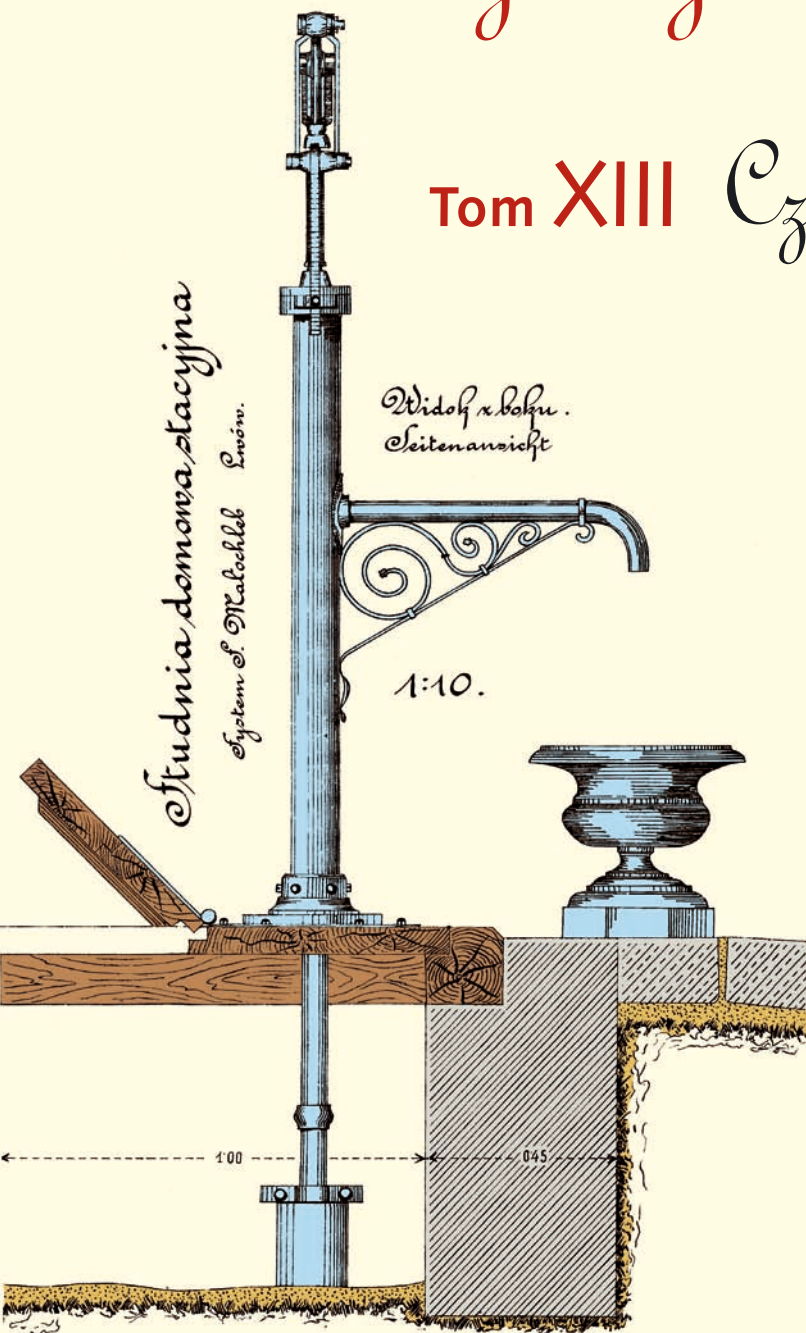


Współczesne problemy hydrogeologii

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

Druk: ROMA-POL, www.romapol.pl

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

Mirosław Żelazny, Marek Kot,
Bartłomiej Rzonca, Janusz Siwek

Skład chemiczny wód w wybranych małych zlewniach w Dolinie Chochołowskiej w Tatrach

Chemical Composition of Water in the Small Alpine Watersheds in Dolina Chochołowska in the Tatra Mts.

Słowa kluczowe skały krystaliczne, skały węglanowe, źródła, Tatry

Key words hard rocks, carbonate rocks, springs, Tatra Mts.

Abstract The chemical composition and types of water from the small alpine watersheds in the Western Tatra Mts. are compared and discussed. The study area are three small watersheds of different geological setting: Żleb Dolinczański (58,7 ha), mostly built of granitoids, Dolina Długa (116,5 ha), built of Lower Subtatric Succession carbonate rocks and Wielkie Koryciska (91,1 ha) built of Upper Subtatric Succession carbonates. Basing on the one field measurements and sampling of spring waters as well as stream-waters, their characteristics are defined and presented. Special emphasis is placed on the differences between the watersheds. It was found that the mineralization (evaluated as the dry residue) is much lower in the water from crystalline rock watershed (Żleb Dolinczański — mean: $36,4 \text{ mg dm}^{-3}$) than in the water from the carbonate rock watersheds (Dolina Długa $198,4 \text{ mg dm}^{-3}$ and Wielkie Koryciska $203,0 \text{ mg dm}^{-3}$). In all investigated basins, regardless of their geological setting, the water of $\text{HCO}_3\text{-Mg-Ca}$ type dominates.

Wstęp

Celem artykułu jest udokumentowanie przestrzennego zróżnicowania składu chemicznego wód w obrębie Doliny Chochołowskiej w Zachodnich Tatrach. Szczegółowe badania przeprowadzone zostały w niewielkich zlewniach cząstkowych (elementarnych) o różnej budowie geologicznej. Były to następujące zlewnie: Żleb Dolinczański (o powierzchni 58,7 ha) zbudowany głównie ze skał krystalicznych, Dolina Długa (116,5 ha), którą budują skały węglanowe serii regłowej dolnej oraz Wielkie Koryciska (91,1 ha) zbudowane ze skał węglanowych serii regłowej górnej.

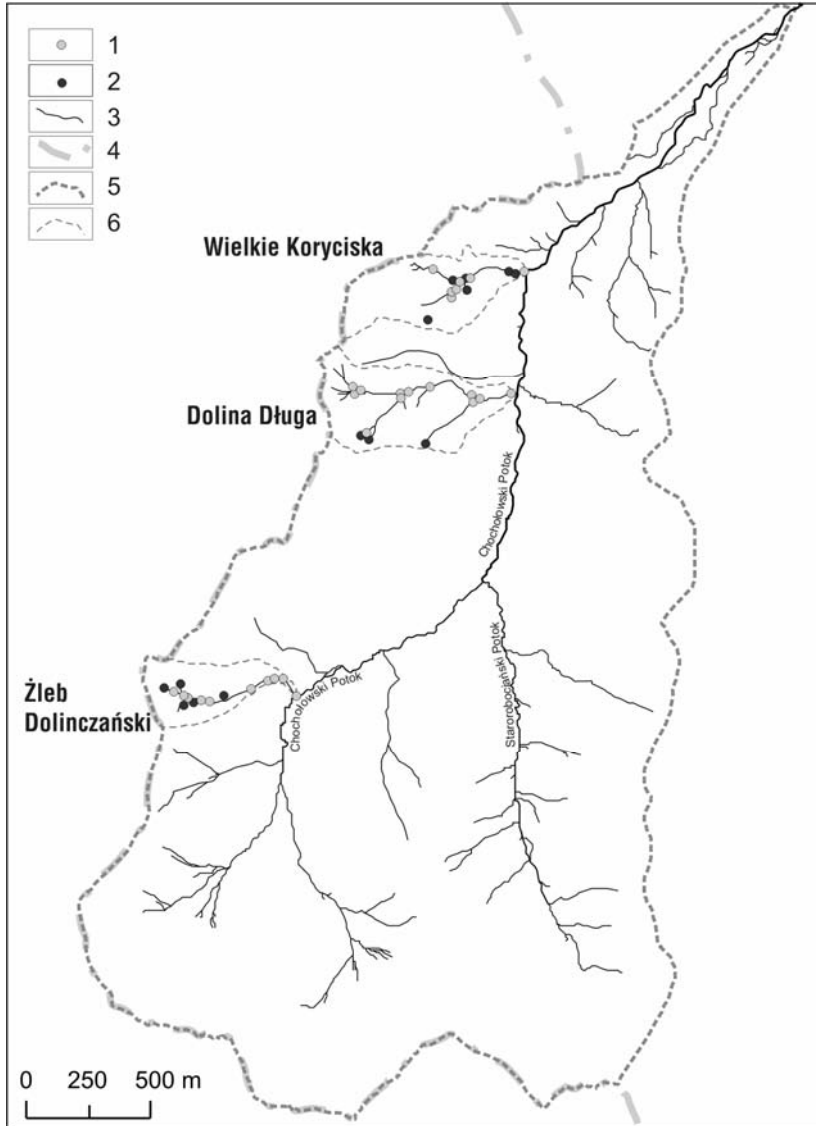
Niemal jednoczesne badania wód powierzchniowych i wypływów wód podziemnych w trzech zlewniach cząstkowych zostały przeprowadzone podczas niżówki jesienią 2005 r. Wykonano terenowe pomiary parametrów fizyko-chemicznych wód oraz pobrano próbki do analiz chemicznych. Łączna liczba próbek poddanych analizie wynosiła 56, z czego w Żlebie Dolinczańskim pobrano 23 próbki (9 ze źródeł + 14 z cieków), w Długiej Dolinie – 20 (3+17) i w Wielkich Koryciskach – 13 (9+4) (rys. 1). Należy tu zaznaczyć, że w badanych zlewniach próbki wody pobrano ze wszystkich naturalnych wypływów wód podziemnych czynnych w okresie badań.

Budowa litostratygraficzna badanych zlewni

Żleb Dolinczański. Zlewnia zbudowana jest w zdecydowanej większości ze skał trzonu krystalicznego Tatr, głównie granitoidów. W górnej części zlewni odsłaniają się także mylonity oraz, w strefie szczytowej, alaskity. Skały osadowe reprezentowane są przez piaskowce kwarcytoczne oraz łupki triasowe (seis) serii wierchowej, które budują niewielką, północną część zlewni w rejonie grzbietu Upalone (Bac-Moszaszwili i in., 1979).

Dolina Długa. W zlewni występują różne skały serii regłowej dolnej. Są to, od północy: dolnokredowe i górnourajskie wapienie popielate i ciemne margle z rogowcami (piętra od hoterywu do górnego tytonu) oraz czerwone wapienie bulaste, zielone i czerwone radiolaryty (jura górna i środkowa – od dolnego tytonu do bajosu). Następnie ukazują się wychodnie skał dolnojurajskich: czerwonych wapieni bulastych i krynoidowych, jasnych wapieni krynoidowych i spongiolitów oraz czarnych wapieni, wapieni plamistych, spongiolitów, i wreszcie, łupków, zielonawych piaskowców i wapieni organodetrytycznych zaliczanych do piętra hetangu. W południowej części zlewni występują ciemne wapienie organodetrytyczne z wkładkami czarnych łupków reprezentujące najwyższy trias – retyk (Bac-Moszaszwili i in., 1979).

Wielkie Koryciska. Zlewnia zbudowana ze skał środkowotriasowych serii regłowej górnej. W północnej części występują dolomity ladynu, zaś w południowej szare dolomity i bulaste wapienie anizyku. W centralnej części (w osi zlewni) znajdują się niewielkie wychodnie szarych margli i wapieni z amonitami (anizyk i ladin). Obecne są tu liczne uskoki o biegach zbliżonych do SW-NE oraz drugorzędne nasunięcia (Bac-Moszaszwili i in., 1979).



Rysunek 1. Obszar badań

Objaśnienia: 1 – punkty poboru wód powierzchniowych; 2 – punkty poboru wód podziemnych; 3 – rzeki; 4 – granica państwa; 5 – dział wodny zlewni Potoku Chochołowskiego; 6 – dział wodny badanych zlewni

Figure 1. The study area

Explanations: 1 – stream-water sampling points; 2 – groundwater sampling points; 3 – streams; 4 – state border; 5 – watershed of the Potok Chochołowski; 6 – watershed of the studied catchments

Metoda badań

Prace terenowe przeprowadzono we wrześniu i październiku 2005 r. W odniesieniu do kilkunastu punktów pomiarowych badania powtórzono po kilku tygodniach. W przypadku punktów, w których próbki pobrano dwukrotnie, uwzględniono średnią z obu pomiarów, przy czym podkreślić należy fakt, iż różnice cech fizykochemicznych wód między oboma poborami były bardzo niewielkie. W terenie oznaczano odczyn (pH), przewodność elektrolityczną właściwą (PEW) przy temperaturze odniesienia 25°C, temperaturę wody i powietrza. Próby wody do oznaczeń chemicznych pobrano do półlitrowych butelek z polietylenu. W laboratorium hydrochemicznym Instytutu Geografii i Gospodarki Przestrzennej UJ oznaczono ponownie pH i PEW oraz makroelementy, związki biogenne i mikroelementy. Oznaczenia składu chemicznego wód zostały wykonane systemem chromatograficznym ICS 2000 DIONEX. Aniony (wodorowęglany, siarczany, chlorki, azotany, azotyny, ortofosforany, fluorki i bromki) zostały oznaczone na kolumnie analitycznej AS 18 (4x250 mm) wraz z dwoma kolumnami ochronnymi AG 18 (4x50 mm), a kationy (wapń, magnez, sód, potas, amon i lit) na kolumnie analitycznej CS 16 (5x250 mm) wraz z dwoma kolumnami ochronnymi CG 16 (5x50 mm).

Skład chemiczny wód

Badane wody charakteryzowały się suchą pozostałością od 24,9 do 270,8 mg dm⁻³, co kwalifikuje je jako wody ultrasłódkie oraz słódkie (wg klasyfikacji Pazdry i Kozerskiego, 1990). Najniższą suchą pozostałością charakteryzowały się wody w Żlebie Dolinczańskim (średnia: 36,4 mg dm⁻³), gdzie potok zasilany jest z utworów krystalicznych. Wyższa mineralizacja była charakterystyczna dla wód zasilanych z serii osadowych w Dolinie Długiej (198,4 mg dm⁻³) oraz Wielkich Koryciskach (203,0 mg dm⁻³) (tab. 1, 2, 3). Średnia przewodność elektrolityczna właściwa wód w zlewni Potoku Dolinczańskiego (55,1 μS cm⁻¹) była prawie sześciokrotnie niższa niż wód występujących w zlewni Długiego Potoku (321,8 μS cm⁻¹) i prawie siedmiokrotnie niższa niż w Wielkich Koryciskach (370,7 μS cm⁻¹).

Poza znacznie niższą mineralizacją ogólną i PEW wód próbki zebrane w zlewni zbudowanej z utworów krystalicznych charakteryzowały się także znacznie niższym odczynem. Średni odczyn wód w zlewni Potoku Dolinczańskiego wynosił pH 6,83 i według Pazdry i Kozerskiego (1990) były to wody słabo kwaśne, natomiast wody w zlewni Potoku Długiego (pH 7,94) i w Wielkich Koryciskach (pH 8,20) były słabo zasadowe.

W składzie chemicznym wód w zlewni Potoku Dolinczańskiego w najwyższych bezwzględnych stężeniach występowały wśród kationów: wapń (6,6 mg dm⁻³) i magnez (2,3 mg dm⁻³), natomiast wśród anionów – wodorowęglany (24,3 mg dm⁻³) i siarczany (4,5 mg dm⁻³). Wśród związków biogenych zwykle w niewielkich stężeniach występował kation amonu, natomiast wśród anionów – azotany. Azotyny i fosforany występowały w ilościach śladowych.

Tabela 1. Charakterystyka statystyczna cech wód w zlewni Potoku Dolinczańskiego
Table 1. Statistical characteristics of physical and chemical properties of waters in the Dolinczański Potok catchment

Cecha	Jednostka	n/N *	Średnia	Minimum	Maksimum
odczyn	pH	15/15	6,83	5,90	7,71
PEW	uS cm ⁻¹	15/15	55,14	21,30	71,45
Sucha pozostałość	mg dm ⁻³	15/15	36,37	24,86	49,44
Ca		15/15	6,64	1,11	9,23
Mg		15/15	2,29	1,12	3,13
Na		15/15	1,13	0,65	1,59
K		15/15	0,35	0,18	0,59
NH ₄		15/15	0,0102	0,0008	0,0796
Li		15/15	0,0010	0,0005	0,0019
HCO ₃		15/15	24,27	4,88	35,29
SO ₄		15/15	4,47	3,63	5,49
Cl		15/15	0,39	0,21	0,67
NO ₃		14/15	0,615	0,210	1,157
NO ₂		3/15	0,011	0,002	0,025
PO ₄		4/15	0,019	0,012	0,032
F		15/15	0,028	0,021	0,038
Br		0/15			

* – n/N oznacza liczbę oznaczeń powyżej granicy wykrywalności / liczbę wszystkich oznaczeń

Granice wykrywalności: NO₃, NO₂ – 2,5 ppb; Br, Li – 5 ppb; PO₄ – 10 ppb

Również w zlewniach Długiego Potoku i w Wielkich Koryciskach wśród makroelementów w najwyższych stężeniach występowały kationy: wapnia (55,1 mg dm⁻³; 48,7 mg dm⁻³) i magnezu (9,9 mg dm⁻³; 22,9 mg dm⁻³) – jednak były to stężenia o rząd wielkości wyższe niż w zlewni Potoku Dolinczańskiego. Wśród anionów dominowały – wodorowęglany (181,5 mg dm⁻³; 254,6 mg dm⁻³) i siarczany (21,1 mg dm⁻³; 9,2 mg dm⁻³). Pozostałe makroelementy występowały w niewielkich stężeniach. Wśród związków biogennych zwykle w niewielkich stężeniach występował kation amonu (stężenia porównywalne do

występujących w Potoku Dolinczańskim) natomiast wśród anionów w najwyższe stężenia miały azotany. Azotyny i fosforany występowały w ilościach śladowych.

Tabela 2. Charakterystyka statystyczna cech fizykochemicznych wód w Dolinie Długiej
Table 2. Statistical characteristics of physical and chemical properties of waters in the Dolina Długa catchment

Cecha	Jednostka	n/N *	Średnia	Minimum	Maksimum
Odczyn	pH	15/15	7,94	6,97	8,78
PEW	uS cm ⁻¹	15/15	321,80	252,00	412,00
Sucha pozostałość	mg dm ⁻³	15/15	198,43	153,49	270,79
Ca		15/15	55,13	44,61	63,81
Mg		15/15	9,88	2,77	22,79
Na		15/15	1,41	0,58	2,50
K		15/15	2,87	0,34	12,44
NH ₄		15/15	0,1074	0,0428	0,3712
Li		11/15	0,0019	0,0011	0,0029
HCO ₃		15/15	181,54	128,18	235,00
SO ₄		15/15	21,14	2,14	57,22
Cl		15/15	2,71	0,57	10,51
NO ₃		14/15	2,55	0,95	6,64
NO ₂		3/15	0,039	0,006	0,092
PO ₄		1/15	0,170	0,170	0,170
F		15/15	0,029	0,023	0,042
Br		5/15	0,123	0,095	0,158

* – n/N oznacza liczbę oznaczeń powyżej granicy wykrywalności / liczbę wszystkich oznaczeń
 Granice wykrywalności: NO₃, NO₂ – 2,5 ppb; Br, Li – 5 ppb; PO₄ – 10 ppb

W zlewni Wielkie Koryciska udział wodorowęglanów, wyrażony w jednostkach równoważnikowych wynosił średnio 93% sumy anionów, dochodząc w pojedynczych przypadkach nawet do 96%. W wodach pobranych w Dolinie Długiej ich udział był niższy (średnia 84,5%, maksimum 93,1%), a zdecydowanie niższy – w zlewni Potoku Dolinczańskiego (średnia 75,2%, maksimum 84,5%).

Tabela 3. Charakterystyka statystyczna cech wód w Wielkich Koryciskach
Table 3. Statistical characteristics of physical and chemical properties of waters in the Wielkie Koryciska catchment

Cecha	Jednostka	n/N *	Średnia	Minimum	Maksimum
Odczyn	pH	13/13	8,20	7,76	9,14
PEW	uS cm ⁻¹	13/13	370,69	287,00	445,00
Sucha pozostałość	mg dm ⁻³	13/13	202,97	163,04	255,32
Ca		13/13	48,72	39,42	52,18
Mg		13/13	22,88	18,48	26,69
Na		13/13	0,68	0,54	1,08
K		13/13	2,11	0,32	9,01
NH ₄		13/13	0,0856	0,0717	0,0984
Li		10/13	0,0017	0,0013	0,0028
HCO ₃		13/13	254,59	212,79	277,38
SO ₄		13/13	9,16	5,35	19,25
Cl		13/13	2,07	0,58	7,24
NO ₃		13/13	2,26	1,46	3,66
NO ₂		2/13	0,028	0,014	0,042
PO ₄		1/13	1,195	1,195	1,195
F		13/13	0,040	0,022	0,055
Br		2/13	0,094	0,079	0,109

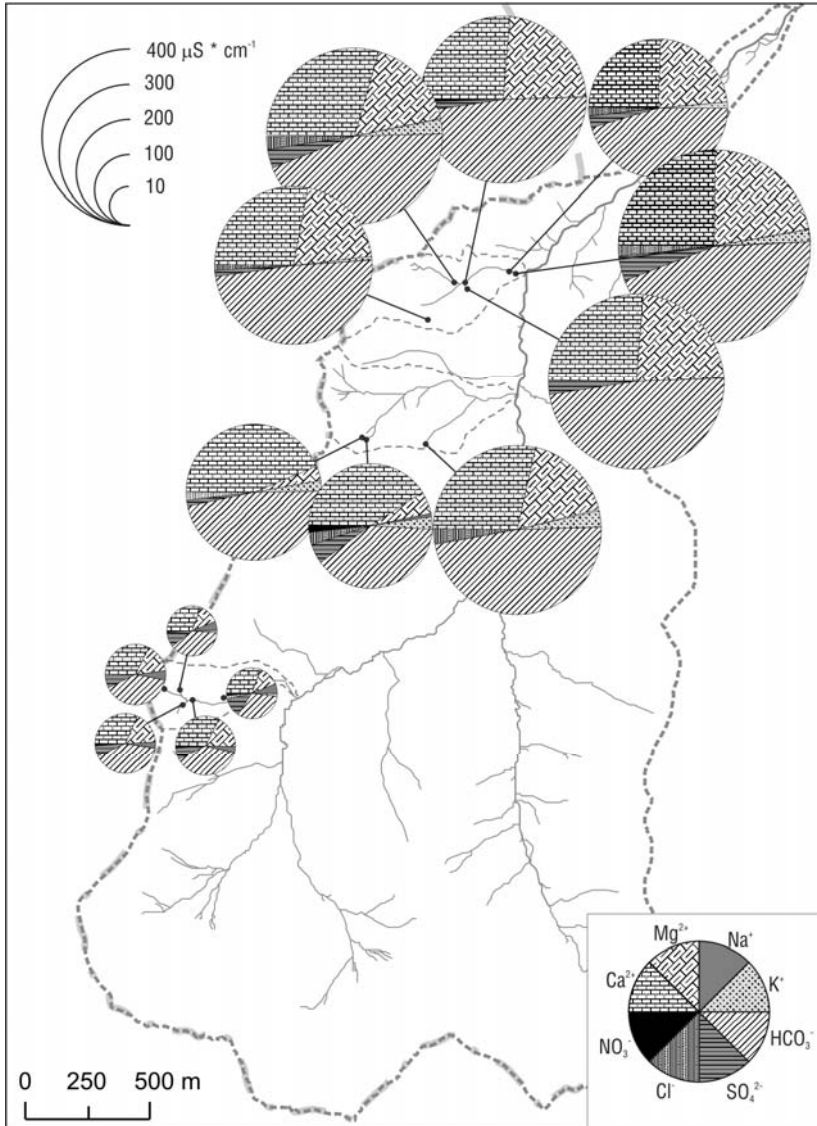
* – n/N oznacza liczbę oznaczeń powyżej granicy wykrywalności / liczbę wszystkich oznaczeń

Granice wykrywalności: NO₃, NO₂ – 2,5 ppb; Br, Li – 5 ppb; PO₄ – 10 ppb

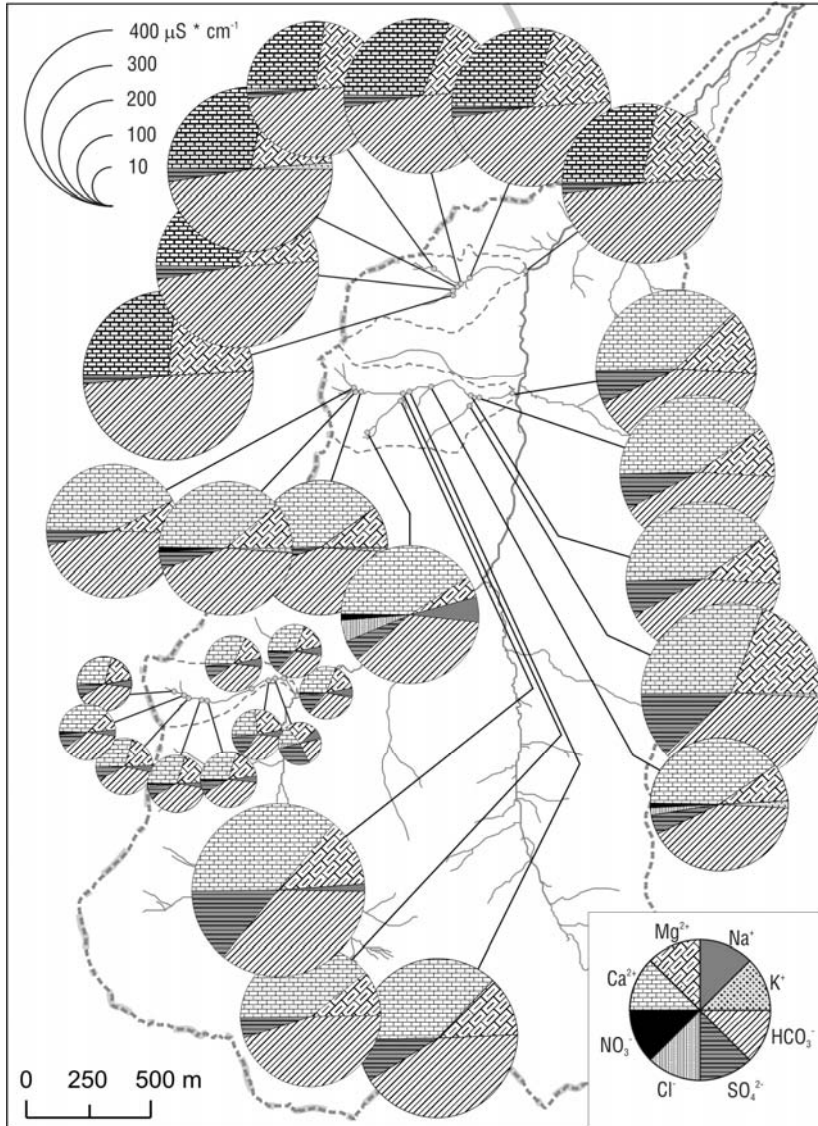
Wśród kationów, wyrażonych w jednostkach równoważnikowych, w wodach we wszystkich trzech zlewniach dominował wapń. Największy jego udział stwierdzano w Dolinie Długiej (średnia 75,1%, maksimum 87,2%). W wodach w zlewni Potoku Dolinczańskiego jego udział wynosił średnio 55,7% (maksimum 70,7%), a w Wielkich Koryciskach – 55,3% (maksimum 61,9%).

Według klasyfikacji Szczukariewa-Prikłońskiego (za A. Macioszczyk, 1987) analizowane wody należą do trzech klas hydrochemicznych (klasa 18, 39 i 9). Wszystkie wody w zlewni Wielkie Koryciska należą do 18 klasy hydrochemicznej (HCO₃-Ca-Mg), natomiast

w zlewni Dolina Długa stwierdzono większe zróżnicowanie klas hydrochemicznych. Nadal dominują wody klasy 18 (46,7%), ale niewiele mniej (40%) jest wód prostych, dwujonowych, klasy 9 ($\text{HCO}_3\text{-Ca}$). Pozostałe wody należą do 39 klasy ($\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$). W zlewni Potoku Dolinczańskiego, podobnie jak w pozostałych zlewniach, dominują wody klasy 18 (66,7%), a pozostałe należą do 39 klasy hydrochemicznej.



Rysunek 2. Skład chemiczny i konduktancja (PEW) wypływów wód podziemnych
Figure 2. The chemical composition and the specific electric conductivity of water in groundwater issues



Rysunek 3. Skład chemiczny i konduktancja (PEW) wód powierzchniowych
Figure 3. The chemical composition and the specific electric conductivity of stream-waters

W składzie chemicznym wypływów zasilanych z serii osadowych zaznaczały się drobne różnice – najsilniejsze dotyczące relacji między stężeniem wapnia a magnezu oraz udziału siarczanów i chlorków w sumie anionów (rys. 2). Niekiedy, jak w przypadku wypływów w Dolinie Długiej, wyraźnie odmiennym składem chemicznym charakteryzowały się wypływy położone w niewielkiej odległości od siebie. Natomiast, mimo niewielkich różnic w mineralizacji ogólnej, skład chemiczny wód podziemnych w poszczególnych wypływach

w Żlebie Dolinczańskim był zbliżony. Stosunkowo niewielkim zróżnicowaniem składu chemicznego w obrębie poszczególnych zlewni charakteryzowały się wody pobrane z cieków (rys. 3). W Dolinie Długiej dało się zaobserwować niewielki wzrost udziału jonu siarczanowego w sumie anionów wraz z biegiem potoku.

W porównaniu z wynikami uzyskanymi w latach 50. XX wieku przez Oleksynową i Komornickiego (1960) wszystkie badane wody charakteryzowały się nieco wyższymi stężeniami Ca^{2+} i HCO_3^- , oraz wielokrotnie niższym stężeniem SO_4^{2-} . Obecnie, wody potoków i wód podziemnych charakteryzują się nieco wyższym odczynem, przy czym prawidłowość ta jest wyraźniej widoczna w zlewniach zbudowanych ze skał węglanowych. W zlewni Potoku Dolinczańskiego, zbudowanej ze skał krystalicznych, współczesny odczyn wód nawiązuje do obserwowanego w latach 50. XX w. (Oleksynowa, Komornicki, 1960). Utrzymanie alkalicznego odczynu wód w Tatrach, pomimo utrzymującego się zakwaszenia opadów, jest możliwe według M. Kota (1993) dzięki dużym zdolnościom buforowym gleby. Prawidłowość ta dotyczy zarówno w obszarów o podłożu węglanowym, jak i krystalicznym.

Podsumowanie

Wody powierzchniowe i podziemne badanych zlewni mają charakter typowych wód infiltracyjnych z przewagą jonów wodorowęglanowych i wapniowych. Pozostałe jony, w tym związki biogenne, występują w niewielkich, wręcz śladowych, stężeniach. Pod względem hydrochemicznym w obszarze badań dominują wody typu $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$, niezależnie od budowy geologicznej zlewni. Różnice pomiędzy wodami ze zlewni zbudowanych z różnych grup skał (krystaliczne oraz węglanowe) zaznaczają się przede wszystkim w odczynie, mineralizacji ogólnej wód (średnie ok. 40 oraz 200 mg dm^{-3}) oraz w koncentracjach jonów wapnia (średnie ok. 6 oraz 50 mg dm^{-3}) i wodorowęglanów (średnie ok. 25 oraz 200-250 mg dm^{-3}).

Przeprowadzone badania są częścią większego programu badań wód podziemnych i powierzchniowych w Tatrach, opartego na spełnieniu postulatu jednoczesnego poboru prób w reprezentatywnych okresach.

Literatura

- Bac-Moszaszwili M. i in., 1979: *Mapa geologiczna Tatr polskich 1:30.000*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Pazdro Z., Kozerski B., 1990: *Hydrogeologia ogólna*. Wyd. Geol., Warszawa: 1-623.
- Macioszczyk A., 1987: *Hydrogeochemia*. Wyd. Geol., Warszawa: 1-475.
- Kot M., 1993: *Sezonowe zmiany chemizmu wód w Tatrach w warunkach zakwaszenia opadów, wpływ na biocenozę a możliwość przeciwdziałania ich negatywnym skutkom*. [w:] W. Cichocki (red.): *Ochrona Tatr w obliczu zagrożeń*. Wyd. Muzeum Tatrzańskiego Parku Narodowego, Zakopane.
- Oleksynowa K., Komornicki T., 1960: *Materiały do znajomości wód w Tatrach. Cz. IV, Dolina Chochołowska*, Zesz. Nauk. WSR w Krakowie Rolnictwo 7: 117-148.