

WYKORZYSTANIE ANALIZY WIĄZKOWEJ DO INTERPRETACJI SKŁADU CHEMICZNEGO WÓD ZE ŹRÓDEŁ NA TERENIE ŚWIĘTOKRZYSKIEGO PARKU NARODOWEGO I GRYŻYŃSKIEGO PARKU KRAJOBRAZOWEGO

THE APPLICATION OF CLUSTER ANALYSIS FOR STUDYING SPRING WATER CHEMISTRY AND QUALITY IN ŚWIĘTOKRZYSKI NATIONAL PARK AND GRYŻYŃSKI LANDSCAPE PARK

ARTUR MICHALIK¹, ANNA SZCZUCIŃSKA²

Abstrakt. W artykule zastosowano analizę wiązkową, jako jedną z metod analizy podobieństw, do interpretacji chemizmu wód źródłanych z obszarów Świętokrzyskiego Parku Narodowego i Gryżyńskiego Parku Krajobrazowego. Zastosowana metoda, pomimo niewielkich różnic w chemizmie wód, pozwoliła na podział badanych wypływów wód podziemnych na kilka grup. Podział ten zdeterminowany był czynnikami, które decydowały o właściwościach fizykochemicznych wód źródłanych. Do najważniejszych należą: budowa geologiczna, warunki hydrogeologiczne oraz działalność antropogeniczna.

Słowa kluczowe: chemometria, analiza wiązkowa, chemizm wód źródłanych, Świętokrzyski Park Narodowy, Gryżyński Park Krajobrazowy, Polska.

Abstract. Cluster analysis was applied for assessment of spring water quality in groundwater outflows located in Świętokrzyski National Park (N=14) and in Gryżyński Landscape Park (N=11). Although, the hydrochemistry of the analyzed spring waters was relatively uniform, the statistical analyses allowed to group them into several clusters. The grouped groundwater outflows share the imprints of local controlling factors. The most important of them are rock types in the aquifer, pattern and rate of groundwater flow and human impact.

Key words: chemometrics, cluster analysis, springs water chemistry, Świętokrzyski National Park, Gryżyński Landscape Park, Poland.

WSTĘP

Metody statystyczne są powszechnie stosowanym narzędziem w naukach przyrodniczych, wykorzystywanym do interpretacji procesów zachodzących w środowisku przyrodniczym (m.in. Burn, 1989; Guttman, 1993; Heejun, Kang-Kun, 1999). Stosowanie metod statystycznych może ułatwić analizę danych, wskazując na podobieństwa i różnice pomię-

dzy badanymi elementami (Wałęga i in., 2009; Güler i in., 2002). Oceniając właściwości fizykochemiczne wód, często stosuje się analizę podobieństw (m.in. Farnham i in., 2000; Shrestha, Kazama, 2007).

Celem artykułu jest zastosowanie jednej z metod analizy podobieństw przy interpretacji chemizmu wód źródłanych.

¹ Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy Jana Kochanowskiego, Instytut Chemii, ul. Świętokrzyska 15G, 25-406 Kielce;
e-mail: Artur.Michalik@ujk.edu.pl

² Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Instytut Geografii Fizycznej i Kształtowania Środowiska Przyrodniczego, ul. Dziegielowa 27, 61-680 Poznań;
e-mail: szana@amu.edu.pl

Niewielkie różnice właściwości fizykochemicznych badanych wód utrudniają bezpośrednią analizę, przesłaniając wzajemne zależności i podobieństwa pomiędzy badanymi obiektami. Może to prowadzić do błędnej interpretacji uzyska-

nych wyników. Analiza wiązkowa dokonuje porównania badanych obiektów opartego na zbiorze danych (komplet wyników), co w poniższym przypadku jest szczególnie poszukiwaną cechą.

OBSZAR BADAŃ

Badania prowadzone były na terenach Świętokrzyskiego Parku Narodowego (ŚPN) oraz Gryżyńskiego Parku Krajobrazowego (GPK) (fig. 1). Świętokrzyski PN położony jest w pasie wyżyn – na Wyżynie Kieleckiej, natomiast Gryżyński PK znajduje się na Wysoczyźnie Lubuskiej na obszarze Niżu Polskiego. Pomimo panującego w literaturze poglądu, że obszary te należą do ubogich w obiekty krenologiczne (Dynowska, 1986), w trakcie kartowania terenowego zarejestrowano na terenie ŚPK ponad 70 (Michalik, 2008), a na terenie GPK ponad 350 (Szczucińska, 2009) wypływów wód podziemnych. Wypływy te na obu obszarach zlokalizowane są przeważnie pod zboczami i zasilane z utworów porowych w piaskach i żwirach (GPK) oraz z utworów porowych w pokrywie zwietrzelinowej, a także lokalnie z uskoków (szczelinami) (ŚPN). Zlewnie powierzchniowe wypływów wód podziemnych obu obszarów pokrywają głównie lasy oraz w niewielkim stopniu zabudowa wiejska, a w GPK dodatkowo pola uprawne.

Geomorfologicznie ŚPN obejmuje środkową część Gór Świętokrzyskich z najwyższym wypiętronym pasmem Łyso-

gór, którego najwyższy szczyt Łysica ma 612m n.p.m. Pasma Łysogór jest zbudowane ze środkowo- i górnokambryjskich kwarcytów, piaskowców i mułowców kwarcytowych. Północną granicę parku stanowi wschodnia część Pasma Klonowskiego oraz zachodnia część Pasma Pokrzywiańskiego. Wymienione pasma rozdzielają doliny Wilkowska i Dębnińska. Położone na północy góry: Bukowa, Psarska, Miejska i Chełmowa są zbudowane z dolnodewońskich piaskowców i mułowców kwarcytowych z wkładkami łupków ilastych i tufów. Lokalnie (Skarpa Zapusty) odsłaniają się dolomity dewonu środkowego (Czarnocki, 1956; Cieśliński, Kowalkowski, 2000). Obszar GPK obejmuje swym zasięgiem polodowcową rynną, którą płynie rzeka Gryżynka. Rynna ta jest wcięta w powierzchnię sandru na głębokość do 30 m (Żynda, 1967) i nacina zwierciadło wód podziemnych, z czym związane są występujące tam naturalne wypływy wód podziemnych.

Zasilanie wód podziemnych w ŚPN następuje przez obfite opady w szczytowych partiach pasm. Wody opadowe spływają po skalnym podłożu i wnikają w głębsze partie po-

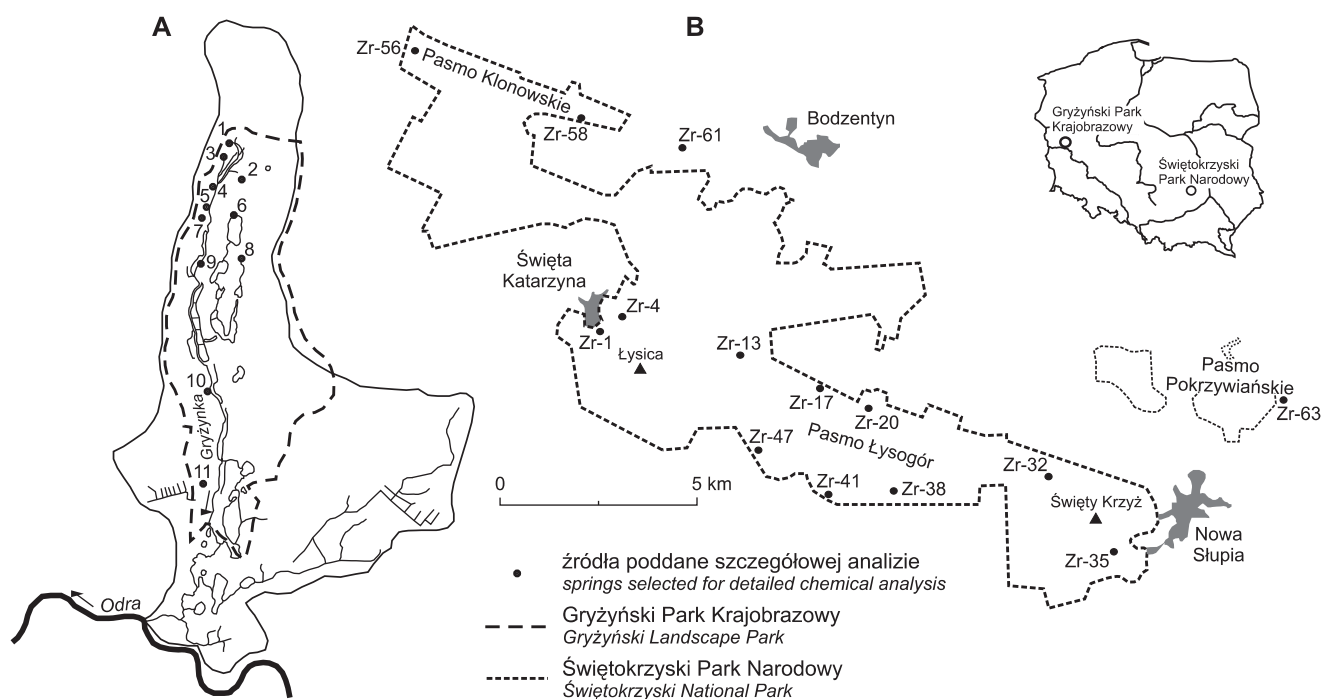


Fig. 1. Badane wypływy wód podziemnych na terenie Gryżyńskiego Parku Krajobrazowego (A) i Świętokrzyskiego Parku Narodowego (B)

Investigated groundwater outflows in Gryżyński Landscape Park (A) and Świętokrzyski National Park (B)

kryw stokowych i przez system spekań do górotworu. Retenjonowana w zwietrzelinie i strefach uskokowych woda wypływa w niższych partiach wyniesień w postaci źródeł, wycieków i wysięków (Cieśliński, Kowalkowski, 2000). Szczególną rolę infiltracyjną odgrywają odkryte obszary z rumoszem skalnym, w górnych partiach Łysicy i Św. Krzyża nazywane gołoborzami. Brak pokrywy glebowej i roślinnej poprzez eliminację zjawisk intercepcji i transpiracji pozwala na bardzo efektywną infiltrację wód opadowych i gromadzenie ich w niższych partiach stoków, gdzie pokrywy zwietrzelinowe są izolowane przez gleby porośnięte lasami (Cieśliński, Kowalkowski, 2000).

Źródła w Paśmie Łysogórskim charakteryzują się stosunkowo niskim pH (średnia geometryczna z trzech lat wynosi 5,69), bardzo niską przewodnością elektrolityczną właściwą (średnio $73 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) oraz względnie stałym potencjałem redoks (średnio 302 mV). W porównaniu z Pasmem Łysogórskim, wody ze źródeł z Bukowej Góry, Psarskiej i Chełmowej Góry wyróżniają się nieco podwyższonymi wartościami pH (średnio 6,07) i trzykrotnie wyższą przewodnością elektrolityczną właściwą (średnio $224 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Dla wód ze źródeł Pasma Łysogórskiego, dominującymi typami wód, według klasyfikacji Altowskiego-Szwieca, są:

$\text{SO}_4\text{-Ca-Cl-Mg}$ i $\text{SO}_4\text{-Ca-Mg-Cl}$. Tylko w dwóch źródłach z tego obszaru zaobserwowano wyższe stężenie wodorowęglanów, ale i w tych przypadkach jon siarczanowy (VI) dominuje nad wodorowęglanowym. W źródłach Pasma Kłownowskiego i Pokrzywiańskiego dominują jony wodorowęglanowy i wapniowy.

Podstawowe znaczenie w krążeniu wód na obszarze GPK mają osady zlodowaceń plejstoceńskich. Wykazują duże zróżnicowanie miąższości w rejonie badań – od 30 m w części południowej do 150 m w części zachodniej. Zbudowane są one z naprzemianległych piasków, żwirów, glin lodowcowych oraz mułków i ilów zastoiskowych. Złożoność budowy i rozmieszczenia utworów wodonośnych powoduje, że piętro czwartorzędowe posiada skomplikowaną strukturę utworów wodonośnych (Krygowski, 1973; Choiński, 1981).

Wody podziemne w regionie GPK są wodami zwykłymi o średniej temperaturze około 9°C i należą do średnio twardych. Reprezentują przeważnie typ hydrochemiczny $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$. Naturalny skład chemiczny tych wód jest lokalnie zmieniony przez działalność antropogeniczną, jednak nie stwierdzono zanieczyszczeń o zasięgu regionalnym (Szcucińska, 2009).

METODYKA BADAŃ

Do szczegółowych analiz chemicznych wytypowano 14 źródeł położonych na terenie ŚPN oraz 11 źródeł znajdujących się na obszarze GPK. Próbkę wód źródłanych z ŚPN były pobierane w okresie susz hydrologicznych w lipcu 2004 i 2006 roku. Wody źródlane z GPK pobierano w każdym sezonie (zimowym, wiosennym, letnim i jesiennym) w ciągu dwóch lat hydrologicznych: 2006 i 2007. Bezpośrednio w terenie mierzono temperaturę, odczyn oraz przewodność elektrolityczną właściwą wody, korzystając z przenośnych aparatów firmy Elmetron (pH-metry: CP-401 i CP-104; konduktometry: CC-401 i CC-101). Próbkę wody pobierane były zgodnie z zaleceniami przygotowanymi dla Geochemicznej Mapy Europy (Tarvainen, Salminen, 1998).

Analizy fizycznochemiczne próbek z ŚPN zostały wykonane w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie. Stężenia anionów NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , Cl^- , Br^- oznaczono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Z kolei zasadowość ogólną oraz zawartość NH_4^+ oznaczono metodą spektrofotometryczną. Dodatkowo wykonano oznaczenie 23 pierwiastków (Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Si, Sr, Ti, V, Zn) przy użyciu metody ICP-OES.

Analizy fizycznochemiczne próbek z GPK zostały wykonane w laboratorium Zakładu Analizy Wody i Gruntów Instytutu Chemii UAM w Poznaniu. Oznaczenia stężeń jonów: Fe, Mn, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni i Cr, wykonano, stosując metodę atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Stężenia jonów: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} oraz

PO_4^{2-} określono metodą chromatografii jonowej. Zasadowość ogólną i zawartość jonów HCO_3^- określono metodą potencjometryczną. Twardość ogólną oznaczono metodą wersenianową natomiast suchą pozostałość metodą wagową. Oznaczenie barwy wykonano na podstawie platynowo-kobaltowej skali wzorców.

Analiza podobieństw to metoda statystyczna mająca na celu odnalezienie wewnętrznej struktury w wielowymiarowym zbiorze danych. Głównym celem tej techniki jest podział obiektów na grupy charakteryzujące się bardzo dużym wewnętrznym podobieństwem, a jednocześnie bardzo niskim podobieństwem do obiektów zebranych w innych grupach. Jedną z technik graficznej prezentacji wyników analizy odległości obiektów w wielowymiarowej przestrzeni zmiennych objaśniających jest zastosowana przez autorów analiza wiązkowa (*Cluster Analysis*). Przed przystąpieniem do analizy, surowe dane poddano normalizacji, wykorzystując operację pierwiastkowania, a następnie standaryzacji. Dla tak przygotowanych zbiorów danych obliczono macierze odległości euklidesowych. Otrzymane macierze zostały wykorzystane w analizie wiązkowej, a odpowiednie diagramy wykonano z zastosowaniem metody Warda. Metoda ta wykorzystuje analizę wariancji do oszacowania odległości między skupieniami, dążąc do minimalizacji sumy kwadratów odchyleń dowolnych dwóch skupień, które mogą zostać uformowane na każdym etapie obliczeń. Obliczenia przeprowadzono z wykorzystaniem programu STATISTICA® (Otto, 1998; Wunderlin i in., 2001; McKenna, 2003; Mazerski, 2009).

WYNIKI

Przeprowadzona analiza wiązkowa, dla właściwości fizykochemicznych wód ze źródeł ŚPN (tab. 1), pozwoliła podzielić te źródła na trzy podstawowe grupy (fig. 2).

Klaster 1 zawiera siedem źródeł, z których trzy to najwydajniejsze źródła w ŚPN: „Złoty Stok” (Zr-13), „Źródło Świętego Franciszka” (Zr-1) i „Dębno” (Zr-20). Większość źródeł zgrupowanych w tym klastrze, z wyjątkiem Zr-35, umiejscowionego w zachodniej części masywu Św. Krzyża, jest położona po północnej stronie Pasma Łysogór i Masywu Łysicy.

Klaster 2 grupuje cztery źródła usytuowane w różnych miejscach parku. Źródło Zr-32 jest położone poniżej gołoborza Kobendzy na Św. Krzyżu. Wypływ Zr-38 to źródło rzeki Belnianki. Źródła Zr-47 i Zr-58 są wykorzystywane gospodarczo, jako źródła wody pitnej dla okolicznej ludności i zostały ocembrowane.

Klaster 3 obejmuje trzy źródła położone poza Pasmem Łysogórskim. Źródło Zr-63 położone w rejonie Pasma Po-

krzywiańskiego, niedaleko Pokrzywianki Górnej, z kolei źródło Zr-61 jest umiejscowione w pobliżu miejscowości Psary Stara Wieś. Trzecie źródło Zr-56 jest położone w pobliżu Bukowej Góry.

Rezultatem wykonanej analizy wiązkowej dla wyników badań fizykochemicznych wód źródłanych z GPK (tab. 2) był podział badanych źródeł na dwie grupy (fig. 3). Pierwszy klaster wydziela grupę pięciu źródeł, których otoczenie wypływu porośnięte jest obszarem leśnym. Źródło 11 wykazuje słabszy związek z pozostałymi. W sąsiedztwie tego wypływu znajduje się nielegalne składowisko odpadów.

Drugi klaster obejmuje grupę sześciu źródeł, w zlewni których znajdują się obok obszarów leśnych, zabudowa wiejska i/lub pola uprawne. Klaster ten obejmuje również źródła o największej wydajności. Źródło 3 wykazuje słabsze powiązanie z pozostałymi źródłami tego klastra, a w miejscu wypływu wody na powierzchnię terenu nie obserwuje się obecności osadów wodorotlenku żelaza.

Tabela 1

Uśrednione wyniki szczegółowych analiz fizykochemicznych wód ze źródeł w Świętokrzyskim Parku Narodowym z lat 2004 i 2006

Average of water quality parameters for Świętokrzyski NP springs on 2004 and 2006

Źródło	pH	EC	T	Zas. og.	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Ca	Fe	K	Mg	Na	SiO ₂	Al	Ba	Cu	Li	Mn	Ni	Sr	Zn
		[μS/cm]	[°C]	CaCO ₃ ⁻ [mg/dm ³]	[mg/dm ³]										[μg/dm ³]							
Zr-1	5,49	51	11,8	3,5	5,4	<0,05	13,9	3,4	6,4	0,01	0,7	1,8	2,1	8,6	8,8	12,9	11,39	2,01	4,0	5,3	16,4	55,5
Zr-4	6,01	88	12,5	<0,1	10,8	<0,05	11,9	5,6	8,6	0,01	0,7	2,4	3,0	8,5	10,0	18,0	7,00	4,00	5,0	<0,05	47,0	94,0
Zr-13	5,63	72	11,5	13,9	12,3	0,050	8,0	4,2	7,9	<0,01	1,0	3,5	2,7	10,3	6,7	13,6	4,09	5,81	0,9	2,2	36,8	85,0
Zr-17	5,95	78	14,0	3,5	7,5	<0,05	7,2	2,5	6,7	<0,01	0,7	3,4	1,9	9,8	10,0	5,0	5,00	4,00	1,0	<0,05	11,0	160,0
Zr-20	5,46	61	12,5	6,9	5,7	0,075	8,7	3,1	5,5	0,03	0,9	2,1	2,0	9,0	24,4	15,0	2,26	2,06	5,1	2,5	10,8	137,0
Zr-32	5,17	68	11,3	<0,1	11,8	0,100	9,7	5,8	6,5	0,02	0,8	1,6	2,1	8,1	125,8	38,4	1,33	0,74	27,9	3,6	30,7	85,0
Zr-35	5,70	71	11,0	<0,1	3,2	<0,05	11,8	4,5	6,8	<0,01	0,6	1,3	2,5	11,4	40,0	14,0	<0,05	<0,05	2,0	<0,05	18,0	139,0
Zr-38	5,58	67	12,0	<0,1	14,0	<0,05	1,7	3,2	6,1	<0,01	0,4	1,7	2,1	9,5	280,0	29,0	<0,05	<0,05	115,0	<0,05	24,0	57,0
Zr-41	5,55	56	11,0	5,2	4,1	<0,05	5,9	1,9	6,3	0,01	0,6	2,4	1,9	8,6	7,1	6,5	0,78	2,02	1,0	1,0	14,7	17,5
Zr-47	6,59	107	12,0	<0,1	27,1	<0,05	5,4	3,9	11,0	0,02	1,3	2,8	2,9	14,6	60,0	37,0	3,00	2,00	18,0	7,0	42,0	22,0
Zr-56	6,38	132	13,0	49,0	5,2	<0,05	1,7	2,2	13,1	<0,01	2,4	7,1	1,7	10,4	30,0	11,0	<0,05	6,00	11,0	<0,05	30,0	8,0
Zr-58	5,33	159	11,0	24,0	50,7	<0,05	11,9	6,8	19,2	0,02	1,8	6,3	4,0	14,0	221,5	34,5	2,01	8,75	390,1	38,7	72,2	79,0
Zr-61	6,76	455	11,8	271,5	12,3	0,195	0,0	6,4	75,7	0,80	1,4	21,4	6,5	15,3	5,1	83,7	0,79	5,95	389,7	0,3	135,3	11,0
Zr-63	6,47	589	11,0	407,0	24,0	0,100	9,1	9,1	108,1	0,05	2,7	24,7	9,1	11,9	2,5	77,3	2,49	14,78	1,9	1,4	277,0	16,0

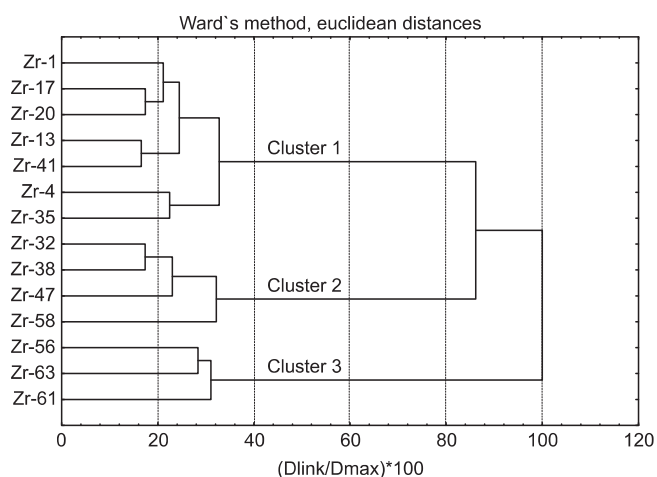


Fig. 2. Analiza wiązkowa dla wód z obszaru Świętokrzyskiego Parku Narodowego

Dendrogram showing clustering of Świętokrzyski NP springs based on chemical analyses (table 1)

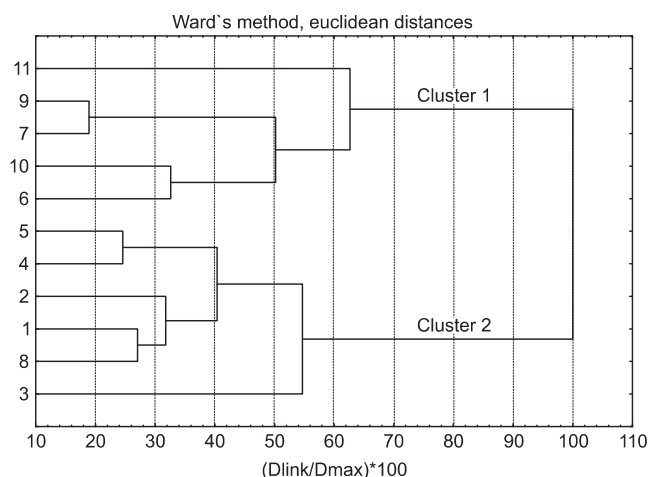


Fig. 3. Analiza wiązkowa dla wód z obszaru Gryżyńskiego Parku Krajobrazowego

Dendrogram showing clustering of Gryżyński LP springs based on chemical analyses (table 2)

Tabela 2

Uśrednione wyniki szczegółowych analiz fizykochemicznych wód ze źródeł GPK z lat 2006 i 2007

Average of water quality parameters for Gryżyński LP springs on 2006 and 2007

Źródło	pH	EC	T	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NHO ₄ ⁺	Zn	Sucha pozostałość	Mineralizacja
		[μS/cm]	[°C]												
1	7,19	422	9,0	75	5,9	6,5	0,7	175	66	13	0,472	0,103	0,009	265	205
2	7,17	474	8,6	87	4,8	7,5	1,1	206	76	13	2,027	0,080	0,008	298	242
3	7,04	524	8,9	88	7,9	11,1	4,3	206	75	16	2,471	0,021	0,008	328	266
4	7,17	371	8,9	66	7,4	6,5	0,7	169	52	12	1,266	0,040	0,008	233	183
5	7,03	485	8,8	75	12,0	7,5	0,7	183	73	19	1,744	0,016	0,025	305	240
6	7,08	427	8,8	68	10,2	7,0	0,8	204	38	13	0,424	0,052	0,009	269	208
7	7,14	348	8,9	68	4,4	6,6	0,7	164	43	13	0,604	0,038	0,006	218	167
8	7,21	392	8,9	68	6,9	7,6	1,2	149	73	14	1,227	0,043	0,015	247	191
9	7,11	340	9,2	77	5,8	6,8	1,1	187	48	12	0,435	0,071	0,009	212	177
10	7,06	263	9,0	60	6,2	5,0	0,9	175	21	11	0,236	0,034	0,011	165	137
11	7,07	487	9,3	86	11,5	7,6	1,5	220	73	15	0,347	0,080	0,439	305	250

DYSKUSJA

Analizy wiązkowe przeprowadzone dla właściwości fizykochemicznych wód źródłanych pochodzących z obszarów ŚPN i GPK wykazały, że podział źródeł na grupy determinują różne czynniki. Na obszarze ŚPN wyodrębniona została grupa trzech źródeł (Klaster 3), które charakteryzowały się odmiennym chemizmem wody od pozostałych, co związane jest z inną budową geologiczną obszarów, na których występują. Źródło Zr-63 jest położone niedaleko lokal-

nej martwicy wapiennej, która ma silny wpływ na chemizm jego wód. Źródło Zr-61 jest umiejscowione w pobliżu intruzji diabazowej położonej w rejonie Psary-Św. Katarzyna. Natomiast w trzecim źródle (Zr-56) położonym blisko szczytu Bukowej Góry, uwidacznia się wpływ odmiennej budowy geologicznej w porównaniu do masywu Łysogór. Podziały wód na klastry różniące się składem chemicznym, kształtowanym przez odmienne warunki geologiczne były rezulta-

tem badań, m.in. Williamsa (1982), Farnhama i in. (2000), Reghunatha i in. (2002), Lambrakisa i in. (2004).

Źródła, których chemizm wód zmieniony został w wyniku działalności antropogenicznej stanowią oddzielną grupę zarówno na obszarze ŚPN, jak i GPK. Położone w ŚPN źródła Zr-47 i Zr-58 wykorzystywane są do zaopatrzenia okolicznej ludności w wodę. Natomiast na obszarze GPK wszystkie źródła zgrupowane w klastrze drugim znajdują się w sąsiedztwie zabudowań i/lub pól uprawnych. Dodatkowo słaby związek wypływu nr 11 z pozostałymi źródłami znajdującymi się w klastrze pierwszym, prawdopodobnie wynika ze zmiany chemizmu jego wód zanieczyszczeniami pochodzącymi z pobliskiego, nielegalnego wysypiska odpadów. Metodę analizy wiążkowej w podobny sposób, przy badaniu zanieczyszczeń w wodach, wykorzystali również m.in. Kowalkowski i in. (2006), Shrestha i Kazama (2007), Kazi i in. (2009), Zhang i in. (2010).

Osobne grupy dla obu obszarów stanowią źródła, których chemizm wód kształtowany jest tylko przez czynniki geogeniczne. Dla ŚPN i GPK są to wypływy skupione w klastrach pierwszych. Wypływy i ich zlewnie znajdują się na obszarach leśnych, a chemizm ich wód kształtowany jest przez czynniki naturalne.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że podobne właściwości fizykochemiczne wód mogą jednak mieć zupełnie inną genezę, a mimo to sprawiać, że źródła, wykazując duże podobieństwo, łączą się w jeden klastrowy. Przykładem są dwa

źródła znajdujące się na obszarze ŚPN, a mianowicie Zr-32 i Zr-38 znajdujące się w klastrze 2. Źródło Zr-32 jest położone poniżej gołoborza Kobendzy na Św. Krzyżu i znajduje się pod silnym wpływem rozproszonej materii organicznej zalegającej w pokrywach zwietrzelinowych. Prawdopodobnie analogiczna sytuacja ma miejsce na południowym stoku w przypadku źródeł Belnianki (Zr-38), jednakże południowe stoki są całkowicie pokryte glebami i nie pozwalają w łatwy sposób określić miąższości pokryw zwietrzelinowych. Podobna sytuacja ma miejsce w przypadku źródła nr 3 położonego na obszarze GPK. Źródło to ma bardzo podobny chemizm do pozostałych wypływów w klastrze drugim, jednak w miejscu wypływu wody na powierzchnię terenu brak jest widocznych w pozostałych wypływach wytrąceń wodorotlenków żelaza. Również charakterystyczny zapach siarkowodoru, który towarzyszy pozostałym wypływowi, nie jest odczuwalny przy tym źródle.

Przy interpretacji analizy wiążkowej uwzględniono także inne parametry charakteryzujące badane wypływy wód podziemnych, m.in. ich wydajność. Okazało się, że źródła o największej wydajności zgrupowane zostały w jednym klastrze. W przypadku ŚPN źródła te to: Dębno” (Zr-20) – $1,01 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, „Złoty Stok” (Zr-13) – $0,97 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ i „Źr. Świętego Franciszka” (Zr-1) – $0,58 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ znajdują się w klastrze pierwszym. Natomiast najwydajniejsze wypływy GPK: 1 – $43 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, 4 – $22 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, 8 – $9,9 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ i 5 – $6,5 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ zgrupowane są w klastrze drugim.

WNIOSKI

Ocena wyników analizy wiążkowej dla dwóch badanych obszarów prowadzi do następujących wniosków. Za główny czynnik determinujący chemizm badanych wód należy uznać budowę geologiczną. Jest to szczególnie widoczne na przykładzie źródeł Zr-61 i Zr-56 położonych na terenie ŚPN, gdzie lokalne obiekty geologiczne silnie wpływają na właściwości fizykochemiczne wód podziemnych. Jednakże nawet na obszarach o jednorodnych warunkach geologicznych analiza wiążkowa pozwoliła wydzielić dodatkowe powiązania i wyodrębnić kilka grup. Szczególnie zauważalne jest podobieństwo źródeł o największej wydajności, choć sam ten parametr nie był uwzględniony w analizie wiążkowej.

Jest to prawdopodobnie związane z odmienną budową systemów hydrogeologicznych zasilających te wypływy, a problem ten zasługuje na dalsze wnikliwe badania. Bardzo cenną informacją jest wyodrębnienie źródeł odzwierciedlających w swym chemizmie czynniki antropogeniczne. Pozwala to na ocenę antropopresji na podstawie całokształtu uzyskanych wyników, a nie tylko przekroczeniu kilku krytycznych parametrów, co szczególnie w początkowym stadium oddziaływania, potrafi być bardzo mylące. W świetle powyższych wniosków stosowanie analizy chemometrycznej można śmiało polecić, licząc, że stanie się ona jedną ze standardowych metod analizy uzyskanych wyników badań.

LITERATURA

- BURN D.H., 1989 — Cluster analysis as applied to regional flood frequency. *J. Water Resour. Plan. Manag.*, **115**: 567–582.
- CHOIŃSKI A., 1981 — Zmienność obiegu wody na wysoczyźnie Lubuskiej w świetle analizy wybranych elementów środowiska i obliczeń bilansowych. Wyd. PTPNoZ, Zielona Góra.
- CIEŚLIŃSKI S., KOWALKOWSKI A., 2000 — Monografia Świętokrzyskiego Parku Narodowego. Wyd. ŚPN, Bodzentyn–Kraków.
- CZARNOCKI J., 1957 — Geologia regionu łysogórskiego. *W: Prace geologiczne* (red. K. Pawłowska, S. Pawłowski). *Pr. Inst. Geol.*, **18**, 2, 3.
- DYNOWSKA I., 1986 — Regionalne zróżnicowanie źródeł w Polsce. *Fol. Geogr. Seria Geogr. Phys.*, **18**: 5–30.
- FARNHAMA I.M., STETZENBACH K.J., SINGH A.K., JOHANNESSEN K.H., 2000 — Deciphering groundwater flow sys-

- tems in Oasis Valley, Nevada, using trace element geochemistry, multivariate statistics, and geographical information system. *Math. Geol.*, **32**: 943–968.
- GUTTMANN B., 1993 — The use of L-moments in the determination of regional precipitation climates. *J. Climate*, **6**: 2309–2325.
- GÜLER C., THYNE G.D., McCRAY J.E., TURNER A.K., 2002 — Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeol. J.*, **10**: 455–475.
- HEEJUN S., KANG-KUN L., 1999 — Characterization of a ground water hydrochemical system through multivariate analysis: clustering into ground water zones. *Ground Water*, **37**: 358–366.
- KAZI T.G., ARAIN M.B., JAMALI M.K., JALBANI N., AFRI-DI H.J., SARFRAZ R.A., BAIG J.A., SHAH A.Q., 2009 — Assessment of water quality of polluted lake using multivariate statistical techniques: A case study. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **72**: 301–309.
- KOWALKOWSKI T., ZBYTNIIEWSKI R., SZPEJNA J., BUSZEWSKA B., 2006 — Application of chemometrics in river water classification. *Water Research*, **40**: 744–752.
- KRYGOWSKI B., 1973 — Z ważniejszych badawczych zagadnień geologiczno-geomorfologicznych Ziemi Lubuskiej. *W: Z problematyki badań geologiczno-geomorfologicznych województwa zielonogórskiego: 5–24*. Lubuskie Towarzystwo Naukowe, 13, Warszawa–Poznań.
- LAMBRAKIS N., ANTONAKOS A., PANAGOPOULOS G., 2004 — The use of multicomponent statistical analysis in hydrogeological environmental research. *Water Research*, **38**: 1862–1872.
- MAZERSKI J., 2009 — Chemometria praktyczna. Wyd. Malamut, Warszawa.
- McKENNA JR. J.E., 2003 — An enhanced cluster analysis program with bootstrap significance testing for ecological community analysis. *Environ. Modell. Software*, **18**, 3.
- MICHALIK A., 2008 — The Use of Chemical and Cluster Analysis for Studying Spring Water Quality in Świętokrzyski National Park. *Polish J. Environ. Stud.*, **17**, 3: 357–362.
- OTTO M., 1998 — Multivariate methods. *W: Analytical Chemistry* (red. R. Kellner i in.). Wiley VCH, Weinheim.
- REGHUNATHA R., SREEDHARA MURTHY T.R., RAGHAVAV B.R., 2002 — The utility of multivariate statistical techniques in hydrogeochemical studies: an example from Karnataka, India. *Water Research*, **36**: 2437–2442.
- SHRESTHA S., KAZAMA F., 2007 — Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan. *Environ. Modell. Software*, **22**: 464–475.
- SZCZUCIŃSKA A., 2009 — Wpływy wód podziemnych w Rynie Gryżyńsko-Grabińskiej. Wyd. Bogucki, Poznań.
- TARVAINEN T., SALMINEN R., 1998 — Foreign Geochemical Mapping Field Manual. Geological Survey of Finland. Guide 47, Espoo.
- WAŁĘGA A., KRZANOWSKI S., CHMIEŁOWSKI K., 2009 — Method of cluster analysis in homogenous catchments identification considering Floyd indexes and selected physiographic characteristic. PAN. Infrastructure and Ecology of Rural Areas, **6**: 67–81.
- WILLIAMS R.E., 1982 — Statistical identification of hydraulic connections between the surface of a mountain and internal mineralized zones. *Ground Water*, **20**: 466–478.
- WUNDERLIN D.A., DIAZ M.P., AME M.V., PESCE S.F., HU-ED A.C., BISTONI M.A., 2001 — Pattern recognition techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality. A case study: Suquia river basin (Cordoba, Argentina). *Water Research*, **35**: 2881.
- ZHANG Z., TAO F., DU J., SHI P., YU D., MENG Y., SUN Y., 2010 — Surface water quality and its control in a river with intensive human impacts—a case study of the Xiangjiang River, China. *J. Environ. Management*, **91**: 2483–2490.
- ŻYŃDA S., 1967 — Geomorfologia przedpola moreny czołowej stadiału poznańskiego na obszarze Wysoczyzny Lubuskiej. PTPN, Wydział matematyczno–przyrodniczy. *Pr. Kom. Geogr.-Geol.*, **8**.

SUMMARY

Multivariate statistical methods are useful tools in environmental sciences and are commonly applied as support for interpretation of natural processes. In the present paper is used cluster analysis for assessment of spring water quality in groundwater outflows located in Świętokrzyski National Park and in Gryżyński Landscape Park (Fig. 1). The analysis grouped the investigated groundwater outflows into several

clusters (Figs 2 and 3), despite of similarity in their hydrochemistry (Tables 1 and 2). The grouped groundwater outflows share the imprints of local controlling factors influencing hydrochemistry of spring waters. The most important factor is related to the rock types in the aquifer. Moreover, pattern and rate of groundwater flow and local human impact were found to be important.

