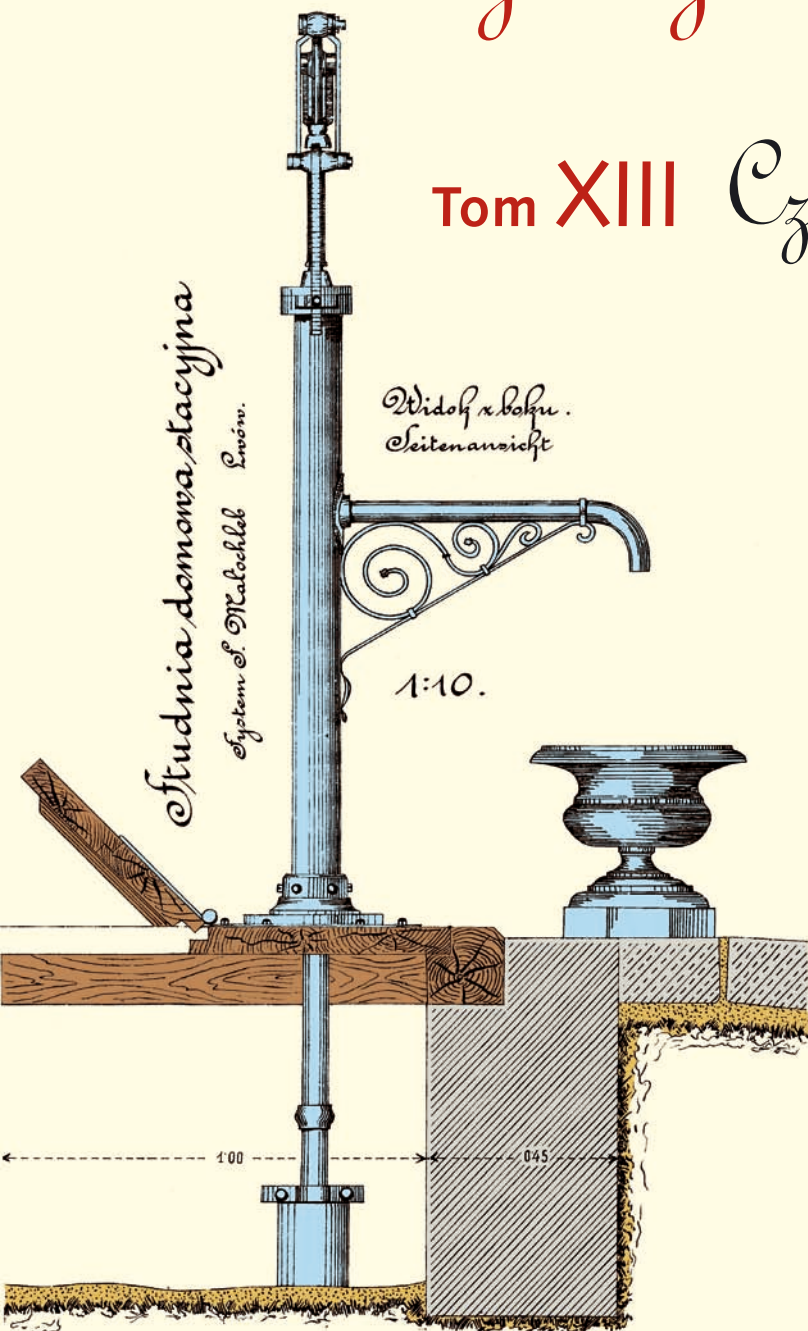


Współczesne problemy hydrogeologii

Tom XIII Część 2.





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

Druk: ROMA-POL, www.romapol.pl

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

Bartłomiej Rzonca, Sebastian Buczyński

**Tło hydrogeochemiczne w zlewni Jaskińca
w Górach Żółtych w Sudetach —
informacja wstępna**

**Preliminary Information on the Hydrogeochemical
Background of the Jaskiniec Catchment Area,
Żółte Mts. in Sudety Massif**

Słowa kluczowe

tło hydrogeochemiczne, źródła, Sudety, skały krystaliczne, wody krasowe

Key words

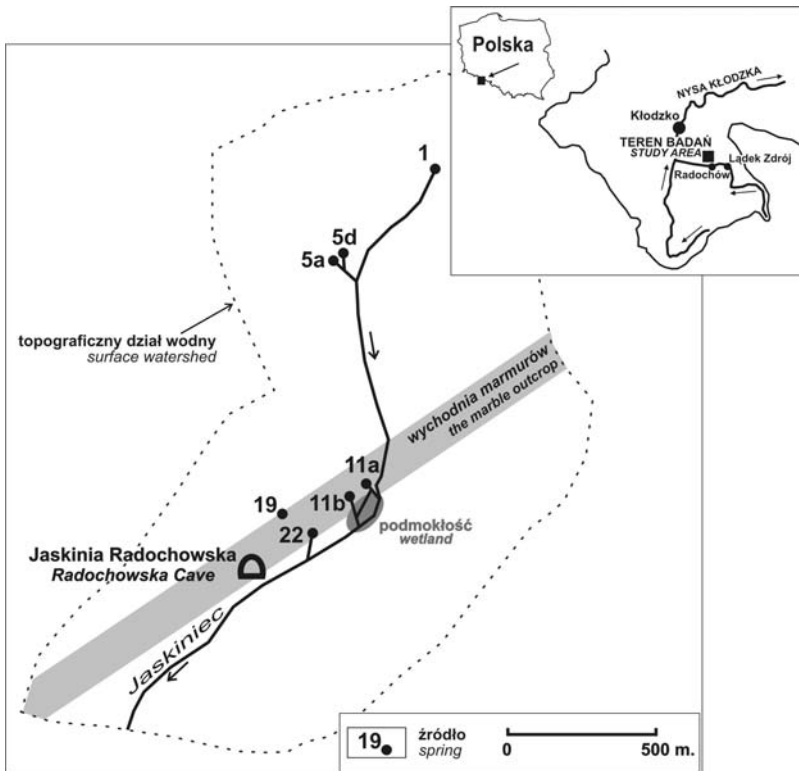
hydrogeochemical background, springs, Sudety Mts., hard rocks, karst waters

Abstract

In the paper, the hydrogeochemical background was defined for the Jaskiniec catchment area, Sudety Mts., SW Poland. Spring, cave and stream waters were sampled between February 2003 and August 2006. Based on the chemical analyzes results the hydrogeochemical background was defined (fig. 1, table 1). Within the area there were identified two types of waters, sulfate waters dominated by sulfate ion and bicarbonate waters dominated by bicarbonate ion, discharging from the marble lens. The irregularities of the bicarbonate and calcium ions content distributions (fig. 2) are caused by this duality. The main differences of the background ranges between water types are also presented in this study (tab. 2).

Wstęp

Badania wód w rejonie Jaskini Radochowskiej – w zlewni Jaskińca w Górach Żłoty, są prowadzone od 2003 r. W poprzednich pracach analizowaliśmy m.in. przestrzenne zróżnicowanie składu chemicznego wód oraz procesy kształtujące ten skład (Rzonca i in., 2004, 2005), jednak dotychczasowe wnioski były oparte na stosunkowo niewielkiej liczbie analiz chemicznych. Obecnie, po wykonaniu serii systematycznych obserwacji oraz analiz chemicznych w okresie od lata 2005 r. do lata 2006 r., dysponujemy już materiałem pozwalającym na bardziej wiarygodne statystyczne określenie typowego chemizmu wód, a więc na określenie tła hydrogeochemicznego na badanym obszarze.



Rysunek 1. Badana zlewnia oraz jej położenie na szkicu Kotliny Kłodzkiej
Figure 1. Investigated catchment and its location within Kotlinia Kłodzka, SW Poland

Opis obszaru badań

Pierwsze kompleksowe rozpoznanie (kartowanie) hydrogeologiczne i hydrogeochemiczne w zlewni Jaskińca zostało wykonane w maju 2003 r. (Rzonca i in., 2004). Badania objęły kartowanie źródeł oraz pobór prób i wykonanie analiz chemicznych wód z Jaskini Radochowskiej, źródeł oraz potoków (rys. 1). Pozwoliło to na wydzielenie dwóch grup

wód – znacznie różniących się od siebie charakterem chemicznym. Grupę pierwszą stanowiły wody o mineralizacji około 100 mg/dm^3 . Wody te wykazywały wyraźnie kwaśny odczyn (pH 5,55–6,76), a w ich składzie chemicznym dominował jon siarczanowy (60–70% mval anionów). Wapń i magnez stanowiły po około 40% mval kationów. Były to wody trój- lub czterojonowe: $\text{SO}_4\text{-Ca-Mg}$, $\text{SO}_4\text{-Mg-Ca}$ oraz $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ (wg Altowskiego-Szwieca, za: Macioszczyk, 1987). Wody te określiliśmy (Rzonca i in., 2004) mianem **wód siarczanowych** (nazwy nadaliśmy grupom wód dla ich oznaczenia i nie wpisują się one w ogólnie przyjęte klasyfikacje); występowały one w górnej części zlewni, zbudowanej z niewęglanowych skał metamorficznych (źródła nr **1**, **5a**, **5d** i **19**, *vide*: rys. 1). Jako drugą grupę wyodrębniliśmy wody o wyraźnie wyższej mineralizacji ogólnej ($200\text{--}300 \text{ mg/dm}^3$) i odczynie zbliżonym do obojętnego (pH 6,79–7,25). W ich składzie chemicznym dominowały jony: wodorowęglanowy (60–70% mval anionów) i wapniowy (ok. 70–80% mval kationów). Typ chemiczny to $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$; nazwaliśmy je **wodami wodorowęglanowymi**. Były one związane z wychodniami soczewki marmurów (rys. 1) i występowały w źródłach **11a**, **11b** i **22** oraz w Jaskini Radochowskiej (Rzonca i in., 2004).

Wody siarczanowe cechowały się zawartością jonów wapnia od 9,1 do $12,5 \text{ mg/dm}^3$ oraz jonów wodorowęglanowych od 6,5 do $17,0 \text{ mg/dm}^3$, zaś wody wodorowęglanowe – wyraźnie wyższymi koncentracjami tych składników (od 42 do 64 mg/dm^3 wapnia oraz od 113 do 158 mg/dm^3 wodorowęglanów). Z wyników analiz chemicznym wynikało też, że wody obu opisanych typów, pozornie tak bardzo różnych, wykazują znaczne podobieństwo pod względem zawartości wielu składników. Zwłaszcza, co ciekawe, obu grup próbek nie różnicowała koncentracja anionu siarczanowego, która dla całej populacji wynosiła od $31,22$ do $47,19 \text{ mg/dm}^3$ (Rzonca i in., 2004).

Wykorzystane dane

Dane do wyznaczenia tła hydrogeochemicznego stanowią wyniki analiz 160 próbek wód, pobranych w okresie od 19 lutego 2003 r. do 16 sierpnia 2006 r. na terenie niewielkiej zlewni potoku Jaskinieć, stanowiącej bezpośrednie otoczenie Jaskini Radochowskiej. Analizie były poddane wody ze źródeł (109 prób), z jeziorok w Jaskini (28) oraz z potoku Jaskinieć (23).

W 86 próbkach zawartości kationów i krzemionki oznaczono za pomocą spektrometru masowego z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-MS ELAN 6100 firmy Perkin Elmer, jonu azotanowego – fotometrycznie, a koncentracje pozostałych anionów metodą miareczkową. Pozostałe 74 próbki poddano analizie przy użyciu chromatografu jonowego ICS-2000 firmy Dionex, z kolumnami analitycznymi AS18 (4 mm) oraz CS16 (5 mm); koncentracje krzemionki oznaczono spektrofotometrem SQ 118 z użyciem testu do oznaczania krzemianów *Spectroquant* firmy Merck.

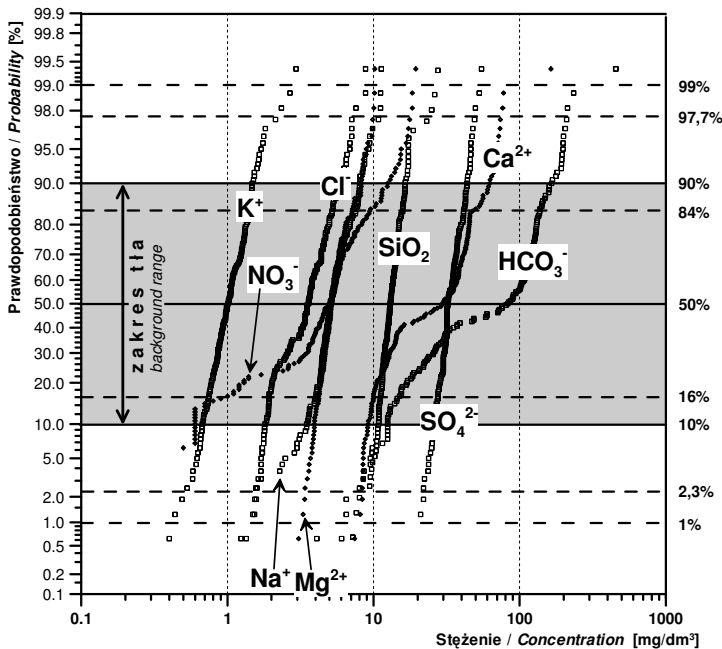
Podstawowe parametry statystyczne populacji wartości mineralizacji ogólnej, pH oraz koncentracji wapnia (Ca^{2+}), magnezu (Mg^{2+}), sodu (Na^+), potasu (K^+), chlorków (Cl^-), siarczanów (SO_4^{2-}), wodorowęglanów (HCO_3^-), azotanów (NO_3^-) oraz krzemionki (SiO_2) podano w zbiorczej tabeli 1. Wszystkie zbiory wyników analizy zostały poddane testom statystycznym na normalność rozkładu i na jego log-normalność (zlogarytmowane wartości testowane na normalność rozkładu). Zarówno test Shapiro-Wilka (*S-W*), jak

Tabela 1. Charakterystyka zbiorów wyników analiz wód badanego obszaru oraz tło hydrogeochemiczne.
Table 1. Characterization of the populations of water analyzes results and the hydrogeochemical background.

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SiO ₂	M*	pH
n*	160	160	160	160	160	160	160	151	152	160	160
śr. aryttn.	31,16	5,56	5,47	1,08	82,25	33,91	3,69	5,97	13,47	182,25	6,74
śr. geom.	24,27	5,37	5,14	1,02	53,50	33,12	3,37	4,32	13,20	162,94	6,70
mediana	29,89	5,12	5,11	1,01	83,47	32,28	3,55	5,19	13,03	174,97	6,73
SD*	22,14	1,57	1,89	0,38	66,78	6,94	1,57	4,36	2,88	91,85	0,73
max	164,00	10,20	11,30	2,95	455,00	54,90	8,80	19,50	27,60	706,84	8,74
min	7,42	3,08	1,24	0,40	4,09	6,04	1,34	0,50	7,21	72,88	5,20
rozstęp	156,58	7,12	10,06	2,55	450,91	48,86	7,46	19,00	20,39	633,96	3,54
TŁO	9,2	4,0 - 8,2	3,5 - 8,0	0,7 - 1,5	12,5	26,2	1,9 - 5,9	0,9	10,9	92,4	5,7 - 7,6
(10-90%)	- 61,3				- 159,8	- 43,6		- 12,5	- 16,4	- 313,8	

* **Objaśnienia:** M – mineralizacja ogólna, jako suma składników; n – liczba próbek; SD – odchylenie standardowe. **Wszystkie wartości w mg/dm³** (z wyj. pH)
Explanations: M – total mineralization (TDS); n – number of samples; SD – standard deviation. **All values in mg/L** (except pH)

i Kołmogorowa-Smirnowa z poprawką Lillieforsa (*K-S-L*) potwierdziły na poziomie istotności $p < 0,05$, że **żadna** z testowanych populacji nie charakteryzuje się rozkładem normalnym, zaś rozkładem log-normalnym jedynie zbiorów wartości koncentracji potasu w wodach. Oczywiście, w przypadku wapnia i wodorowęglanów silnie zaznaczona jest bimodalność rozkładów będąca wynikiem łącznego rozpatrywania *wód wodorowęglanowych i siarczanowych* (rys. 2).



Rysunek 2. Rozkłady zawartości makroskładników w badanych wodach z zaznaczonym zakresem tła hydrogeochemicznego

Figure 2. Distributions of the main water chemical components concentrations; there was marked hydrogeochemical background

Wyznaczenie tła

Tło hydrogeochemiczne jest rozumiane jako „zakres stężeń badanych substancji lub zakres wartości cech hydrochemicznych, charakterystyczny dla badanego środowiska, jednostki lub fragmentu jednostki hydrogeologicznej jednolitej pod względem hydrogeochemicznym. T. h. jest ograniczone dolną i górną granicą wartości stężeń, poza którymi występują wartości anomalne (...)” (Słownik Hydrogeologiczny, 2002). Najczęściej tło określa się obliczając średnią arytmetyczną ($x_{\bar{s}}$) lub medianę (M) oraz odchylenie standardowe (δ) z populacji wyników. Stosuje się także czasami dodatkową obróbkę statystyczną danych, np. odrzucanie skrajnych wartości w populacji przed obliczeniem zakresu tła (Kmieciak, Postawa, 2003). Tło jest definiowane bardzo różnie, zazwyczaj jako zakres $x_{\bar{s}} \pm 1,28\delta$

(Macioszczyk, 1987, 1990), $x_{\bar{s}r} \pm 1,96\delta$ (Nielsen, 1991), $x_{\bar{s}r} \pm 2\delta$ (Matschullat i in., 2000), $x_{\bar{s}r} \pm 3\delta$ (Kmieciak, Postawa, 2003) lub $M \pm \delta$ (Kania, 2002, Zdechlik, Kania, 2003), $M \pm 2\delta$ czy $M \pm 3\delta$ (Kmieciak, Postawa, 2003). Generalnie, te sposoby wyrażenia tła oparte są na założeniu normalności rozkładu populacji wyników, gdyż tylko wtedy ma sens obliczanie średniej arytmetycznej i odchylenia standardowego. Jednak, jak wykazali Reimann i Filzmoser (2000), populacje danych geochemicznych rzadko charakteryzują się rozkładem normalnym; najczęściej nie mają one ani rozkładu normalnego, ani log-normalnego. Co więcej, dane takie najczęściej nie poddają się ogólnie stosowanym transformacjom mającym na celu znormalizowanie ich rozkładów.

Aby uniknąć niejednoznaczności wynikających z istnienia różnych rozkładów rozpatrywanych parametrów, można, a nawet należy, posługiwać się medianą. Miarą rozproszenia może zaś być odchylenie standardowe mediany (*median absolute deviation* – Reimann, Filzmoser, 2000) lub wartości percentylowe. Za pomocą tych ostatnich zdefiniowano naturalne tło hydrogeochemiczne w europejskim projekcie *BASELINE*, określając je jako przedział od 2,3 do 97,7 percentyla danych (Edmunds i in., 2003). Przedział ten obejmuje 95,4% obserwacji, czyli jest analogiczny z zakresem $x_{\bar{s}r} \pm 2\delta$ dla rozkładu normalnego. Tak zdefiniowane granice tła mogą być jednak stosowane tylko dla licznych populacji danych, gdyż przy liczebności $n \leq 37$ nie uzyskamy żadnych wielkości anomalnych (leżących poza tłem). Można także stosować inne przedziały percentylowe, np. zdecydowanie węższy od poprzedniego zakres od 16 do 84 percentyla (Kmieciak, Postawa, 2002). Zawiera się w nim 68% populacji i dla rozkładu normalnego jest on tożsamy z zakresem $x_{\bar{s}r} \pm \delta$. Jeszcze inną możliwością, pośrednią względem wyżej opisanych, jest wykorzystanie przedziału od 10 do 90 percentyla; obejmuje on 80% danych i dla rozkładu normalnego jest równoznaczny z $x_{\bar{s}r} \pm 1,28\delta$ (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Po przeanalizowaniu kumulacyjnych wykresów prawdopodobieństwa rozkładów uzyskanych wartości (rys. 2), zdecydowaliśmy się w niniejszym komunikacie określić **tło hydrogeochemiczne jako zakres pomiędzy 10 i 90 percentylem populacji danych**. To rozwiązanie, zgodne z postulatami Reimanna i Filzmosera (2000), wzorowane jest na podejściu zastosowanym w projekcie *BASELINE* (Edmunds i in., 2003). Jednak niezbyt wielka liczebność zbiorów danych wymusiła zawężenie przedziału tła z 2,3-97,7 percentyla (95,4% obserwacji) zastosowanego przez Edmunda z zespołem (2003) do przedziału 10-90 percentyla (80% liczebności danych). Oczywiście, przyjęcie granic tła jest zawsze arbitralne i może budzić kontrowersje, dlatego z rys. 2 można odczytać także inne przedziały percentylowe.

Wyniki

Zakresy tła hydrogeochemicznego zlewni potoku Jaskiniec, według przyjętego kryterium, przedstawiono w tabeli 1 oraz na rysunku 2. Uwzględnione zostały wszystkie próbki pochodzące z badanego obszaru: wody ze źródeł, Jaskini i ciekłu (Jaskińca). Większość składników cechuje się stosunkowo jednorodnymi rozkładami wartości w badanej populacji próbek, aczkolwiek, jak już wspomniano, w świetle testów statystycznych jedynie potas ma faktycznie rozkład log-normalny. Wyraźnie niejednorodne (bimodalne) są rozkłady zawartości jonów wapniowego i wodorowęglanowego, czyli składników

różnicujących badaną populację wód na subpopulacje *wód siarczanowych* i *wodorowęglanowych*. Rozkład wartości jonu azotanowego jest silnie niejednorodny.

Dodatkowo określiliśmy (tab. 2) tło jonów wapniowego i wodorowęglanowego oraz mineralizacji ogólnej i pH dla subpopulacji wyników analiz typowych *wód wodorowęglanowych* (źródła **11a**, **11b**, **22** oraz wody z Jaskini Radochowskiej) oraz *siarczanowych* (źródła **1**, **5a**, **5d** i **19**). Z zestawienia wynika, że zakresy tła jonów wapnia i wodorowęglanowych oraz mineralizacji są rozdzielne w obu grupach wód, zaś zakresy tła pH zachodzą na siebie w niewielkim stopniu (tab. 2).

Tabela 2. Tło hydrogeochemiczne dwóch typów wód występujących w badanym terenie
Table 2. Hydrogeochemical background of two explored water types

	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	M*	pH	n*
<i>Wody siarczanowe</i>					
tło (10-90%)	8,5 - 14,4	9,5 - 31,3	85,6 - 119,5	5,3 - 7,0	61
<i>Wody wodorowęglanowe</i>					
tło (10-90%)	35,2 - 70,5	93,7 - 195,6	183,1 - 351,3	6,3 - 7,7	71

* **Objaśnienia:** M – mineralizacja ogólna, jako suma składników; n – liczba próbek. **Wszystkie wartości w mg/dm³** (z wyj. pH)

Explanations: M – total mineralization (TDS); n – number of samples. **All values in mg/L** (except pH)

Oznaczone tło (tab. 1 i 2) można porównać z zakresami charakterystycznymi dla Masywu Śnieżnika, podanymi przez Ciężkowskiego z zespołem (1997). W pracy tej określono zakres suchej pozostałości od 25 do 125 mg/dm³, a tło hydrogeochemiczne od 30 do 90 mg/dm³. Tło określano metodą graficzną, na podstawie histogramów (wg Macioszczyk, 1987). Dla wypływów ze skał węglanowych sucha pozostałość przyjmowała wartości z zakresu 100–180 mg/dm³. Udokumentowane stężenia jonu wodorowęglanowego w wodach krasowych w Masywie Śnieżnika mieściły się zazwyczaj w zakresie 50–80 mg/dm³, a często około 100 mg/dm³. Z kolei, w zlewni Jaskińca tło wodorowęglanów (w „wodach krasowych”, czyli *wodorowęglanowych*) wynosi 93,7–195,6 mg/dm³ (tabela 2). Tło zawartości jonu wodorowęglanowego w niewęglanowej części Masywu Śnieżnika mieściło się w przedziale od 10 do 35 mg/dm³ (Ciężkowski i in., 1997), zaś analogiczne w zlewni Jaskińca (czyli wyznaczone dla *wód siarczanowych*) wynosiło 9,5–31,3 mg/dm³ (tabela 2); są to bardzo zbliżone wartości. Ciężkowski z zespołem (1997) określili także w Masywie Śnieżnika tło jonów: wapnia 5–30 mg/dm³, magnezu 0,5–5,5 mg/dm³, sodu 1,5–5,5 mg/dm³, potasu 0,5–2,0 mg/dm³, siarczanowych 5–28 mg/dm³, chlorkowych 0,1–4,0 mg/dm³ i azotanowych 3,5–15,5 mgNO₃/dm³. Wyraźnie widać, że w przypadku jonów wapnia, magnezu, sodu, potasu, siarczanów i chlorków tło określone przez nas dla zlewni Jaskińca (tabela 1) jest wyraźnie przesunięte ku wyższym wartościom (zarówno dolna, jak i górna granica) w stosunku do zakresów tła z pracy Ciężkowskiego i in. (1997). Odwrotnie jest w przypadku jonu azotanowego, dla którego zakres tła w zlewni Jaskińca jest przesunięty ku wartościom niższym w stosunku do Masywu Śnieżnika.

Podsumowanie

Niniejsza praca miała za zadanie zdefiniowanie tła hydrogeochemicznego na badanym obszarze oraz zasygnalizowanie różnic między występującymi tam dwoma typami wód. Określone w tabeli 1 oraz na rysunku 1 tło uwzględnia wszystkie próbki wód pobrane w zlewni Jaskińca w okresie od lutego 2003 r. do sierpnia 2006 r. Były to wody z potoku i wody jaskiniowe, wody ze źródeł położonych na obszarze zbudowanym ze skał niewęglanowych i, wreszcie, wody ze źródeł odwadniających zbiornik krasowy zlokalizowany w soczewce marmurów. Za pomocą zakresów tła przedstawiono także podstawowe różnice między grupami wód, które już wcześniej (Rzonca i in., 2004) nazwaliśmy *wodami wodorowęglanowymi* i *siarczanowymi* (tab. 2).

Literatura

- Ciężkowski W., Kryza H., Kryza J., Pulina M., Řehak J., Staško S., Tarka R., 1997: *Wody podziemne i wpływ czynników antropogenicznych na ich zasoby i jakość*. W: Jahn A., Kozłowski S., Pulina M. (red.); *Masyw Śnieżnika – zmiany w środowisku przyrodniczym*. Wyd. PAE, Warszawa: 147-167.
- Edmunds M. i in., 2003: *Natural baseline quality in european aquifers: a basis for aquifer management*. Final contract report. Contract *BASELINE*, number: EVK1-CT1999-0006. Energy Environment and Sustainable Development, European Commission (<http://www.bgs.ac.uk/hydrogeology/baseline/europe>).
- Kania J., 2002: Wpływ likwidacji kopalń odkrywkowych siarki na zmiany stosunków wodnych w ich otoczeniu. *Biuletyn PIG*, 403: 5-61.
- Kmiecik E., Postawa A., 2002: Modern trends in calculation of hydrogeochemical background. W: *Jakość i podatność wód podziemnych na zanieczyszczenie*. *Prace WNoZ UŚ*, 22: 99-108.
- Kmiecik E., Postawa A., 2003: Wybrane aspekty metodyczne wyznaczania tła hydrogeochemicznego. *Współczesne Problemy Hydrogeologii* 11, 2: 183-191.
- Macioszczyk A., Dobrzyński D., 2002: *Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa: 1-571.
- Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. Wyd. Geol., Warszawa: 1-475.
- Macioszczyk A., 1990: *Tło i anomalie hydrogeochemiczne: metody badania, oceny i interpretacji*. Wyd. SGGW-AR, Warszawa: 1-75.
- Matschullat J., Ottenstein R., Reimann C., 2000: Geochemical background – can we calculate it? *Environmental Geology* 39, 9: 990-1000.
- Nielsen D. M. (red.), 1991: *Practical handbook of groundwater monitoring*. Lewis Publ., Chelsea, USA.
- Reimann C., Filzmoser P., 2000: Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environmental Geology* 39, 9: 1001-1014.
- Rzonca B., Buczyński S., Makarczuk M., Markiewicz T., Okraj K., Tytlak G., 2004: Wody w otoczeniu Jaskini Radochowskiej (Góry Żłote, Sudety). *Przegląd Geologiczny* 52: 675-682.

Rzonca B., Buczyński S., Modelska M., 2005: Formowanie się składu chemicznego wód źródłanych w otoczeniu Jaskini Radochowskiej w Sudetach. *Współczesne Problemy Hydrogeologii* 12: 649-654.

Słownik Hydrogeologiczny, 2002, Dowigiałło J., Kleczkowski A.S., Macioszczyk T., Różkowski A. (red.). Wyd. PIG, Warszawa: 1-461.

Zdechlik R., Kania J., 2003: Tło hydrogeochemiczne i rozkład stężeń jonów wskaźnikowych w rejonie złoża Bełchatów. *Współczesne Problemy Hydrogeologii* 11, 2: 327-334.

*Badania były finansowane z funduszu Działalności Statutowej IGiGP UJ nr **WBIG-DS/787/2006**, z funduszu Badań Statutowych ING UWr nr **1017/S/ING/06** oraz z grantu MNiI **4 T12B 027 29**.*