

ZMIANY SKŁADU CHEMICZNEGO WÓD ŹRÓDEŁ W TATRACH POLSKICH W OSTATNIM SZEŚĆDZIESIĘCIOLECIU

CHANGES IN THE CHEMICAL COMPOSITION OF SPRING WATER IN THE POLISH TATRA MTS. OVER THE LAST SIXTY YEARS

DARIA CHMIELEWSKA-BŁOTNICKA¹, JERZY J. MAŁECKI², DOROTA POROWSKA², MIROSLAW ŻELAZNY¹

Abstrakt. Porównanie obecnego składu chemicznego wody źródeł z wynikami badań archiwalnych wykazało, że w ostatnim 60-leciu wystąpiły znaczące zmiany stężeń wybranych jonów głównych. Interpretację zmian składu chemicznego wód przeprowadzono na podstawie stężenia wodorowęglanów, wapnia i magnezu tych samych 105 źródeł, w trzech okresach (lata: 1952–1962, 1970–1980, 2007–2010). Ze względu na budowę geologiczną zmiany stężeń oceniono w podziale na wody źródeł drenujących skały krystaliczne (n = 54) oraz skały osadowe (n = 51). Zaobserwowane zmiany stężenia wybranych jonów mają odmienny przebieg w wodach źródeł drenujących trzon krystaliczny w porównaniu z wodami źródeł drenujących serie osadowe. Źródła położone w krystalicznej części Tatr miały najwyższe stężenia HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} w latach 70. XX w., a ich maksymalne stężenie było nawet dwukrotnie wyższe w tym okresie niż w latach 1952–1962. Analiza najczęściej występujących stężeń HCO_3^- , Ca^{2+} i Mg^{2+} w wodach drenujących trzon krystaliczny wskazuje na podobieństwo składu chemicznego wód w latach 1952–1962 i współczesnych (2007–2010). Cechą charakterystyczną wód źródłanych drenujących serie osadowe jest stopniowy wzrost od lat 50. XX w. do czasów obecnych stężenia HCO_3^- i Ca^{2+} , w mniejszym stopniu Mg^{2+} .

Słowa kluczowe: skład chemiczny wody, źródła, trzon krystaliczny, serie osadowe.

Abstract. Comparison of the present chemical composition of spring water with the archival research revealed significant changes in the selected main ion concentrations over the last 60 years. The interpretation of changes in the chemical composition of water was based on the concentration of bicarbonates, calcium and magnesium of the same 105 springs in three periods (1952–1962, 1970–1980 and 2007–2010). Due to the geological structure, the changes in the concentration were assessed within the groups of springs draining crystalline rocks (n = 54) and sedimentary rocks (n = 51). The course of the observed changes in the concentration of the selected ions is different in spring water draining the crystalline core than in springs draining sedimentary series. The springs located in the crystalline part of the Tatra had the highest concentrations of HCO_3^- , Ca^{2+} and Mg^{2+} in the 1970s of the 20th century and their maximum concentration was even twice higher in this period than in the 1950s–1960s of the 20th century. The analysis of the most frequently occurring concentrations of HCO_3^- , Ca^{2+} and Mg^{2+} in water draining the crystalline core indicates the similarity of the chemical composition of water in 1952–1962 and present (2007–2010). A gradual increase in the concentration of HCO_3^- and Ca^{2+} particularly, and to a lesser extent Mg^{2+} , from the 50s of the 20th century to present is a characteristic feature of spring water draining sedimentary series.

Key words: chemical composition of water, springs, crystalline core, sedimentary series.

¹ Uniwersytet Jagielloński, Wydział Biologii i Nauk o Ziemi UJ, Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej, Zakład Hydrologii, ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków; e-mail: daria.chmielewska@uj.edu.pl, mirosław.zelazny@uj.edu.pl

² Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Zakład Hydrogeologii, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: jerzy.malecki@uw.edu.pl, dorotap@uw.edu.pl

WSTĘP

Badania składu chemicznego wód źródeł na terenie Tatr były wykonywane przez wielu autorów w czasie ostatniego sześćdziesięciolecia i są tematem licznych prac naukowych. W wyniku porównania współczesnych wyników analiz z archiwalnymi stwierdzono zmiany składu chemicznego badanych wód. Pod względem hydrochemicznym Tatry Polskie są unikatowym obszarem badań. W latach 1952–1962 przeprowadzono badania składu chemicznego wód z ponad 800 źródeł, stawów i cieków. Ponowną serię badań wykonano w latach 1970–1980 oraz 2007–2010.

Wody masywu tatrzańskiego należą do wód ultrasłodkich i słodkich o zdecydowanej przewadze wodorowęglanów i wapnia. Spośród pozostałych jonów duży udział w składzie chemicznym mają magnez i siarczany, w zależności od lokalnych uwarunkowań litologicznych. Celem przeprowadzonych badań było określenie zmian składu chemicznego wód źródeł na podstawie wybranych jonów głównych w ostatnim 60-leciu.

LOKALIZACJA TERENU BADAŃ I ZARYS WARUNKÓW GEOLOGICZNYCH

Analizowane źródła znajdują się w południowej części Polski na obszarze Tatr (fig. 1).

Budowa geologiczna Tatr jest charakterystyczna dla masywów górskich Centralnych Karpat Zachodnich. Południowa część – trzon krystaliczny – jest zbudowana z górnopaleozoicznych granitoidów na wschodzie i częściowo znacznie starszych skał metamorficznych na zachodzie (Passendorfer,

1996). Na północ od trzonu krystalicznego występują silnie sfałdowane mezozoiczne skały osadowe (wapienie, dolomity, piaskowce, łupki oraz margle). Dzielą się one na serie wierzchowe, utworzone bezpośrednio na trzonie krystalicznym, oraz na serie regłowe (dolna i górna). Serie regłowe i wierzchowe zostały sfałdowane i przemieszczone na północ w trakcie orogenezy alpejskiej. Północne obrzeże Tatr buduje flisz

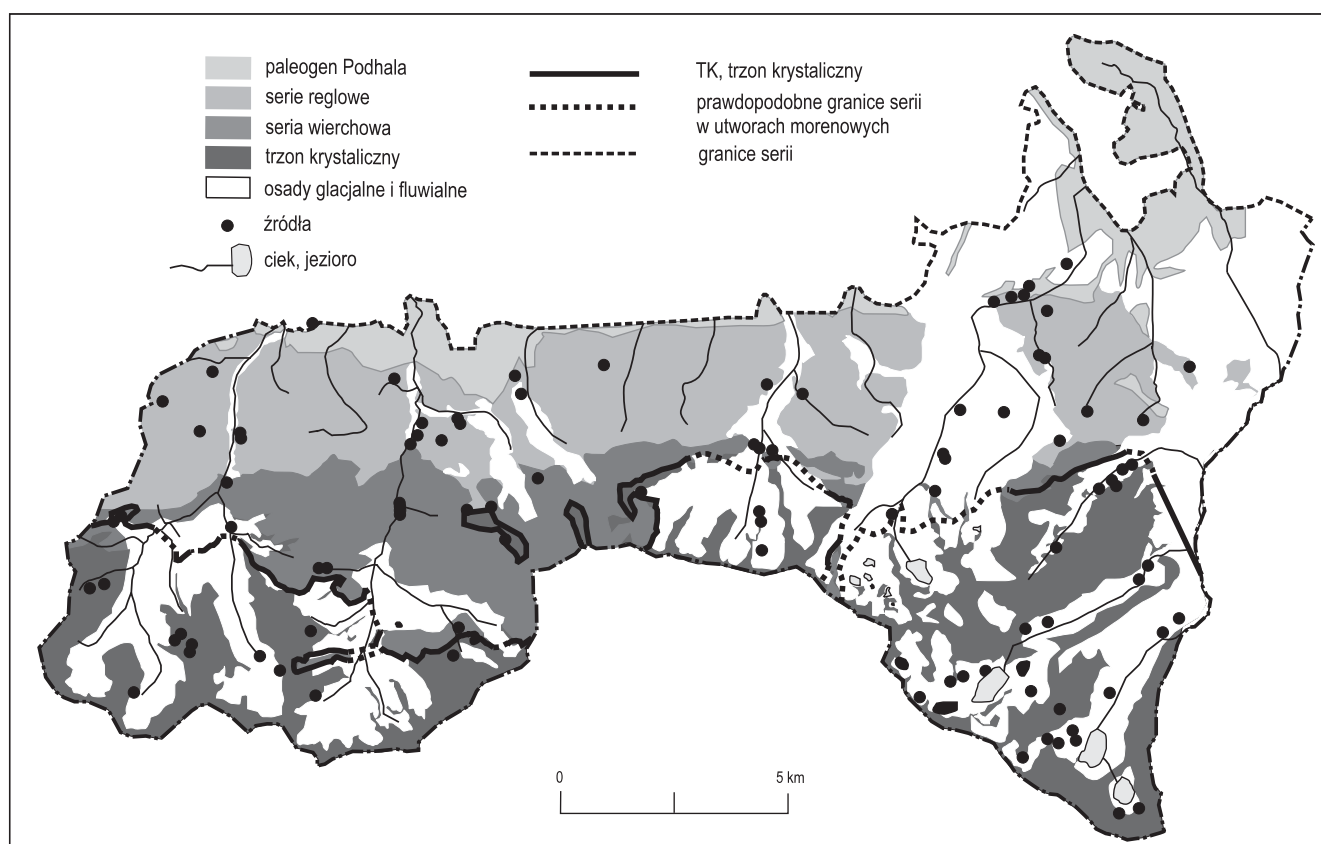


Fig. 1. Lokalizacja badanych źródeł

Location of the research springs

podhalański, który stanowią skały eoceńskie i oligoceńskie – piaskowce i łupki, w spagu wapnienie, dolomity i zlepieńce (Bac-Moszaszwili i in., 1979; Małecka i in., 2007). Zróżni-

cowanie budowy geologicznej znajduje bezpośrednie odzwierciedlenie w chemizmie wód podziemnych.

METODY BADAŃ

Do analizy porównawczej wykorzystano wyniki analiz składu chemicznego wód źródeł z przełomu lat 50. i 60. XX w. (Oleksynowa, Komornicki, 1956, 1957a, b, 1958, 1960, 1961, 1964, 1989a, b, 1990), z lat 70. XX w. (Małecka, 1981, 1989; Małecki, 1997; Małecka, Nowicki, 2002; Małecka, Małecki, 2005) oraz wyniki obecnie wykonanych badań z lat 2007–2010 (Żelazny, 2012). Wybrano wyniki analiz wykonanych jesienią (głównie we wrześniu) z pominięciem miesięcy o najwyższych opadach, tj. okresu od maja do sierpnia, kiedy to zmiany są wywołane przez bezpośredni dopływ wód infiltrujących.

Analizą objęto jony HCO_3^- , Ca^{2+} i Mg^{2+} , ponieważ ilościowo dominują w badanych wodach i sposób ich oznaczania nie budził zastrzeżeń pod względem metodycznym. Sprawdzono różnice w stężeniach tych jonów wynikające z zastosowania różnych metod analitycznych (Szczepańska, Kmiecik, 1998). Dla wszystkich wyników pomiarów określono ich summaryczne niepewności. Złożyły się na nie zarówno niepewno-

ści systematyczne, jak i przypadkowe wszystkich etapów pomiarowych. Wszędzie podano niepewności standardowe, czyli odpowiadające poziomowi ufności 68% (Taylor, Ku-yatt, 1994; Szydłowski, 2001). Stąd miarą niepewności przypadkowych były odchylenia standardowe pomiarów, zaś niepewności systematyczne obliczono na podstawie charakterystyki użytego sprzętu i wzorców, podanej przez producentów. Analiza niepewności pomiarów stężeń wykonanych w latach 1952–1962 oraz współcześnie zastosowanej metody chromatografii jonowej wykazała, że wzrost wymienionych stężeń znacząco przekracza summaryczną niepewność porównywanych metod analitycznych, którą można oszacować na poziomie poniżej 5%. Analizę porównawczą zmian składu chemicznego źródeł przeprowadzono na podstawie 105 próbek wód pobranych w trzech okresach: w latach 1952–1962, 1970–1980 i 2007–2010, z tych samych źródeł, z zastosowaniem podziału na wody źródeł drenujących skały krystaliczne ($n = 54$) oraz skały osadowe ($n = 51$).

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Na podstawie analizy porównawczej trzech głównych jonów: wodorowęglanów, wapnia i magnezu zaobserwowano charakterystyczne tendencje zmian w analizowanym 60-leciu. Zmiany zawartości wybranych makroskładników mają różny przebieg w wodach źródeł drenujących trzon krystaliczny w porównaniu z wodami źródeł drenujących serie osadowe. Źródła położone w krystalicznej części Tatr charakteryzowały się najwyższymi zawartościami wodorowęglanów, wapnia i magnezu w latach 70. XX w. (fig. 2). Maksymalne wartości jonów w wodach źródeł były nawet dwukrotnie wyższe w tym okresie niż w latach 50.–60. XX w. Analiza najczęściej występujących stężeń HCO_3^- , Ca^{2+} i Mg^{2+} w wodach drenujących trzon krystaliczny wskazuje na podobieństwo składu chemicznego wód w latach 1952–1962 i współczesnych. W tych okresach najczęściej odnotowywano zawartości wodorowęglanów od 1,2 do 20 mg/dm^3 , wapnia od 1 do 6 mg/dm^3 , zaś magnezu od 0,1 do 1 mg/dm^3 . W latach 70. XX w. najczęściej stwierdzane zawartości wodorowęglanów mieściły się w zakresie od 10 do 30 mg/dm^3 , wapnia – od 2 do 8 mg/dm^3 , zaś magnezu – od 0,38 do 2 mg/dm^3 . W przypadku wód źródeł drenujących trzon krystaliczny Tatr tak wyraźne zmiany są łatwiejsze do zaobserwowania ze względu na niską mineralizację, przy której nawet niewielkie zmiany stężeń znajdują odzwierciedlenie w chemizmie wód.

Wody źródeł drenujących osadową część Tatr wykazują stopniowy wzrost zawartości HCO_3^- , Ca^{2+} i Mg^{2+}

w rozpatrywanym 60-leciu. Stężenie HCO_3^- wyrażone kwartylem ($Q_{75\%}$) w wodach serii osadowych w latach 50.–60. XX w. sięgało 155,49 mg/dm^3 , w latach 70. XX w. – 168,42 mg/dm^3 , zaś obecnie – 202,43 mg/dm^3 (tab. 1). W latach 1952–1962 nie stwierdzono przekroczenia wartości 250 mg/dm^3 wodorowęglanów, natomiast obecnie wartość ta została przekroczona w sześciu źródłach (fig. 2).

W przypadku wapnia można zaobserwować także wyraźną tendencję wzrostową. W wodach źródeł z lat 1952–1962 oraz 70. XX w. najczęściej były odnotowywane zawartości wapnia w zakresie od 20 do 30 mg/dm^3 , jednak w latach 70. XX w. zaznaczył się drugi przedział 40–50 mg/dm^3 , który obecnie dominuje. Wzrost zawartości wapnia w wodach źródeł serii osadowych wyraźnie zaznacza się również w wartości maksymalnej, która w latach 1952–1962 wynosiła 55,70 mg/dm^3 , w latach 70. XX w. – 67,33 mg/dm^3 , a obecnie – 83,23 mg/dm^3 (tab. 1). W przypadku magnezu zaobserwowany wzrost wartości w przeciągu 60 lat był niewielki, w porównaniu do zmian jakie odnotowano w przypadku wapnia i wodorowęglanów.

We wszystkich omawianych przedziałach czasowych w trzonie krystalicznym dominują wartości do 1 mg/dm^3 , w części osadowej do 10 mg/dm^3 , a najwyraźniejszy wzrost wartości można zaobserwować na podstawie wartości maksymalnych, które tylko obecnie przekraczają 26 mg/dm^3 .

Fig. 2





Fig. 2. Porównanie zawartości wybranych jonów w ostatnim sześćdziesięcioleciu

Comparison of the selected ions concentration over the last 60 year

Tabela 1

Charakterystyki statystyczne wybranych jonów
Statistical characteristic of the selected ions

Jon	Okres badań	Min.	Q25%	Mediana	Q75%	Maks.	Cv	Śred.	Odchylenie standardowe
Trzon krystaliczny (n = 54)									
HCO ₃ ⁻	1952–1962	0,60	3,70	9,80	20,10	64,10	92,08	13,74	12,65
	1970–1980	7,93	15,90	24,41	42,71	164,75	91,58	35,83	32,81
	2007–2010	0,65	5,86	12,39	19,99	66,84	96,87	17,65	17,08
Ca ²⁺	1952–1962	0,60	2,60	4,20	5,80	25,20	77,58	4,81	3,74
	1970–1980	2,40	4,41	7,14	14,03	40,09	80,73	10,66	8,60
	2007–2010	0,49	2,43	4,33	5,73	19,92	72,29	4,94	3,57
Mg ²⁺	1952–1962	0,10	0,20	0,50	1,80	6,50	122,13	1,33	1,62
	1970–1980	0,24	0,49	1,23	2,46	11,19	112,94	2,27	2,56
	2007–2010	0,05	0,13	0,25	1,16	8,33	177,43	1,11	1,97
Skały osadowe (n = 51)									
HCO ₃ ⁻	1952–1962	6,10	67,70	103,10	155,49	248,30	53,86	108,63	58,81
	1970–1980	24,41	82,42	122,04	168,42	268,44	47,45	126,10	59,84
	2007–2010	5,16	77,79	141,10	202,43	311,84	53,78	140,20	77,56
Ca ²⁺	1952–1962	2,20	18,00	28,70	40,30	55,70	49,40	29,63	14,63
	1970–1980	3,80	22,40	34,40	49,30	67,33	46,73	34,97	16,34
	2007–2010	1,49	21,87	40,26	53,81	83,23	50,96	38,23	19,48
Mg ²⁺	1952–1962	0,50	3,80	6,10	11,40	24,00	76,47	8,29	6,34
	1970–1980	1,20	3,77	6,61	11,19	22,11	68,97	8,00	5,52
	2007–2010	0,70	3,83	6,38	12,72	26,48	77,81	8,92	6,94

PODSUMOWANIE

W badanym 60-leciu zaobserwowano charakterystyczne tendencje zmian stężenia jonów. Stwierdzone zmiany stężeń miały odmienny przebieg w wodach źródeł drenujących trzon krystaliczny oraz drenujących serie osadowe. Źródła występujące w krystalicznej części Tatr charakteryzowały się najwyższymi stężeniami HCO₃⁻, Ca²⁺ i Mg²⁺ w latach 70. XX w., a ich maksymalne stężenie było nawet dwukrotnie wyższe niż w latach 1952–1962. Można to wiązać z wielokrotnie większą presją antropogeniczną związaną z depozycją zanieczyszczeń powietrza i opadów w latach 70. XX w. Analiza najczęściej występujących stężeń HCO₃⁻, Ca²⁺ i Mg²⁺ w wodach drenujących trzon krystaliczny wskazuje na podobieństwo składu chemicznego wód w latach 1952–1962 i współczesnych. Cechą charakterystyczną wód źródeł drenujących serie osadowe jest stopniowy wzrost stę-

żeń jonów od lat 50. XX w., szczególnie widoczny w przypadku jonów HCO₃⁻, Ca²⁺ oraz w mniejszym stopniu Mg²⁺. Wzrost ten jest zróżnicowany – największy dotyczy źródeł drenujących obszar zbudowany ze skał osadowych, w których w przypadku średniego stężenia (mediana) HCO₃⁻ oraz Ca²⁺ sięgał powyżej 35%. Stwierdzona tendencja wskazuje na większe tempo denudacji chemicznej w związku ze zwiększeniem agresywności wód opadowych, co potwierdziły badania z wykorzystaniem modeli geochemicznych (Małeckie, Szostakiewicz, 2006; Szostakiewicz-Hołownia i in., 2010; Szostakiewicz-Hołownia, 2012). Warto odnotować, że w źródłach drenujących trzon krystaliczny wzrosła zdecydowanie jedynie zawartość wodorowęglanów (26,4%), w niewielkim stopniu wapnia (3,1%), natomiast niższe jest stężenie magnezu.

LITERATURA

- BAC-MOSZASZWILI M., BURCHART J., GŁAZEK J., IWANOW A., JAROSZEWSKI W., KOTAŃSKI Z., LEFELD J., MASTELLA L., OZIMKOWSKI W., RONIEWICZ P., SKUPIŃSKI A., WESTWALEWICZ-MOGILSKA E., 1979 — Mapa geologiczna Tatr Polskich, skala 1:30 000. Wyd. Geol., Warszawa.
- MAŁECKA D., 1981 — Hydrogeologia Podhala. *Pr. Inst. Geol.*, ser. specjal.: **14**.
- MAŁECKA D., 1984 — Rola masywu tatrzańskiego w kształtowaniu warunków hydrogeologicznych górnej części zlewni Dunajca. *Parki Narod. i Rezerваты Przyr.*, **5**: 128–147.
- MAŁECKA D., 1989 — Wpływ opadów atmosferycznych na kształtowanie chemizmu wód w obrębie masywu tatrzańskiego. *Prz. Geol.*, **10**: 504–510.
- MAŁECKA D., MAŁECKI J.J., 2005 — Hydrogeologiczna charakterystyka wód szczelinowo-krasowych eocenu numulitowego Tatr i niecki arcyżyjskiej Podhala. Współczesne problemy hydrogeologii, **12**: 477–484. Wyd. UMK, Toruń.
- MAŁECKA D., NOWICKI Z., 2002 — Skład izotopowy wód podziemnych Tatr i Podhala. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **404**: 145–161.
- MAŁECKA D., CHOWANIEC J., MAŁECKI J.J., 2007 — Region górnej Wisły. W: Hydrogeologia regionalna Polski. T. 1. Wody słodkie. Państw. Inst. Geol., Min. Środ., Warszawa.
- MAŁECKI J.J., 1997 — Wody Tatr i Podhala – przemiany i zagrożenia. *Przew. Zjazdu Pol. Tow. Geol.*, **68**: 32–44.
- MAŁECKI J.J., SZOSTAKIEWICZ M., 2006 — The role of evapotranspiration in the formation of the chemical composition of shallow groundwater (the Polish Tatras). *Acta Geol. Pol.*, **56**: 485–492.
- OLEKSYNOWA K., KOMORNICKI T., 1956 — Materiały do znajomości wód w Tatrach. Cz. I. Dolina Strążyska. *Zesz. Nauk. WSR w Krakowie*, **1**, ser. *Rolnictwo*, 1: 33–51.
- OLEKSYNOWA K., KOMORNICKI T., 1957a — Materiały do znajomości wód w Tatrach. Cz. II. Dolina Białego. *Zesz. Nauk. WSR w Krakowie*, **4**, ser. *Rolnictwo*, 3: 113–126.
- OLEKSYNOWA K., KOMORNICKI T., 1957b — Materiały do znajomości wód w Tatrach. Cz. III. Dolina Małej Łąki. *Zesz. Nauk. WSR w Krakowie*, **4**, ser. *Rolnictwo*, 3: 127–146.
- OLEKSYNOWA K., KOMORNICKI T., 1958 — Materiały do znajomości wód w Tatrach. Cz. IV. Dolina Kościeliska. *Zesz. Nauk. WSR w Krakowie*, **6**, ser. *Rolnictwo*, 5: 13–44.
- OLEKSYNOWA K., KOMORNICKI T., 1960 — Materiały do znajomości wód w Tatrach. Cz. V. Dolina Chochołowska. *Zesz. Nauk. WSR w Krakowie*, **10**, ser. *Rolnictwo*, 7: 17–48.
- OLEKSYNOWA K., KOMORNICKI T., 1961 — Materiały do znajomości wód w Tatrach. Cz. VI. Dolina Rybiego Potoku i Dolina Roztoki. *Zesz. Nauk. WSR w Krakowie*, **12**, ser. *Rolnictwo*, 8: 37–66.
- OLEKSYNOWA K., KOMORNICKI T., 1964 — Materiały do znajomości wód w Tatrach. Cz. VII. Dolina Waksmundzka i Dolina Filipki. *Zesz. Nauk. WSR w Krakowie*, **21**, ser. *Rolnictwo*, 11: 19–49.
- OLEKSYNOWA K., KOMORNICKI T., 1989a — Materiały do znajomości wód w Tatrach. Cz. VIII. Dolina Suchej Wody. *Zesz. Nauk. AR*, **241**, ser. *Rolnictwo*, 28: 3–31.
- OLEKSYNOWA K., KOMORNICKI T., 1989b — Materiały do znajomości wód w Tatrach. Cz. IX. Dolina Olczyńska. *Zesz. Nauk. AR*, **241**, ser. *Rolnictwo*, 28: 3–31.
- OLEKSYNOWA K., KOMORNICKI T., 1990 — Materiały do znajomości wód w Tatrach. Cz. X. Dolina Bystrej. *Zesz. Nauk. AR*, **247**, ser. *Rolnictwo*, 29, 3–31.
- PASSENDORFER E., 1996 — Geologia. W: Przyroda Tatrzańskiego Parku Narodowego, Tatry i Podtatrze (red. Z. Mirek i in.) T. 3: 69–96. Wyd. TPN, Kraków–Zakopane.
- SZCZEPAŃSKA J., KMIECIK E., 1998 — Statystyczna kontrola jakości danych w monitoringu wód podziemnych. Wyd. AGH, Kraków.
- SZOSTAKIEWICZ-HOŁOWNIA M., 2012 — Identyfikacja procesów kształtujących chemizm wód podziemnych zlewni potoku Białego (Tatry Zachodnie) z wykorzystaniem modeli geochemicznych. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **451**: 219–226.
- SZOSTAKIEWICZ-HOŁOWNIA M., MAŁECKI J.J., MATYJASIK M., 2010 — Evaluation of the accuracy of determination of the chemical denudation based on numerical geochemical modeling. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **441**: 175–182.
- SZYDŁOWSKI H., 2001 — Niepewności w pomiarach. Międzynarodowe standardy w praktyce. UAM Wyd. Nauk., Poznań.
- TAYLOR B.N., KUYATT Ch.E., 1994 — Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results. <http://physics.nist.gov/Pubs/guidelines/TN1297/tn1297s.pdf>.
- ŻELAZNY M., 2012 — Czasowo-przestrzenna zmienność cech fizykochemicznych wód Tatrzańskiego Parku Narodowego. Inst. Geogr. i Gospod. Przestrz. UJ, Kraków.

SUMMARY

A comparative analysis of chemical composition of water concerns springs of the Polish Tatra. The aim of the presented study was to determine the changes in the chemical composition of spring water based on the selected main ions over the last 60 years. Concentrations of HCO_3^- , Ca^{2+} and Mg^{2+} ions in the same 105 springs in three periods: the 1952s–1962s; 1970s of the 20th century as well as 2007–2010 were adopted for the comparative analysis. Characteristic trends of changes in ion concentrations were observed over the analyzed 60-year period. The course of the observed changes was different in spring water draining the crystalline core than in spring water draining the sedimentary series. The springs located in the crystalline part of the Tatra were characterized by the highest concentrations of

HCO_3^- , Ca^{2+} and Mg^{2+} in the 1970s of the 20th century and their maximum concentration in this period was even twice higher than in the 1952–1962. The analysis of the most frequently occurring HCO_3^- , Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations in water draining the crystalline core indicates the similarity of the chemical composition of water in the 1952–1962 and the present. A gradual increase in the concentration of HCO_3^- and Ca^{2+} particularly, and to a lesser extent of Mg^{2+} from the 1950s of the 20th century to present is a characteristic feature of spring water draining sedimentary series. This increase is diversified in the area of the sedimentary series occurrence. The largest increase was observed in the springs draining the area built of dolomites, where in the case of the average concentration of HCO_3^- and Ca^{2+} it reached even 26%.