

## TŁO HYDROCHEMICZNE WÓD W ZLEWNI GÓRNEJ WOŁOSATKI W BIESZCZADACH WYSOKICH

### HYDROCHEMICAL BACKGROUND OF THE UPPER WOŁOSATKA CATCHMENT, HIGH BIESZCZADY MTS.

JANUSZ SIWEK<sup>1</sup>, BARTŁOMIEJ RZONCA<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Badaniami objęto górną część zlewni Wołosatki (9,5 km<sup>2</sup>) w Bieszczadach Wysokich. Podłoże zlewni stanowią osady fliszowe warstw krośnieńskich, przecięte kilkoma głębokimi uskokami. Na podstawie rozkładu cech fizykochemicznych wód wydzielono tło hydrochemiczne, przyjmując jako tło obszar między 10 a 90 percentylem. Tło wydzielono w odniesieniu do wszystkich wód występujących w zlewni oraz oddzielnie dla wód cieków, źródeł i obszarów podmokłych (młaki, wysięki). Wyniki odzwierciedlają niewielkie zróżnicowanie geologiczne tego obszaru i płytki system krążenia wód. Zróżnicowanie chemizmu wód nawiązuje do sposobu zasilania wypływów i warunków hydrometeorologicznych.

**Słowa kluczowe:** tło hydrochemiczne, źródła, Wołosatka, Bieszczady, Karpaty fliszowe.

**Abstract.** The study area covered 9.5 km<sup>2</sup> of the upper Wołosatka catchment in the High Bieszczady Mts. The area is composed of flysch sediments of the Krosno beds, folded and transected by deep faults. Hydrochemical background has been defined with regard to stream and ground waters. The latter were represented by spring and swamp water. The hydrochemical background was assumed as a range between the 10th and 90th percentiles. The results demonstrate a moderate variability of the water chemical composition. Low mineralization and other parameters reflect both the origin of waters from current precipitation and their shallow circulation within the rocks.

**Key words:** hydrochemical background, springs, Wołosatka, Bieszczady Mts., Flysch Carpathians.

### WSTĘP

Warunki hydrologiczne Bieszczad Wysokich są słabo poznane na tle pozostałej części polskich Karpat. Szczególnie skąpe są informacje dotyczące składu chemicznego wód podziemnych i powierzchniowych. Celem niniejszej pracy jest przedstawienie wstępnej charakterystyki tła hydrochemicznego wód w zlewni górnej Wołosatki w Bieszczadach Wysokich.

Potok Wołosaty, zwany w górnym biegu Wołosatką, jest lewobrzeżnym dopływem Sanu i ma swe źródło na północnym stoku Tarnicy, w Bieszczadzkiem Parku Narodowym. Badaniami objęto górny fragment zlewni potoku, o łącznej

powierzchni 9,5 km<sup>2</sup>. W obszarze badań znalazły się: zlewnia górnej Wołosatki po profil powyżej ujścia Potoku Zgniłego oraz zlewnia Potoku Czystego, który odwadnia południowe stoki masywu Tarnicy. Zdefiniowany w ten sposób obszar badań tworzy spójną całość o naturalnym charakterze, względnie jednorodnej budowie geologicznej, a także zwartym kształcie (fig. 1).

Podłoże geologiczne badanych zlewni stanowią oligoceniczne utwory fliszowe płaszczowiny śląskiej, w których największy udział mają warstwy krośnieńskie zbudowane z gruboławicowych piaskowców otryckich i drobnorytmicznego

<sup>1</sup> Uniwersytet Jagielloński, Wydział Biologii i Nauk o Ziemi, ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków; e-mail: j.siwek@uj.edu.pl; b.rzonca@geo.uj.edu.pl

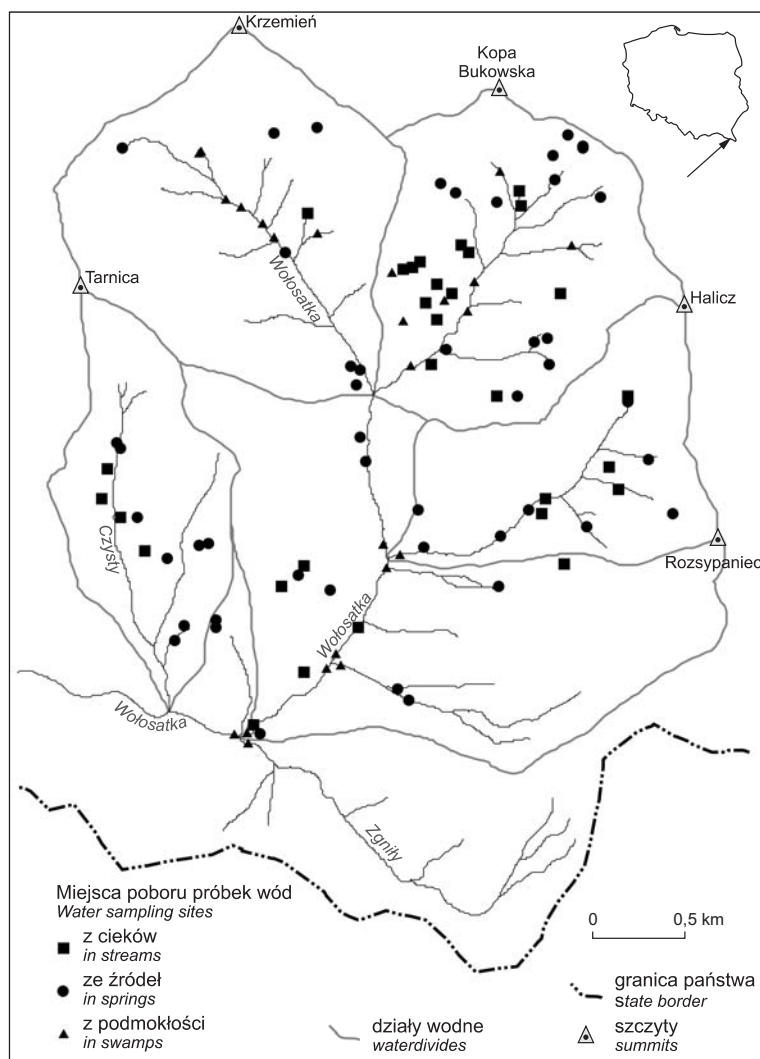


Fig. 1. Obszar badań i punkty poboru próbek

The study area and water sampling sites

fliszu z wkładkami czarnych łupków. Warstwy krośnieńskie poprzecinane są uskokami, z których w obszarze badań na największą uwagę zasługuje uskoc Halicza o zrzucie około 1000 m (Tokarski, 1975; Haczewski i in., 2007). Warstwy krośnieńskie charakteryzują się niskim współczynnikiem filtracji, rzędu  $2,4 \times 10^{-7}$ – $1,4 \times 10^{-6}$  m/s (Chowaniec i in., 1983), z czym związane są: słaba retencja, szybkie krążenie wód w zlewni w okresach wilgotnych oraz głębokie niżówki w okresach suchych (Rzonca i in., 2008).

Jednostkowy odpływ powierzchniowy ze zlewni górnej Wołosatki, zamkniętej w miejscu ujścia Potoku Zgniłego, wynosi w okresie niżówkowym  $3,64 \text{ dm}^3/\text{s km}^2$ , jakkolwiek w poszczególnych zlewniach elementarnych może być on bardzo zróżnicowany, od  $1,8$  do  $9,8 \text{ dm}^3/\text{s km}^2$  (Siwek i in., 2009). Dla całego Bieszczadzkiego Parku Narodowego średni wieloletni odpływ jednostkowy wynosi  $25\text{--}40 \text{ dm}^3/\text{s km}^2$ . Największy odpływ jednostkowy występuje w okresie roztopów w wysoko położonych zlewniach w południowo-wschodniej części Bieszczad (Łajczak, 1996).

## METODYKA

Wobec braku stałej sieci monitoringu wód na badanym obszarze informacje o chemizmie wód oparte są na jednorazowym opróbowaniu w czasie szczegółowego kartowania hydrologicznego zlewni we wrześniu i październiku 2007 r. Pobrano 106 próbek wód reprezentujących cieki i naturalne wypływy wód podziemnych. Wody z cieków pobierano w miejscach łączenia się głównych potoków. Próbki z wypływów wód podziemnych pobierano z większości skartowanych wypływów, przy czym w przypadku grupy położonych blisko siebie wypływów, tworzących jeden system źródłiskowy – pobierano tylko jedną próbkę z najwydajniejszego wypływu. Warunki hydrometeorologiczne w okresie badań były zmienne (Rzonca i in., 2008).

Podczas prac kameralnych zostały zgeneralizowane klasy obiektów hydrologicznych, z których pobrano próbki. Przyjęto umowny podział na trzy klasy: cieki, źródła i podmokłości. Wycieki zostały zaliczone do źródeł, wysięki do podmokłości, zaś obiekty złożone, w skład których wchodziły podmok-

łości (np. źródło plus podmokłość, źródłisko z podmokłością, zespół podmokłości) – również do podmokłości. Wprowadzona klasyfikacja podzieliła zatem całą populację na próbki reprezentujące wody cieków (27 prób), podmokłości (30) i źródeł (49). Tło hydrochemiczne wyznaczono dla całej populacji i oddzielnie dla każdej z wydzielonych klas.

Etap prac laboratoryjnych obejmował oznaczenia stężeń jonów:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  oraz  $\text{NO}_3^-$  przy użyciu chromatografu jonowego ICS-2000 firmy Dionex, z kolumnami analitycznymi AS18 (4 mm) oraz CS16 (5 mm). Średni błąd analizy wyniósł 2,3% równoważnikowej sumy kationów i anionów i jedynie w kilku przypadkach nieznacznie przekraczał 5%.

Tło hydrogeochemiczne jest popularnym instrumentem służącym do pokazywania zakresu „normalnych” stężeń danej substancji w wodach. Jego definicja mówi (Dowgiałło i in., red., 2002), że jest to *zakres stężeń badanych substancji lub zakres wartości cech hydrochemicznych, charaktery-*

tyczny 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 (...). W literaturze i w praktyce hydrogeologicznej funkcjonują rozmaite sposoby określania i przedstawiania tła. Najczęściej określa się je poprzez obliczenie średniej arytmetycznej ( $x_{sr}$ ) lub mediany ( $M$ ) oraz odchylenia standardowego ( $\delta$ ) ze zbioru wyników. Samo tło jest przy tym definiowane w różny sposób, zazwyczaj jako zakres  $x_{sr} \pm 1,28\delta$  (Macioszczyk, 1987, 1990),  $x_{sr} \pm 1,96\delta$  (Nielsen red., 1991),  $x_{sr} \pm 2\delta$  (Matschullat i in., 2000),  $x_{sr} \pm 3\delta$  (Kmieciak, Postawa, 2003) lub  $M \pm \delta$  (Kania, 2002; Zdechlik, Kania, 2003),  $M \pm 2\delta$  czy wreszcie  $M \pm 3\delta$  (Kmieciak, Postawa, 2003). Przy takim podejściu zbiory danych są często modyfikowane poprzez dodatkową, wstępną obróbkę statystyczną, np. odrzucenie skrajnych wartości (Kmieciak, Postawa, 2003). Generalnie, ten sposób wyrażania tła oparty jest na założeniu normalności rozkładu, gdyż tylko wtedy ma sens obliczanie średniej arytmetycznej i odchylenia standardowego. Problemem jest jednak to, że zbiory danych geochemicznych rzadko charakteryzują się rozkładem normalnym. Najczęściej nie mają one ani rozkładu normalnego, ani log-normalnego. Co więcej, dane te najczęściej nie poddają się ogólnie stosowanym transformacjom mającym na celu znormalizowanie ich rozkładów (Reimann, Filzmoser, 2000). Autorzy ci zalecają więc, aby dla uniknięcia niejednoznaczności wynikających z istnienia różnych rozkładów rozpatrywanych parametrów posługiwać się miarami pozycyjnymi. Jako miarę położenia rozkładu wykorzystuje się medianę, natomiast miarą rozproszenia może być odchylenie standardowe mediany (*median absolute deviation*) lub wartości percentylo-

we. 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  $x_{sr} \pm 2\delta$  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% zbioru danych i dla rozkładu normalnego jest on tożsamy z zakresem  $x_{sr} \pm \delta$ . 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  $x_{sr} \pm 1,28\delta$  (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

W niniejszym opracowaniu tło zostało określone zarówno dla wpływów wód podziemnych, jak i dla wód powierzchniowych, zatem autorzy zdecydowali się używać bardziej ogólnego określenia „tło hydrochemiczne”. Zostało ono określone jako zakres pomiędzy 10 i 90 percentylem zbioru danych. Definiowanie tła za pomocą wartości percentylowych jest zgodne z postulatami Reimanna i Filzmosera (2000) i wzorowane na podejściu Edmundsa i in. (2003). Z powodu niezbyt wielkiej liczebności zbiorów danych zakres tła został zawężony do przedziału 10–90 percentyla (zatem tło obejmuje 80% liczebności danych). Dodatkowo, na figurze 2 można odczytać także inne przedziały percentylowe.

## WYNIKI

W całym analizowanym zbiorze, liczącym 106 prób, tło określono następująco (wszystkie wartości w  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ): wapń 15,25–39,85 (mediana  $M = 28,72$ ), magnez: 2,52–9,68 ( $M = 6,09$ ), sód: 1,11–2,61 ( $M = 1,53$ ), potas: 0,41–0,90 ( $M = 0,68$ ), wodorowęglany: 41,55–162,10 ( $M = 92,49$ ), siarczany: 8,87–19,21 ( $M = 14,19$ ), chlorki: 0,24–0,48 ( $M = 0,35$ ) oraz azotany: 0,58–3,16 ( $M = 1,68$ ).

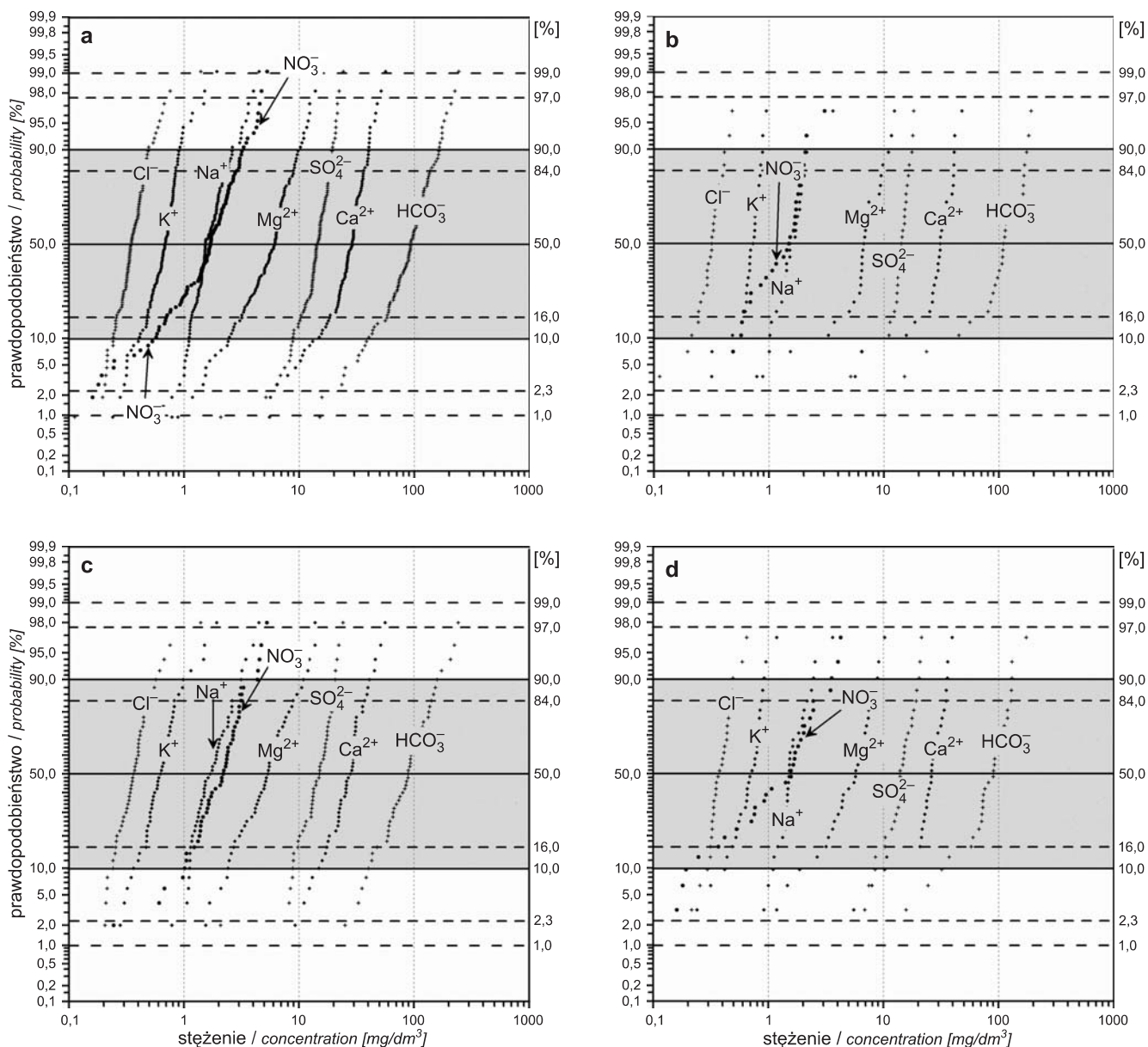
Mineralizacja ogólna wód w badanym zbiorze próbek mieściła się w zakresie od 31,09 do 314,32  $\text{mg}/\text{dm}^3$  (tło: 73,59–226,42,  $M = 149,49$   $\text{mg}/\text{dm}^3$ ). Odczyn wód zbliżony był do obojętnego; pH przyjmowało wartości z przedziału od 6,84 do 8,18 (tło: 7,10–8,10,  $M = 7,78$ ). Wszystkie badane próbki reprezentowały wody dwu-, trzy- oraz czterojonowe według klasyfikacji Szczukariewa-Prikłóńskiego:  $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ ,  $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ ,  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$  oraz  $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$ .

Zakresy tła hydrochemicznego i rozkłady zawartości poszczególnych składników w wydzielonych klasach (cieki, źródła i podmokłości) przedstawiono na figurze 2.

Wody w obrębie wyodrębnionych klas nie wykazują znaczącej zmienności stężeń większości składników. Najmniej

zróznicowane pod względem składu chemicznego były źródła, zasilane z warstw krośnieńskich. Natomiast relatywnie szeroki zakres stężeń stwierdzono w podmokłościach w odniesieniu do wodorowęglanów i jonu magnezowego. Fakt ten należy wiązać z zasilaniem obszarów podmokłych zarówno wodami podziemnymi pochodzącymi z nieco głębszego krążenia, jak i płytkimi, słabo zmineralizowanymi wodami spływu śródpokrywowego zachodzącego w okresach wilgotnych w utworach zwietrzelinowych.

Współczesne zagrożenia antropogeniczne badanych wód ograniczają się jedynie do ewentualnych zanieczyszczeń docierających do zlewni wraz z opadem atmosferycznym. Zawartość azotanów w badanych wodach w zakresie wyznaczonego tła wynosi kilka miligramów. Ciekawe jednak, że największym zakresem stężeń azotanów charakteryzowały się podmokłości (fig. 2d). Relatywnie wyższe stężenie azotanów w wodach obszarów podmokłych może być związane z procesami mineralizacji substancji organicznych w obrębie wpływu, jak i z dostawą do nich płytkich wód krążących w pokrywie glebowej i zwietrzelinie.



**Fig. 2. Rozkład zawartości makroskładników i zakres tła hydrochemicznego (szary) w zlewni Wołosatki**

**a** – w obrębie całej zlewni (106 próbek), **b** – w ciekach (27 próbek), **c** – w źródłach (49 próbek), **d** – w podmokłościach (30 próbek)

Distribution of the main water chemical components concentrations and the hydrochemical background (gray) in the catchment of Wołosatka

**a** – in the whole catchment (106 samples), **b** – in streams (27 samples), **c** – in springs (49 samples), **d** – in swamps (30 samples)

## PODSUMOWANIE

Niska mineralizacja, obojętny odczyn wód oraz niewielkie zróżnicowanie składu chemicznego wód w całej zlewni wskazują na płytkie zasilanie i krótki czas krążenia wód infiltracyjnych. Skład chemiczny wód, zwłaszcza cieków i obszarów podmokłych, w pozostaje w ścisłym związku z warunkami hydrometeorologicznymi w zlewni. Uzyskane wyniki są zgodne z wcześniejszymi opracowaniami (Łajczak, 1996;

Rzonca i in., 2008), mówiącymi o niewielkich zdolnościach retencyjnych zlewni i związanym z tym płytkim krążeniem wód. Obecność stref nieciągłości tektonicznych, które istotnie wpływają na wykształcenie sieci hydrograficznej i rozmieszczenie źródeł, nie wiąże się jednak z występowaniem wód o nietypowym dla tego obszaru składzie chemicznym.

## LITERATURA

- CHOWANIEC J., OSZCZYPKO N., WITEK K., 1983 – Hydrogeologiczne cechy warstw krośnieńskich centralnej depresji karpackiej. *Kwart. Geol.*, **27**, 4: 797–810.
- DOWGIAŁŁO J., KLECZKOWSKI A.S., MACIOSZCZYK T., RÓŻKOWSKI A. (red.), 2002 – Słownik hydrogeologiczny. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- EDMUNDS M. i in., 2003 – Natural baseline quality in European aquifers: a basis for aquifer management. Final contract report. Contract BASELINE: EVK1-CT1999-0006. Energy Environment and Sustainable Development, European Commission (<http://www.bgs.ac.uk/hydrogeology/baseline/europe>).
- HACZEWSKI G., KUKULAK J., BAŃ K., 2007 – Budowa geologiczna i rzeźba Bieszczadzkiego Parku Narodowego. Wyd. Akademii Pedagogicznej, Kraków.
- KANIA J., 2002 – Wpływ likwidacji kopalń odkrywkowych siarki na zmiany stosunków wodnych w ich otoczeniu. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **403**.
- KMIECIK E., POSTAWA A., 2002 – Modern trends in calculation of hydrogeochemical background. *W: Jakość i podatność wód podziemnych na zanieczyszczenie. Pr. WNoZ UŚl.*, **22**: 99–108.
- KMIECIK E., POSTAWA A., 2003 – Wybrane aspekty metodyczne wyznaczania tła hydrogeochemicznego. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, t. 11, cz. 2: 183–191. Gdańsk.
- ŁAJCZAK A., 1996 – Warunki hydrologiczne. *W: Plan ochrony Bieszczadzkiego Parku Narodowego. Operat ochrony przyrody nieożywionej i gleb* (red. S. Skiba). Maszynopis. Kraków–Ustrzyki Dolne.
- MACIOSZCZYK A., 1987 – Hydrogeochemia. Wyd. Geol., Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., 1990 – Tło i anomalie hydrogeochemiczne: metody badania, oceny i interpretacji. Wyd. SGGW-AR, Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D., 2002 – Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- MATSCHULLAT J., OTTENSTEIN R., REIMANN C., 2000 – Geochemical background – can we calculate it? *Environ. Geol.*, **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. *Environ. Geol.*, **39**, 9: 1001–1014.
- RZONCA B., KOŁODZIEJ A., LASZCZAK E. i in., 2008 – Źródła w zlewni górnej Wołosatki w Bieszczadach Wysokich. *Prz. Geol.*, **56**, 8/2: 772–779.
- SIWEK J., KOŁODZIEJ A., LASZCZAK E. i in., 2009 – Geologiczne i geomorfologiczne uwarunkowania wykształcenia sieci hydrograficznej w zlewni górnej Wołosatki (Bieszczady Wyższe). *Kwart. AGH, Geologia* (w druku).
- TOKARSKI A.K., 1975 – Mapa geologiczna południowo-zachodniej części centralnej depresji oraz jej obrzeżenia w okolicy Ustrzyk Górnych. Geologia i geomorfologia okolic Ustrzyk Górnych, polskie Karpaty Wschodnie. *Stud. Geol. Pol.*, **48**.
- ZDECHLIK R., KANIA J., 2003 – Tło hydrogeochemiczne i rozkład stężeń jonów wskaźnikowych w rejonie złoża Bełchatów. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, t. 11, cz. 2: 327–334. Gdańsk.

## SUMMARY

The paper deals with chemical composition of Upper Wołosatka catchment water in the High Bieszczady Mts (Flysch Carpathians). The study area covered 9.5 km<sup>2</sup> in the uppermost part of the catchment (Fig. 1). This area is composed of Oligocene flysch sediments belonging to the Silesian Nappe represented by the so-called Krosno beds, folded and transected by deep faults. Hydrochemical background has been defined with regard to stream and ground waters. The latter were represented by spring and swamp water. Other statistical characteristics of the water chemical composition were also defined, and the water type classification was given. The hydrochemical background was assumed as

a range between the 10th and 90th percentiles. It was defined for the total number of 106 samples, as well as separately for 27 samples of stream water, 49 samples of spring water and 30 samples of swamp water (Fig. 2). The results demonstrate a moderate variability of the water chemical composition. Low mineralization and other parameters reflect both the origin of waters from current precipitation and their shallow circulation within the rocks. According to the Szczukariew-Priklon'ski classification, the waters represent the following types: HCO<sub>3</sub>-Ca, HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>-Ca, HCO<sub>3</sub>-Ca-Mg and HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>.