

## Sezonowe zmiany chemizmu wywierzysk tatrzańskich na przykładzie wywierzysk: Chochołowskiego i Lodowego

Anna Wolanin, Mirosław Żelazny

*Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytet Jagielloński, Kraków  
30-387 Kraków, ul. Gronostajowa 7*

**Słowa kluczowe:** wywierzyska, skład chemiczny wód, sezonowość, Tatry

**Keywords:** karst springs, water chemistry, seasonal changes, Tatra Mts.

### Streszczenie

Celem opracowania jest określenie sezonowej zmienności chemizmu wód dwóch wywierzysk: Chochołowskiego – położonego w Dolinie Chochołowskiej i Lodowego – w Dolinie Kościeliskiej. Badania prowadzono od lutego 2008 r. do października 2009 r. W terenie mierzono przewodność, odczyn, temperaturę, stan wody oraz pobierano próbki wody do oznaczeń chemicznych. Określono stężenie następujących jonów:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ .

W badanych wodach dominowały: wśród kationów –  $\text{Ca}^{2+}$ , a wśród anionów –  $\text{HCO}_3^-$ . W przypadku odczynu wody i jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$  notowano niewielkie zmiany stężeń w ciągu roku. Większe zmiany występowały w przypadku stężeń jonów  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ . Wody Wywierzyska Chochołowskiego charakteryzowały się mniejszymi wahaniami stężeń większości jonów niż w przypadku Wywierzyska Lodowego, z wyjątkiem  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$ .

Za pomocą analizy wariancji sprawdzono istotność sezonowych różnic badanych parametrów. W przypadku Wywierzyska Lodowego stwierdzono istotne różnice większości jonów, natomiast w przypadku Wywierzyska Chochołowskiego istotne różnice dotyczyły jedynie jonów  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Wynikiem zmian struktury składu chemicznego wód wywierzysk w ciągu roku jest zmiana klasy hydrochemicznej wody.

### Wprowadzenie

Wywierzyska tatrzańskie cieszyły się zawsze dużym zainteresowaniem badaczy ze względu na ich znaczną wydajność. Badania dotyczyły głównie zagadnień zasilania wywierzysk (Dąbrowski, Rudnicki 1967, Rogalski 1984, Barczyk 2004, 2008), dynamiki ich wydajności i reakcji na warunki meteorologiczne (Barczyk 2002, 2008, Barczyk i in. 2002) oraz chemizmu wód (Oleksynowa, Ko-

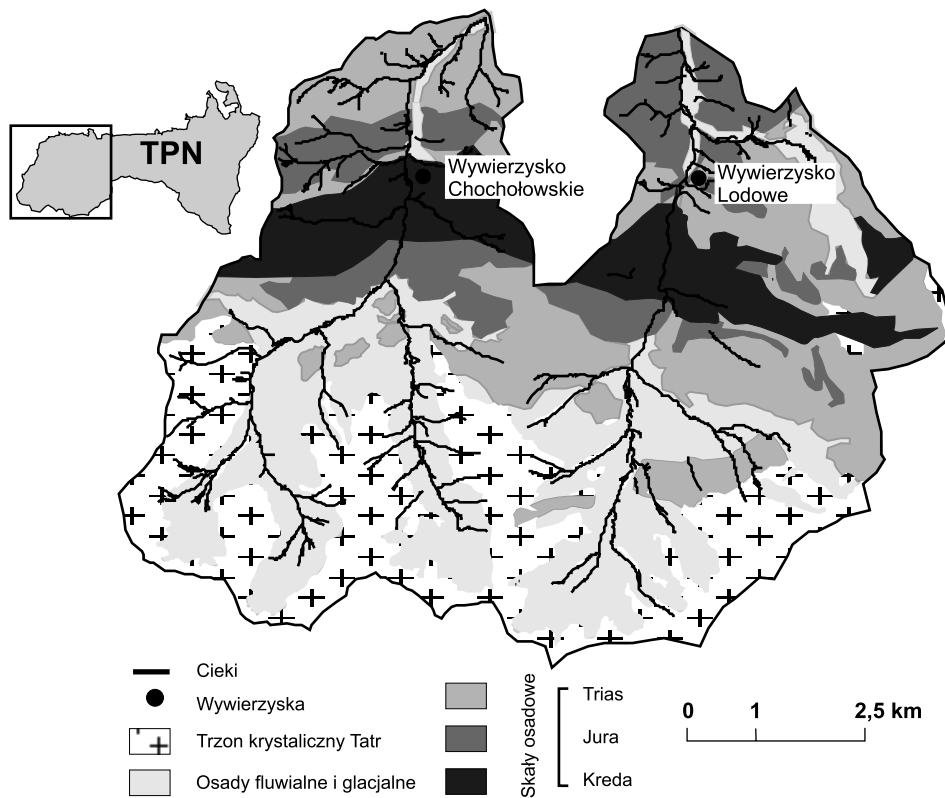
mornicki 1958, 1960, 1996, Małecka 1997, Barczyk 1998). Poznanie funkcjonowania i sezonowej zmienności chemizmu wody wywierzysk ma szczególne znaczenie ze względu na ich dużą rolę w zasilaniu i kształtowaniu składu chemicznego wód potoków tatrzańskich. Celem opracowania jest określenie sezonowych zmian chemizmu wód wywierzysk Chochołowskiego i Lodowego.

### Obszar badań i metody

Wywierzysko Chochołowskie leży w Dolinie Chochołowskiej na wysokości około 988 m n.p.m. Wywierzysko Lodowe położone jest w Dolinie Kościeliskiej na wysokości 974 m n.p.m. (Ryc. 1). Oba wywierzyska są źródłami krasowymi o bardzo dużej wydajności. Średnia wydajność Wywierzyska Chochołowskiego wynosi około  $400 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , natomiast Lodowego –  $700 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Wywierzysko Chochołowskie zasilane jest wodami przepływającymi system szczelin powstałych w strefie uskokowej z jaskiń Szczelina Chochołowska i Jaskinia Rybia, z masywu Kominiańskiego Wierchu oraz częściowo z Potoku Chochołowskiego (Barczyk 2004, 2008, Rogalski 1984). Wywierzysko Lodowe odwadnia Czerwone Wierchy. Wykazano, że jest ono połączone z jaskiniami Śnieżną, Czarną i Miętusią (Dąbrowski, Rudnicki 1967).

Pomiary wykonywano od stycznia 2008 r. do października 2009 r. Cechy fizyko-chemiczne (odczyn – pH, przewodność właściwa – EC i temperatura) wody mierzono w terenie miernikiem WTW Multi350i. Pomiar przewodności odniesiono do temperatury  $25^\circ\text{C}$ . Mierzono także stan wody. W czasie badań pobrano 66 prób. Skład chemiczny wody oznaczono metodą chromatografii jonowej (DIONEX ICS 2000) w Laboratorium Hydrochemicznym Instytutu Geografii i Gospodarki Przestrzennej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. System chromatograficzny pozwala na jednoczesne oznaczenie 14 jonów występujących w wodzie, w tym: jonów głównych ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ), związków biogennych ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) i mikroelementów ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ). Mineralizację obliczono, jako sumę jonów.

Do określenia istotności sezonowych różnic wartości cech fizyko-chemicznych wód wywierzysk i stężeń



**Ryc. 1.** Położenie badanych wywierzysk na tle budowy geologicznej (Bac-Moszaszwili i in. 1979)

**Fig. 1.** Geological location of karst springs (Bac-Moszaszwili et al. 1979)

jonów wykorzystano analizę wariancji (ANOVA) i test post-hoc Scheffe dla  $p = 0,95$ . Testowanie przeprowadzono w odniesieniu do pór roku (wiosna – III, IV, V; lato – VI, VII, VIII; jesień – IX, X, XI; zima – I, II, XII). Zmienne były normalizowane i standaryzowane. Obliczenia i prezentację graficzną wykonano przy użyciu STATISTICA 9.0.

## Wyniki

W okresie badań woda wywierzysk charakteryzowała się stabilnością termiczną. Średnia temperatura wody Wywierzyska Lodowego wynosiła  $4,2^{\circ}\text{C}$ , natomiast Wywierzyska Chochołowskiego –  $5,0^{\circ}\text{C}$ . Odczyn wody był słabo zasadowy (Tab. 1). Wody Wywierzyska Lodowego cechowały się wyższą mineralizacją i przewodnością niż wody Wywierzyska Chochołowskiego. W składzie chemicznym wód najwyższe stężenie miały wśród kationów  $\text{Ca}^{2+}$ , a wśród anionów –  $\text{HCO}_3^-$ . Było to szczególnie widoczne w przypadku Wywierzyska Lodowego. Udział  $\text{HCO}_3^-$  w składzie chemicznym wody wynosił około  $46\% \text{ mval}\cdot\text{dm}^{-3}$ , a  $\text{Ca}^{2+}$  –  $40\% \text{ mval}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Stężenia związków biogennych w wodach wywierzysk były niewielkie. Przeważnie występowały  $\text{NO}_3^-$ , rzadziej –  $\text{NH}_4^+$ . Nie stwierdzono obecności  $\text{NO}_2^-$  i  $\text{PO}_4^{3-}$ . Według klasyfikacji Szczukariewa-Prikłońskiego (Macioszczyk 1987), wody Wywierzyska Lodowego są najczęściej dwujonowe ( $\text{Ca-HCO}_3$ ), a Chochołowskiego – trzyjonowe ( $\text{Ca-Mg-HCO}_3$ ).

Odczyn wody wywierzysk charakteryzował się niewielką zmiennością w ciągu roku. Współczynnik zmien-

ności pH wynosił  $1,0\%$  Wywierzysku Lodowym i  $1,4\%$  Wywierzysku Chochołowskim (Tab. 1). W rocznym przebiegu odczynu zaznaczały się wysokie wartości w miesiącach zimowych, z maksimum w grudniu i niskie – przypadające na miesiące wiosenne i letnie, z minimum w kwietniu (Ryc. 2). Nieco większa roczna zmienność, występowała w przypadku mineralizacji i przewodności wody. Wśród kationów najmniejszą zmiennością charakteryzował się  $\text{Ca}^{2+}$ , natomiast wśród anionów w Wywierzysku Lodowym  $\text{HCO}_3^-$ , a w Wywierzysku Chochołowskim  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$  (Tab. 1).

Wywierzyska cechowały się odmiennymi rocznymi przebiegami wartości przewodności i mineralizacji wody. Wywierzysko Lodowe miało wysokie wartości w okresie jesienno-zimowym z maksimum w grudniu oraz niskie wartości w okresie wiosenno-letnim z minimum w czerwcu. Przewodność i mineralizacja wód Wywierzyska Chochołowskiego charakteryzowała się występowaniem maksimum w kwietniu i minimum w czerwcu a także wysoką ich wartością w lipcu i niskimi – w miesiącach jesienno-zimowych (Ryc. 2). Także przebieg roczny stężenia jonów był różny. W Wywierzysku Lodowym wysokie stężenie większości jonów było jesienią lub zimą, a niskie – wiosną lub latem. Wyjątek stanowiły  $\text{K}^+$  (wysokie wartości – lato i zima, niskie – wiosna) i  $\text{NO}_3^-$  (maksimum – wiosna, minimum – lato) (Ryc. 3). Stężenia jonów w wodach Wywierzyska Chochołowskiego cechowały się większym zróżnicowaniem przebiegu w ciągu roku. Można wyróżnić cztery grupy jonów, któ-

**Tabela 1.** Wartości parametrów fizyko-chemicznych wody wywierzysk Chochołowskiego i Lodowego  
**Table 1.** Values of physical and chemical parameters of water in Chochołowskie and Lodowe karst springs

Parametr	Jednostki	Wywierzysko Chochołowskie				Wywierzysko Lodowe			
		Średnia	Minimum	Maksimum	Wsp. Zmienn. (Cv)	Średnia	Minimum	Maksimum	Wsp. Zmienn. (Cv)
Temperatura	°C	5,0	4,0	6,3	13,0	4,6	4,2	5,8	6,4
Odczyn	pH	8,0	7,8	8,3	1,4	8,1	8,0	8,3	1,0
Przewodność	$\mu\text{Scm}^{-1}$	179,0	150,7	229,0	11,5	195,5	167,9	215,0	6,7
Mineralizacja	mg dm <sup>-3</sup>	155,0	108,0	210,5	15,4	178,4	148,1	205,2	8,7
Ca <sup>2+</sup>		26,34	20,11	34,61	13,0	37,41	32,50	44,27	7,5
Mg <sup>2+</sup>		8,35	5,24	12,60	23,7	4,78	0,85	7,41	33,2
Na <sup>+</sup>		0,78	0,47	1,19	20,2	0,48	0,22	1,12	39,5
K <sup>+</sup>		0,47	0,22	0,97	40,2	0,47	0,17	1,82	84,5
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		0,03	0,00	0,06	52,0	0,05	0,01	0,15	80,9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		101,31	65,07	149,34	19,4	127,24	101,79	152,71	9,3
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		15,10	10,39	19,81	15,9	5,65	2,56	8,92	34,1
Cl <sup>-</sup>		0,46	0,31	0,96	29,5	0,42	0,22	0,94	44,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		2,11	1,46	3,08	16,8	1,89	1,03	2,77	22,1

re mają wysokie lub niskie stężenie w różnych porach roku:

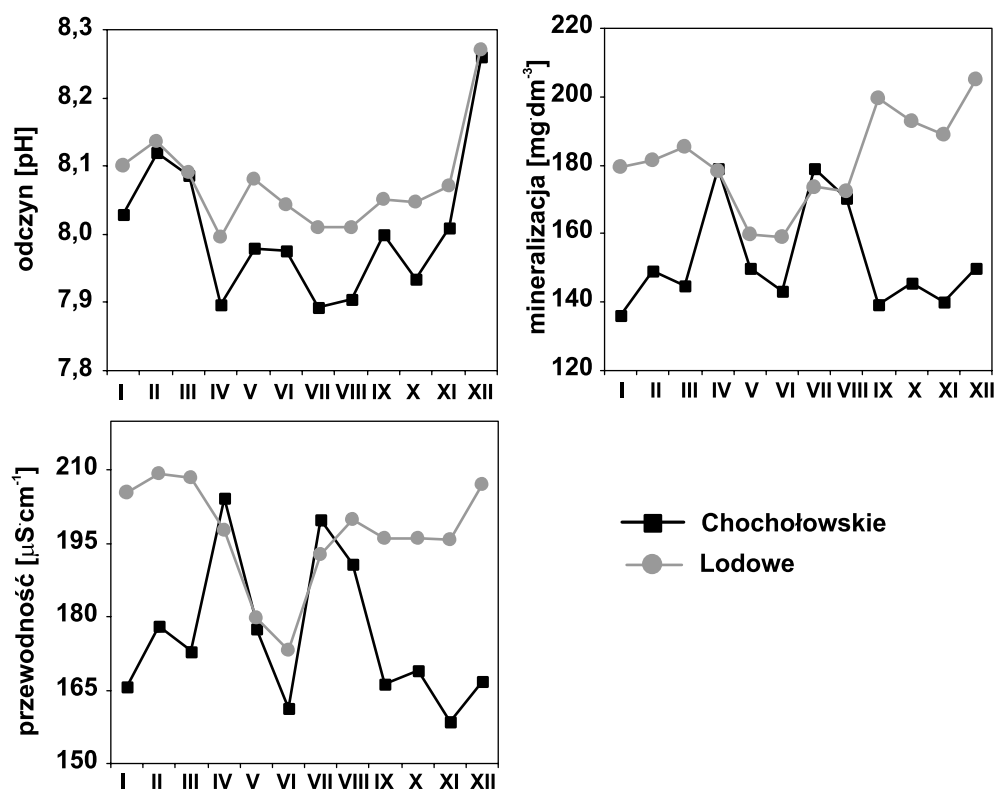
– Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> – wysokie – wiosną i latem, a niskie – jesienią i zimą,

– Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> – wysokie jesienią i zimą, a niskie – wiosną i latem,

– NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> – wysokie jesienią, a niskie – zimą,

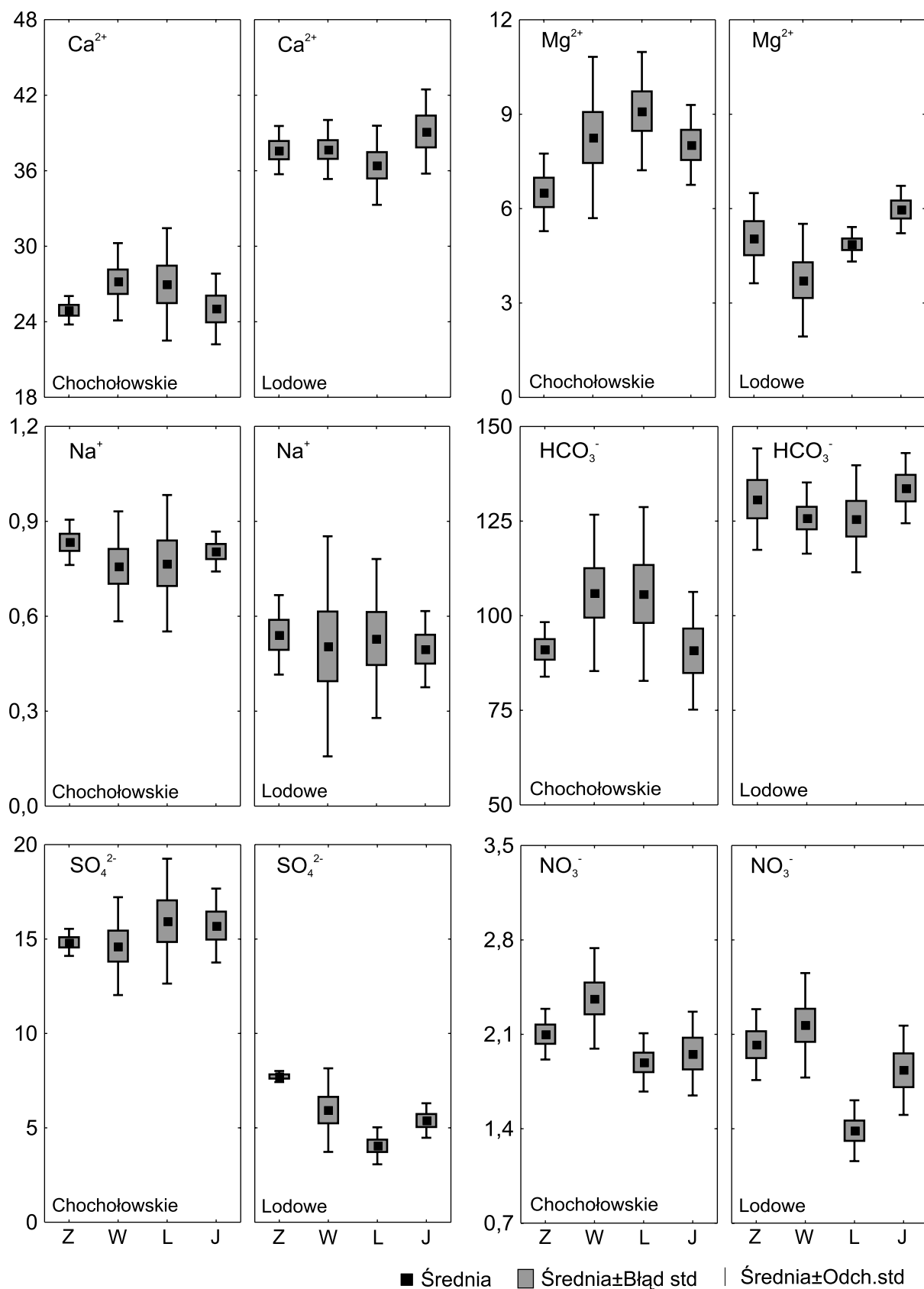
– NO<sub>3</sub><sup>-</sup> – wysokie – wiosną a niskie – latem.

Wywierzysko Chochołowskie cechowało się większą zmiennością jonów Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> i HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> w ciągu roku niż Wywierzysko Lodowe. W przypadku K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> i związków biogeny (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) było odwrotnie (Tab. 1).



**Ryc. 2.** Zmiany parametrów fizyko-chemicznych wody wywierzysk Chochołowskiego i Lodowego w ciągu roku

**Fig. 2.** Changes in physical and chemical parameters of water in Chochołowskie and Lodowe karst springs during the year



**Ryc. 3.** Sezonowe zmiany stężenia jonów [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ] w wodach wywierzysk Chochołowskiego i Lodowego; Z – zima, W – wiosna, L – lato, J – jesień

**Fig. 3.** Seasonal changes in ion concentrations [ $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ] in Chochołowski and Lodowe karst springs; Z – winter, W – spring, L – summer, J – fall

Za pomocą analizy wariancji sprawdzono istotność sezonowych różnic parametrów fizyko-chemicznych wody. Odczyn, przewodność i mineralizacja wody oraz stężenie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{Cl}^-$  istotnie różniły się pomiędzy miesiącami jesienno-zimowymi a letnimi, natomiast stężenie jonów  $\text{NO}_3^-$  cechowało się istotnymi różnicami pomiędzy latem a wiosną.

W przypadku Wywierzyska Lodowego stwierdzono istotne sezonowe różnice stężenia większości jonów. Sezonowe zmiany stężeń nie były istotne w przypadku  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{Cl}^-$ , natomiast Wywierzysko Chochołowskie charakteryzowało się istotnymi sezonowymi zmianami tylko odczynu wody oraz  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  i  $\text{NO}_3^-$ .

Wynikiem zmian udziału jonów głównych ( $\% \text{mval} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) w strukturze składu chemicznego wód wywierzysk Lodowego i Chochołowskiego w ciągu roku jest zmiana klasy hydrochemicznej wody. W Wywierzysku Lodowym, dziewięć razy nastąpiła zmiana klasy z dwujonowej ( $\text{Ca-HCO}_3$ ) na trzyjonową ( $\text{Ca-Mg-HCO}_3$ ). Dwujonowa klasa występowała najczęściej (73%), a trzyjonowa – z częstością 27%. Wzrost udziału  $\text{Mg}^{2+}$ , a tym samym zmiana klasy wody, występowały jesienią i zimą. Czterokrotnie (12% prób) stwierdzono zmianę klasy hydrochemicznej wody Wywierzyska Chochołowskiego z trzyjonowej ( $\text{Ca-Mg-HCO}_3$ ) na czterojonową ( $\text{Ca-Mg-HCO}_3\text{-SO}_4$ ) (Ryc. 4).

### Podsumowanie

Wywierzyska Lodowe i Chochołowskie cechują się zmianami składu chemicznego i cech fizyko-chemicznych wody w ciągu roku. Przebieg wartości przewodności, mineralizacji i stężenia  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  w ciągu roku znacząco różnił się pomiędzy wywierzyskami. Prawdopodobnie było to związane ze sposobem zasilania. Wywierzysko Lodowe zasilane jest wodami podziemnymi, natomiast Wywierzysko Chochołowskie jest dodatkowo zasilane w około 20% wodami powierzchniowymi Potoku Chochołowskiego (Barczyk i in. 2002,

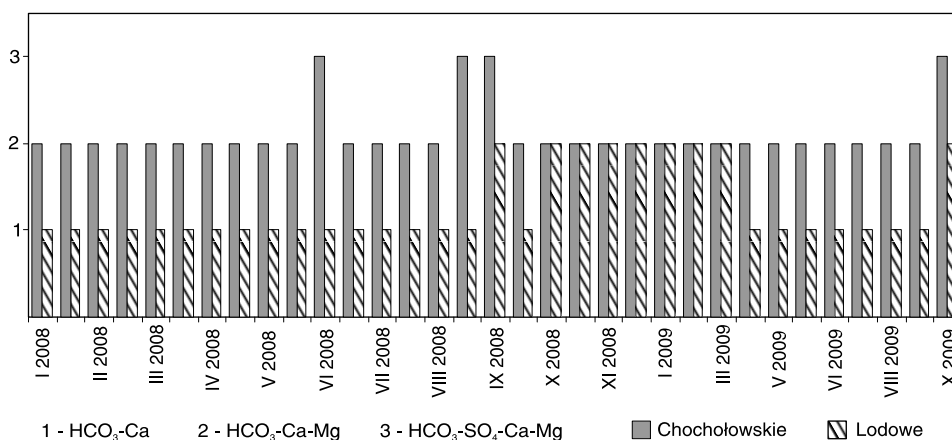
Barczyk 2008). Sezonowe różnice stężenia większości jonów są istotne w przypadku Wywierzyska Lodowego, natomiast chemizm wód Wywierzyska Chochołowskiego nie wykazuje istotnych sezonowych zmian, z wyjątkiem jonów:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Najmniejszą zmienność stężeń (Cv) w ciągu roku miały, w Wywierzysku Lodowym  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$ , a w Wywierzysku Chochołowskim –  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  i  $\text{NO}_3^-$ . Natomiast największą zmiennością w obu wywierzyskach cechowały się  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  i  $\text{Cl}^-$  (Tab. 1). Sezonowa zmienność stężenia  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ , mimo że mniejsza, miały duży wpływ na charakterystykę hydrochemiczną wód wywierzysk. Zmiany stężenia  $\text{Mg}^{2+}$  częściej wpływały na zmianę klasy hydrochemicznej wody Wywierzyska Lodowego, niż zmiany  $\text{SO}_4^{2-}$  – na klasę wody Wywierzyska Chochołowskiego.

Praca zrealizowana częściowo w ramach projektu MNiSW N 305 081 32/2824

### Seasonal changes in karst spring chemistry in the Tatra Mountains: Chochołowskie and Lodowe karst springs

The purpose of the paper is to describe seasonal changes in water chemistry in Chochołowskie karst spring in Chochołowska Valley and Lodowe karst spring in Kościeliska Valley. The research was performed from January 2008 to October 2009. Field data was obtained on conductivity, pH, temperature, and water levels. Water samples were also collected for chemical analysis. The concentration of the following ions was determined:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Br}^-$  and  $\text{F}^-$ .

The dominant cation was  $\text{Ca}^{2+}$  and the dominant anion was  $\text{HCO}_3^-$ . The concentrations of the two ions did not change very much during the course of the year. Larger changes in concentration were detected for  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{Cl}^-$ . The waters of Chochołowskie karst spring were characterized by smaller fluctuations in most



Ryc. 4. Zmiany klasy hydrochemicznej wywierzysk Chochołowskiego i Lodowego

Fig. 4. Changes in the hydrochemical class in Chochołowskie and Lodowe karst springs

ion concentrations than the waters of Lodowe karst spring. The two exceptions were  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$ .

Variance analysis was used to check the significance of seasonal differences in the parameters investigated. In the case of Lodowe karst spring, the concentrations of most ions were shown to vary significantly. In Chochołowskie karst spring, however, statistically significant differences in ion concentration were only identified with respect to  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{NO}_3^-$ . Changes in the chemical composition of spring water over the course of a year result in a change in the hydrochemical class of water.

### 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. Geologiczne, Warszawa.
- Barczyk G., 1998. Denudacja chemiczna krasu węglanowego w świetle badań stacjonarnych zlewni potoków Chochołowskiego i Kościeliskiego (Tatry Zachodnie), *Kras i Speleologia*, 9, 223–233.
- Barczyk G., 2002. Dependence of the karstic waters in the Tatra Mts. on changing atmospheric conditions, *Acta Geologica Polonica*, 52, 117–127.
- Barczyk G., 2004. Recent results of dye tracer tests of the Chochołowskie Vauclose spring karst system (Western Tatra Mts.), *Acta Geologica Polonica*, 54, 169–177.
- Barczyk G., 2008. Tatrzańskie wywierzyiska: krasowe systemy wywierzyiskowe Tatr Polskich. Zakopane, Wyd. TPN.
- Barczyk G., Humnicki W., Żurawska G., 2002. Limnometryczna sieć obserwacyjna wywierzyisk tatrzańskich. [w:] Borowiec W., Kotarba A., Kownacki A., Krzan Z., Mirek Z. (red.), *Przemiany środowiska przyrodniczego Tatr*, Kraków – Zakopane, Wyd. Instytut Botaniki PAN.
- Dąbrowski T., Rudnicki J., 1967. Wyniki badań przepływów krasowych w masywie Czerwonych Wierchów, *Speleologia*, III(1), 31–35.
- Macioszczyk A., 1978. *Hydrogeochemia*. Warszawa, Wyd. Geologiczne.
- Małecka D., 1997. Źródła masywu tatrzańskiego, *Acta Universitatis Lodzianis, Folia Geographica Physica*, 2, 2–25.
- Oleksynowa K., Komorniki T., 1958. Materiały do znajomości wód w Tatrach, cz. IV. Dolina Kościeliska, *Zeszyty Naukowe WSR w Krakowie, Rolnictwo*, 5, 13–44.
- Oleksynowa K., Komorniki T., 1960. Materiały do znajomości wód w Tatrach, cz. IV. Dolina Kościeliska, *Zeszyty Naukowe WSR w Krakowie, Rolnictwo*, 7, 117–148.
- Oleksynowa K., Komornicki T., 1996. *Chemizm wód*. [w:] Mirek Z., Głowaciński Z., Klimek K., Piękoś-Mirkowa H. (red.), *Przyroda Tatrzańskiego Parku Narodowego*, Zakopane – Kraków, Wyd. TPN.
- Rogalski R., 1984. Badania znacznikowe przepływów podziemnych w Dolinie Chochołowskiej w Polskich Tatrach Zachodnich, *Przegląd Geologiczny*, 32, 223–225.