAČOVÁ, N., 2009: Význam grafickej interpretácie hydrogeochemických dát pri opise pôvodu minerálnych vôd flyšového pásma a predhlbne Západných Karpát. *Miner. Slov. (Bratislava)*, 41, 225 – 242.

BAČOVÁ, N., 2010: Chloridy a bromidy v prírodných vodách s celkovým obsahom rozpustených látok vyšším ako 5 g·l<sup>-1</sup> u nás a vo svete. In: *Slaninka, I., Jurkovič, L. & Ďurža, O. (eds.): Zborník vedeckých príspevkov z konferencie – GEOCHÉMIA 2010*, 25 – 26.

BAJTOŠ, P., 2000: Šarišský Štiavnik – hydrodynamická skúška prírodného zdroja minerálnej vody Štávica, podrobný HGF. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ*, 22 s.

BEZÁK, V., BROSKA, I., ELEČKO, M., HAVRILA, M., IVANIČKA, J., JANOČKO, J., KALIČIAK, M., KONEČNÝ, V., LEXA, J., MELLO, J., PLAŠIENKA, D., POLÁK, M., POTFAJ, M. & VASS, D., 2004: Vysvetlivky k tektonickej mape Slovenskej Republiky. *Bratislava, ŠGÚDŠ*, 71 s.

BEZÁK, V. (ed.), ELEČKO, M., FORDINÁL, K., IVANIČKA, J., KALIČIAK, M., KONEČNÝ, V., KOVÁČIK, M. (Košice), MAGLAY, J., MELLO, J., NAGY, A., POLÁK, M., POTFAJ, M., BIELY, A., BÓNA, J., BROSKA, I., BUČEK, S., FILO, I., GAZDAČKO, L., GRECULA, P., GROSS, P., HAVRILA, M., HÓK, J., HRAŠKO, L., JACKO, S. st., JACKO, S. ml., JANOČKO, J., KOBULSKÝ, J., KOHÚT, M., KOVÁČIK, M. (Bratislava), LEXA, J., MADARÁS, J., NÉMETH, Z., OLŠAVSKÝ, M., PLAŠIENKA, D., PRISTAŠ, J., RAKÚS, M., SALAJ, J., SIMAN, P., ŠIMON, L., TEŤÁK, F., VASS, D., VOZÁROVÁ, A., VOZÁR, J. & ŽEC, B., 2008: Prehľadná geologická mapa SR 1 : 200 000. *Bratislava, ŠGÚDŠ*.

DOWGIALLO, J., KARSKI, A. & POTOCKI, J., 1969: Geologia surowców balneologicznych. *Wydawnictwa geologiczne Warszawa*, 296 p.

ĎURKOVIČ, T., KORÁB, T., RUDINEC, R., GAŠPARÍKOVÁ, V., SNOPKOVÁ, P., KÖHLER, E. & ZAKOVIČ, M., 1982: Hlboký štruktúrny vrt ZBOJ-1. Regionálna geológia Západných Karpát. *Bratislava, GÚDŠ*, 76 s.

FONTES, J. Ch. & MATRAY, J. M., 1993: Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. *Chem. Geol. (Amsterdam)*, 109, 149 – 200.

FRANKO, O., GAZDA, S. & MICHALÍČEK, M., 1975: Tvorba a klasifikácia minerálnych vôd Západných Karpát. *Bratislava, GÚDŠ*, 230 s.

FRANKO, O. & KOLÁŘOVÁ, M., 1983: Mapa minerálnych vôd ČSSR 1 : 500 000. *Bratislava, GÚDŠ – Praha, ÚÚG*.

FRANKO, O. & KOLÁŘOVÁ, M., 1985: Vysvetlivky k mape minerálnych vôd ČSSR 1 : 500 000. *Bratislava, GÚDŠ*, 24 s.

FRANKO, O., KOLÁŘOVÁ, M. & MATEOVIČ, L., 1985: Katalóg dokumentačných bodov k mape minerálnych vôd ČSSR 1 : 500 000. *Bratislava, GÚDŠ*, 103 s.

FRANKO, O. & ZAKOVIČ, M., 1980: Rekognoskácia minerálnych prameňov SSR – čiastková záverečná správa, úloha: Základný hydrogeologický výskum minerálnych vôd SSR. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ*, 6 s.

HALUŠKA, M. & PETRIVALDSKÝ, P., 1988: Bardejovské Kúpele – ochranné pásma. Záverečná správa z vyhľadávacieho hydrogeologického prieskumu. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ*.

KRAHULEC, P., REBRO, A., UHLIARIK, J. & ZEMAN, J., 1977: Minerálne vody Slovenska. Balneografia a krenografia. 1. *Martin, Osveta*, 456 s.

KIRJUCHIN, V. A., 2008: Obščaja gidrogeologija. Sankt-Peterburgskij gornij institut im. G. V. Plechanova, Sankt Peterburg, 439 s.

KRAHULEC, P., REBRO, A., UHLIARIK, J. & ZEMAN, J., 1978: Minerálne vody Slovenska. Krenografia. 2. *Martin, Osveta*, 1 040 s.

MALATINSKÝ, K., MATEJČEKOVÁ, E. & FRNČO, M., 1984: Hydrogeologický prieskum výverovej štruktúry minerálnej vody Čigelka – záverečná správa. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ*, 29 s.

MICHALÍČEK, M., 1986: Geochemie hlubinných vod a plynů střední Moravy. *Sbor. geol. Věd, Hydrogeol. inž. Geol.*, 18, 51 – 147.

MICHALKO, J., BODIŠ, D. & FENDEK, M., 1991: Izotopové, hydrogeochemické a hydrogeologické zhodnotenie vrtu Zborov-1. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ*, 25 s.

PACINDOVÁ, N., BAČO, P., JETEL, J., MICHALKO, J., KOMOŇ, J., KROTKÝ, A., STAŇA, Š., SAMUEL, O., ŽECOVÁ, K. & PROKOP, M., 1997: Ochranné pásma minerálnej vody Čigelka. *Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ*, 146 s.

POROWSKI, A., 2006: Origin of mineralized waters in the Central Carpathian Synclinorium, SE Poland. *Stud. geol. pol.*, 125, 5 – 67.

RAJCHEL, L., ZUBER, A., DULIŇSKI, M. & RAJCHEL, J., 2004: Występowanie i geneza wód chlorkowych Soli. *Przeegl. geol.*, 52, 12, 1 179 – 1 186.

RAJCHEL, L., ŚLIWA, T. & WALIGÓRA, J., 2007: Uwagi o wodach leczniczych Ustronia. In: *Szczepański, A., Kmieciak, E., Zurek, A.*



(eds.): XIII Sympozjum Współczesne problemy hydrogeologii. Kraków, Wydział Geologii, Geofyzyki i Ochrony Środowiska AGH, 969 – 976.

ŠVARCEV, S. L., 1996: Obščaja gidrogeologija. Moskva, Nedra, 423 s.

ZAKOVIČ, M., PETERCOVÁ, A., HALEČKA, J., BLIŠŤAN, P., SPIŠÁK, Z. & VARGA, M., 2003: Podklady pre návrh ochranných pásiem prírodného liečivého zdroja MS-1 s názvom „Johanus“ v Sulíne. Manuskript. Bratislava, archív ŠGÚDŠ, 44 s.

ZAKOVIČ, M., HALEČKA, J., PETERCOVÁ, A., SPIŠÁK, Z. & VARGA, M., 2006: Hydrogeologická štruktúra minerálnej vody Malý Sulín. Podzemná voda, 12, 1, 56 – 64.

WORDEN, R. H., 1996: Controls on halogen concentrations in sedimentary formation waters. Mineral. Mag. (London), 60, 259 – 274.

Rukopis doručený 11. 8. 2011

Revidovaná verzia doručená 16. 8. 2011

Rukopis akceptovaný red. radou 13. 9. 2011

## Macrocomposition of mineral waters in the East Slovakian segment of the Flysch Belt of the Western Carpathians

The contribution presents graphical synthesis, interpretation and evaluation of primary data about macrocomposition of mineral waters in the investigated area, being obtained from the studies by Krahulec et al. (1977, 1978); Franko and Zakovič (1980); Ďurkovič et al. (1982); Franko et al. (1983, 1985); Haluška et al. (1988); Michalko et al. (1991); Bajtoš (2000); Zakovič et al. (2003, 2006). Localities with mineral waters in the East Slovakian segment of the Flysch Belt of the Western Carpathians are depicted in Fig. 1. General information about geological setting of the East Slovakian segment of the Flysch Belt of the Western Carpathians is presented in Fig. 1.

Fig. 2 describes the relation between coefficients  $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$  and  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$  in the mineral waters of the Flysch Belt and Foredeep of the Western Carpathians (the sources of data are shown in this figure). The chloride, chloride-bicarbonate and bicarbonate-chloride waters are shown in the graph in Fig. 2 – besides the identified localities of the Eastern Slovakia – there are presented also those from the further known sources of the mineral waters of the Flysch Belt and the Foredeep of the Western Carpathians in the territory of Moravia, Slovakia and Poland. The most important sources of mineral waters of the East Slovakian segment of the Flysch Belt are in Figs. 1–3 depicted by larger marks of the same colour and type.

The points representing the bicarbonate mineral waters from the Flysch Belt of the Eastern Slovakia are concentrated in the left down quadrant of the graph (Fig. 2, blue marks) and in Fig. 3. The bicarbonates dominate in the anion composition of mineral waters of the shallowest circulation with the total content of minerals lower than  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  and are a common part of the groundwater. Kirjuchin (2008) states that chemical composition of the common bicarbonate-calcareous waters is formed by the biogenic processes and up to half of the carbon enters into water from the biogenic  $\text{CO}_2$ . Second half is derived from the carbonate rocks. Also in the case of mineral waters of the shallow circulation in the East Slovakian segment of the Flysch Belt the bicarbonates have probably mainly these sources. As a consequence of sulphides (pyrite) oxidation the sulphates content increases in the mineral waters,

leading to the change of the waters type to bicarbonate-sulphated up to sulphated-bicarbonate. The processes of the sulphates reduction form the hydrosulphide waters. Next important process of the forming of chemical composition of the mineral waters is represented by the hydrolytic decomposition of the silicate minerals (enriched waters by  $\text{Na}^+$  and  $\text{SiO}_2$ ).

Concerning relation on various factors and processes of the formation of bicarbonate waters (time of restraint in the rock environment, depth of the circulation, activity of the depth  $\text{CO}_2$ , ion exchange processes, etc.) their chemical composition changes from  $\text{Ca}(\text{Mg})\text{-HCO}_3$  (right size of quadrant) to  $\text{Na-HCO}_3$  type (upper part of quadrant). The mineralization effect of the depth  $\text{CO}_2$  in the graph in Fig. 2 is demonstrated by the shift of the marks to the left.

Transition of the chemical waters composition of  $\text{Na-HCO}_3$  type through  $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$  and  $\text{Na-Cl-HCO}_3$  towards the type  $\text{Na-Cl}$  is expressed by the mark colours – bicarbonate waters are depicted by the blue marks, chloride by green marks. In the graph, the ratio changes of sedimentary waters of  $\text{Na-Cl}$  type on chemical composition of mineral waters of the East Slovakian segment of the Flysch Belt is presented by the significant upward shift of marks (waters of the  $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$  and  $\text{Na-Cl-HCO}_3$  types). This was found on localities Mikulášová (Krahulec et al., 1977; Franko and Zakovič, 1980), Dubová (Krahulec et al., 1977, 1978; Franko and Zakovič, 1980), Bardejovské Kúpele spa and Dlhá Lúka (Krahulec et al., 1977, 1978; Haluška et al., 1988), Cigelka and Wysowa (Krahulec et al., 1977, 1978; Malatinský et al., 1984; Pacindová et al., 1997; Dowgiało et al., 1969), Zborov (borehole Zborov II – Otto; Franko et al., 1985; borehole Zborov-1; Michalko et al., 1991). Such waters superficially outcrop in natural outflows on significant tectonic faulted zones, or they were found by boreholes (hydrogeological or deep structural boreholes).

Waters of the  $\text{Na-HCO}_3$  type of localities Šarišský Štiavnik, Šarišské Čierne, Pčoliné, Radoma (Tab. 2) represent waters, which mineralization is increased mainly due to the influence of depth  $\text{CO}_2$  and the ion exchange processes. The water of the  $\text{Na-Cl}$  type from the depth

structural borehole Zboj-1 (Tab. 2; Ďurkovič et al., 1982), being verified in the rock environment of the unit Obidowa – Slopníc is probably formed by mixing of sedimentary waters of the sea provenance and water of the halogen origin (halite disintegration). Such provenance of the brine from the borehole Zboj-1 is confirmed by its position in the graph of the relation between the chloride and bromide contents in mineral waters of the Flysch Belt and Foredeep of the Western Carpathians and mineral waters from various world localities (Bačová, 2009, 2010).

Graph of relation between coefficients  $\text{Na}^+/\text{HCO}_3^-$  and  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$  in mineral waters of the Flysch zone and Foredeep of the Western Carpathians very significantly characterizes the chemical composition of the water and reflects the main processes and conditions of its formation. Similarly, also graphic processing of primary data about the content of various macro and microcomponents in the waters (Fontes and Matray, 1993; Worden, 1996; Bačová, 2009) by the significant ratio contributes to correct, compendious and demonstrative data interpretation.