

Chemizm wód źródeł w zlewni Markowego Potoku, Babiogórski Park Narodowy

Małgorzata Malata¹, Jacek Motyka¹

Chemical properties of springwater in the Marków Potok catchment, Babiogórski National Park. Prz. Geol., 63: 912–918.

Abstract. The purpose of this paper is to describe the variability of the chemical characteristics of springwater in the Marków Potok catchment. Five springs were selected for research purposes. The research was performed in spring and summer 2013 and 2014. Ca was found as the most common cation, HCO₃ was the most common anion and NO₃ was dominated in the biogenic compounds in the analysed springwater. Comparing the period of spring and summer the highest values of most of the chemical characteristics of water occurred in the summer, the lowest in the spring. It was found that chemical properties of water springs were shaped by the diverse geological structure of the catchment area, climatic conditions, the process of dilution and the biological activity of the basin.

Keywords: water chemistry, catchment, springs, Babiogórski National Park

Babiogórski Park Narodowy (BgPN) jest położony we wschodniej części Beskidu Żywieckiego, w polskiej części Karpat Zachodnich. Grzbietem masywu Babiej Góry przebiega Europejski Dział Wodny, oddzielający obszar zlewni Morza Bałtyckiego od zlewni Morza Czarnego (Postawa, 2005). Na terenie BgPN stwierdzono występowanie 812 źródeł, w tym stałych i okresowych, dających początek potokom (Łajczak, 2004).

W wysokogórskich geosystemach różnice cech fizycznogeograficznych między poszczególnymi zlewniami mogą być bardzo duże, co może prowadzić do występowania zróżnicowania w składzie fizykochemicznym wody i różnic w funkcjonowaniu całego ekosystemu wodnego (Wolanin, 2014). Główne czynniki, które decydują o fizykochemicznych właściwościach wody, to: rodzaj skał mających kontakt z wodą i czas w jakim pozostają w kontakcie, środowisko roślinno-glebowe, rzeźba terenu oraz warunki klimatyczno-pogodowe. Wybrana zlewnia i źródła stwarzają szansę poznania naturalnych czynników ekosystemu oraz ich wpływu na chemizm wód na terenie objętym ochroną.

Badania chemizmu wód źródeł babiogórskich prowadzili m.in.: Łajczak (1983, 1998, 2004), Pasternak (1983), Postawa (2005) i Malata (2015). Wyniki tych badań wskazują na występowanie zależności między budową geologiczną, porami roku a właściwościami fizycznymi i chemicznymi wód źródeł. Praca powstała w celu określenia chemizmu wód źródeł w zlewni Markowego Potoku na terenie BgPN.

CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

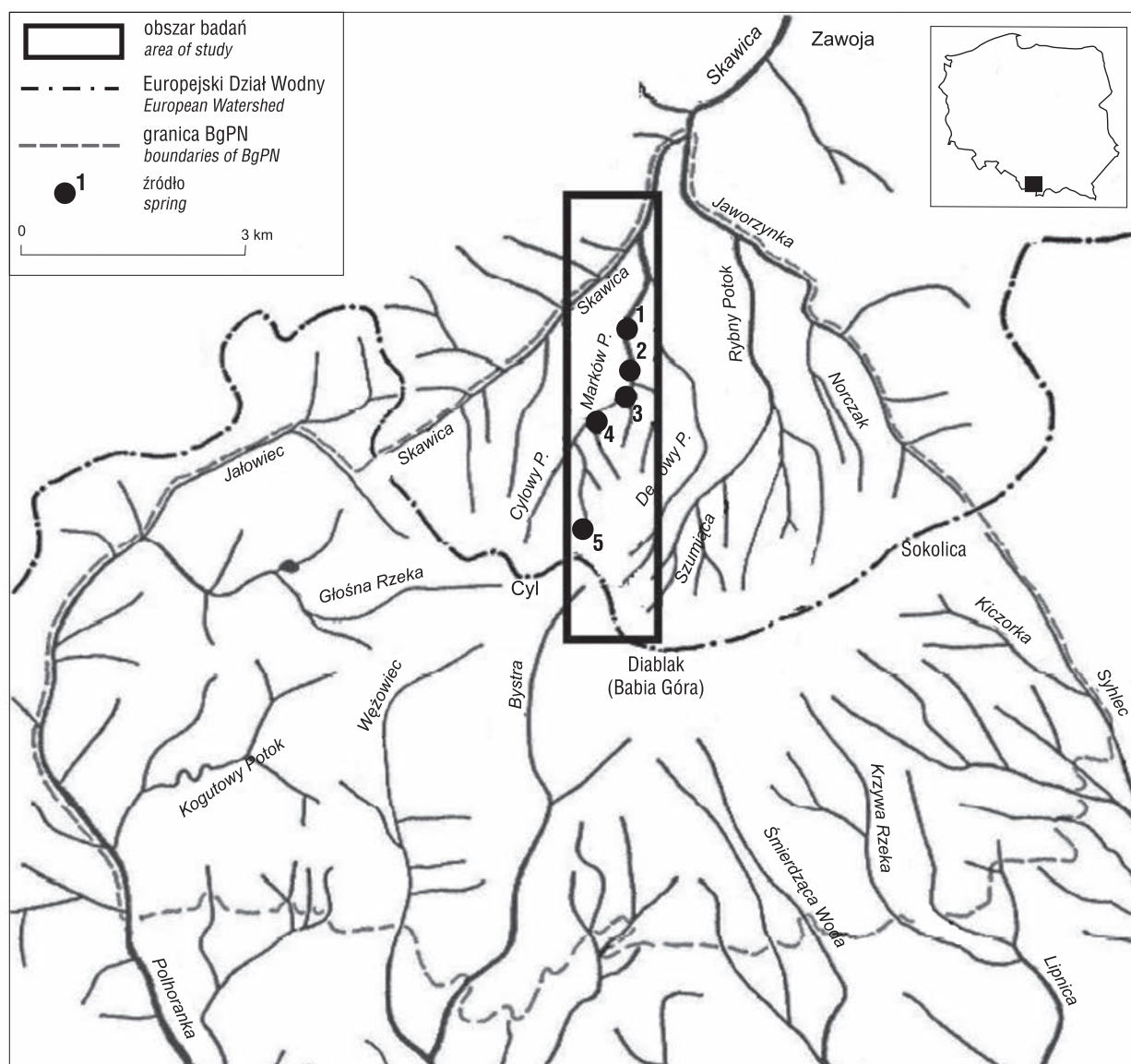
Zlewnia Markowego Potoku leży na terenie Beskidu Zachodniego, należącego do Karpat Zewnętrznych. Obszar badań jest położony w obrębie BgPN na wysokości od 730 do 1180 m n.p.m. (ryc. 1). Marków Potok wraz ze swoimi dopływami źródłowymi jest położony w prawobrzeżnej części zlewni Skawicy (lewy dopływ Skawy, która jest prawym dopływem górnej Wisły). Zlewnia Markowego Potoku ma powierzchnię 2,7 km² (Łajczak, 1998) i znajduje się w powiecie suskim, na granicy gmin Jabłonka, Lipnica Wielka i Zawoja.

Pod względem geologicznym zlewnia Markowego Potoku jest położona na obszarze płaszczowiny magurskiej w obrębie jednostki strefy raczańskiej (Książkiewicz, 1968). Na terenie badań dominującym materiałem skalnym są trzeciorzędowe piaskowce hieroglifowe (mułowce, piaskowce i łupki) i czwartorzędowe piaski i żwiry (wg Książkiewicza, 1968; Wójcika i in., 2010). W rzeźbie terenu przeważają terasy rzeczne, stożki napływowe oraz osuwiska skalne (Ziętara, 2004; tab. 1).

Wody podziemne krążą w ośrodku szczelinowym fliżu karpackiego (Oszczypko i in., 1981). Podobnie jak w innych rejonach polskiej części Karpat (z racji dużych deniwelacji terenu) obszarami zasilania są wyżej położone partie zboczy oraz wierzchowiny (Chowaniec, 2009). Wody podziemne dopływają do Markowego Potoku, który stanowi lokalną bazę drenażu. Wszystkie źródła reprezentują typ skalno-rumoszowy (Łajczak, 2004). Analizowane źródła są zasilane z dwóch poziomów wodonośnych – trzeciorzędowego (warstwy piaskowców magurskich) i czwartorzędowego zbudowanego z koluwiów na stoku masywu, żwirów terasów niższych oraz stożkowych pokryw żwirowych (Postawa, 2005).

Charakterystyczną cechą tego obszaru jest piętrowość klimatyczno-roślinna, zmieniająca się wraz z wysokością nad poziomem morza (Obrębska-Starkel, 1963; Holeksa & Szwagrzyk, 2002). Teren badanej zlewni jest pokryty w 90% lasem, resztę zajmują łąki (Wójcik i in., 2010). Źródła Markowego Potoku na wysokościach 730, 780, 820 i 850 m n.p.m. są położone w obrębie piętra roślinnego regla dolnego lasu mieszanego bukowo-świerkowo-jodłowego (Holeksa & Szwagrzyk, 2002). Ze względu na wysokość nad poziomem morza analizowane źródła występują w strefie piętra klimatycznego umiarkowanego chłodnego ze średnią temperaturą powietrza od 4 do 6°C (Obrębska-Starkel, 1963). Źródło Markowego Potoku na wysokości 1180 m n.p.m. znajduje się na obszarze piętra roślinnego boru świerkowego regla górnego (Holeksa & Szwagrzyk, 2002). Z tego samego powodu co wyżej analizowane źródło występuje w zasięgu piętra klimatycznego chłodnego ze średnią temperaturą powietrza od 4 do 2°C (Obrębska-Starkel, 1963). W czasie badań najwyższa średnia temperatura powietrza wystąpiła w stacji klimatycznej Zawoja-

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; malatamalgorzata@wp.pl.



Ryc. 1. Miejsca poboru próbek wody na tle sieci rzecznej BgPN (mapa sieci hydrograficznej wg Łajczaka, 2004). Źródła Markowego Potoku: 1 – 730 m n.p.m., 2 – 780 m n.p.m., 3 – 820 m n.p.m., 4 – 850 m n.p.m., 5 – 1180 m n.p.m.

Fig. 1. Water sampling places on the background BNP river network (network map according to Łajczak, 2004). Springs Markowego Potoku: 1 – 730 m a.s.l., 2 – 780 m a.s.l., 3 – 820 m a.s.l., 4 – 850 m a.s.l., 5 – 1180 m a.s.l.

-Barańcowa (670 m n.p.m.) w lipcu 2013 r. (21,5°C), a najniższą temperaturę odnotowano w stacji klimatycznej Markowe Szczawiny (1180 m n.p.m.) w kwietniu 2013 r. (4,7°C). Najwyższa miesięczna suma opadu sięgała 186 mm latem 2014 r. w stacji klimatycznej Markowe Szczawiny, najniższa odnotowana – 19,6 mm wiosną 2013 r. w tej samej stacji klimatycznej (<http://www.freemeteo.pl/>; <http://meteo.gopr.pl/stations/d/20/>). Z porównania własnych badań z 2013 i 2014 r. z danymi archiwalnymi z lat 1957–1960 (Obrebska-Starkel, 1963) wynika, że analizowane wielkości temperatur i opadów można uznać za typowe dla wielolecia.

METODA BADAŃ

Do badań zaklasyfikowano pięć źródeł położonych w zlewni Markowego Potoku na terenie BgPN (ryc. 1). Próbkę wody ze źródeł pobrano wiosną i latem 2013

i 2014 r. W terenie wykonano pomiary odczynu pH, przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW_{25°C}) oraz temperatury wody. Wydajności źródeł zmierzono metodą wolumetryczną. Analizy chemiczne wody obejmowały oznaczenie głównych kationów (Ca, Mg, Na, K), anionów (HCO₃⁻, Cl, SO₄²⁻, PO₄³⁻), mikroelementów (Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, Zn) oraz związków biogenych (NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻). Wykonano je w laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie (certyfikat akredytacji PCA nr AB 1050). Stężenia HCO₃⁻ oraz Cl oznaczono metodą wolumetryczną odpowiednio przez miareczkowanie kwasem solnym w obecności wskaźnika mieszanego oraz metodą argentometryczną (metoda Mohra). Stężenia związków azotowych (jony amonowe, azotyny, azotany) oznaczono za pomocą spektrofotometru DR 2800 firmy HACH Lange. Metodą ICP OES za pomocą spektrofotometru emisyjnego z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (Optima 7300 DV firmy Perkin Elmer)

Tab. 1. Charakterystyka badanych źródeł na tle budowy geologicznej
Table 1. Characteristics of the investigated springs versus geological formations

Źródła Springs			Mapy geologiczne Geological maps
Markowego Potoku 730 m n.p.m./m a.s.l.	Markowego Potoku 820 m n.p.m./m a.s.l.	Markowego Potoku 1180 m n.p.m./m a.s.l.	
Markowego Potoku 780 m n.p.m./m a.s.l.	Markowego Potoku 850 m n.p.m./m a.s.l.		
Lokalizacja źródeł na tle budowy geologicznej Locations springs on the geological structure			
<p>Litologia. Łupki i piaskowce cienkoławicowe (warstwy hieroglifowe). Żwiry i piaski. Lithology. Shales and sandstones (hieroglyphic beds). Gravels and sands.</p> <p>Rzeźba terenu. Terasy rzeczne i stożki napływowe. Relief. River terraces and alluvial fans.</p>	<p>Litologia. Łupki i piaskowce cienkoławicowe (warstwy hieroglifowe). Żwiry i piaski, bloki, głazy, gliny, łyły oraz pakiety skalne. Lithology. Shales and sandstones (hieroglyphic beds). Gravels and sands, blocks, boulders, clay, silt and rock packages.</p> <p>Rzeźba terenu. Terasy rzeczne i stożki napływowe. Skarpy i jezory osuwiskowe. Relief. River terraces and alluvial fan. Slope and landslide tongues.</p>	<p>Litologia. Łupki i piaskowce cienkoławicowe (warstwy hieroglifowe). Bloki, głazy, gliny, łyły i pakiety skalne. Lithology. Shales and sandstones (hieroglyphic beds). Blocks, boulders, clay, silt and rock packages.</p> <p>Rzeźba terenu. Skarpy i jezory osuwiskowe. Relief. Slope and landslide tongues.</p>	<p>1 : 13 000 Mapa geologiczno-turystyczna BgPN (Wójcik i in., 2010) Geological-Tourist Map of BgPN (Wójcik i in., 2010)</p>
<p>Litologia. Piaskowce, mułowce i łupki (warstwy hieroglifowe). Żwiry, piaski i gliny terasów rzecznych. Lithology. Sandstones, siltstones and shales (hieroglyphic beds). Gravels, sands and clay river terraces.</p> <p>Rzeźba terenu. Terasy rzeczne. Relief. River terraces.</p>	<p>Litologia. Piaskowce, mułowce i łupki (warstwy hieroglifowe). Żwiry, piaski i gliny terasów rzecznych. Lithology. Sandstones, siltstones, shales (hieroglyphic beds). Gravels, sands and clay river terraces.</p> <p>Rzeźba terenu. Terasy rzeczne i stożki napływowe. Relief. River terraces and alluvial fan.</p>	<p>Litologia. Piaskowce, mułowce i łupki (warstwy hieroglifowe). Żwiry, piaski i gliny terasów rzecznych. Lithology. Sandstones, siltstones, shales (hieroglyphic beds). Gravels, sands and clay river terraces.</p> <p>Rzeźba terenu. Terasy rzeczne, stożki napływowe i osuwiska. Relief. River terraces alluvial fan and landslides.</p>	<p>1 : 50 000 Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski (Książkiewicz, 1968) Detailed Geological Map of Poland (Książkiewicz, 1968)</p>

oznaczono jony główne, tj.: Ca, Mg, K, Na, SO₄, PO₄. Metodą ICP MS przy zastosowaniu spektrometru masowego z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (Elan 6100 firmy Perkin Elmer) oznaczono mikroelementy.

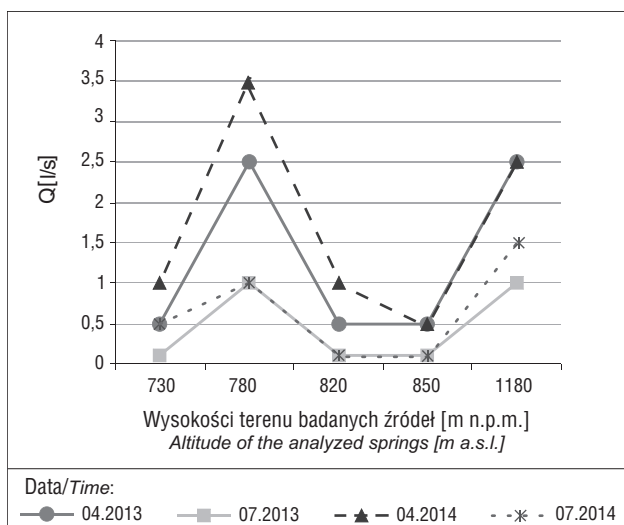
WYNIKI BADAŃ

Na podstawie klasyfikacji wydajności Mainzera (Pazdro, 1990) badane źródła Markowego Potoku należały do VI klasy wydajności (tab. 2). Z porównania wydajności źródeł z okresu badań wynika, że najwyższe wydajności występowały wiosną, a najniższe – latem (ryc. 2). Najwyższą wydajność źródła zanotowano w kwietniu 2014 r. (3,5 dm³/s na wysokości 780 m n.p.m.), co może być spowodowane intensywnym topnieniem pokrywy śnieżnej wiosną, a najniższą wartość – latem 2013 i 2014 r. (0,1 dm³/s na wysokościach 730, 820 i 850 m n.p.m.). Zgadza się to ze stwierdzeniem Łajczaka (2004), że najwyższe przepływy wód w źródłach są mierzone wiosną, później występuje tendencja malejąca, osiągająca najniższe wartości zimą.

Z analizy wartości odczynu wody badanej zlewni wynika, że najwyższe wartości pH notowano wiosną, a najniższe latem (w całym okresie badań). Najwyższą wartość pH (8,06) zanotowano w źródle dopływu Markowego Potoku na wysokości 820 m n.p.m. wiosną 2013 r., najniższą (6,48) – w źródle na wysokości 730 m n.p.m. latem 2014 r. (tab. 2 i 3). Wyraźne obniżenie odczynu wody w lipcu może świadczyć o intensywnym wpływie opadów atmosferycznych, które przez zanieczyszczenia w nich występujące powodują zakwaszenie wody. Są to więc wody od słabo kwa-

śnych do słabo zasadowych. Średnie zakresy odczynu analizowanych źródeł mieściły się w przedziale 6,8–8,9 podanym przez Pasternaka (1983) dla wód Babiej Góry.

PEW_{25°C} (przewodność elektrolityczna właściwa dla 25°C) osiągała najwyższe wartości latem, a najniższą wartość (276 μS/cm) zanotowano latem 2014 r. w źródle na wysokości 850 m n.p.m., a najniższą (60 μS/cm) – wiosną 2014 r. w źródle na wysokości 780 m n.p.m. (tab. 2 i 3). PEW_{25°C} charakteryzowała się zależnością: wysoka



Ryc. 2. Wydajność badanych źródeł
Fig. 2. Discharge of the investigated springs

Tab. 2. Parametry fizykochemiczne badanych próbek wody
Table 2. Physicochemical parameters of the investigated water samples

Parametr statystyczny <i>Statistical parameters</i>	Minimum <i>Minimum</i>		Maksimum <i>Maximum</i>		Mediana <i>Median</i>		Średnia arytmetyczna <i>Arithmetic mean</i>	
	2013	2014	2013	2014	2013	2014	2013	2014
pH	7,28	6,48	8,06	7,91	7,84	7,25	7,76	7,2
PEW _{25°C} [μS/cm]	82	60	213	276	183,5	75,8	161,2	102,46
Temperatura <i>Temperature</i> [°C]	0,8	3	13,1	14,9	3,2	5,75	4,83	6,91
Q [dm ³ /s]	0,1	0,1	2,5	3,5	0,5	1	0,88	1,17

wartość mineralizacji odpowiadała wysokiej wartości przewodności elektrolitycznej właściwej. Niższe wartości PEW_{25°C} wiosną były spowodowane występowaniem roztopów wiosennych, co powodowało zwiększenie wydajności źródeł, a tym samym większe rozcieńczanie składników mineralnych. Średnie wartości PEW_{25°C} (110,15–183 μS/cm) odpowiadają wartościom przypisanym dla wód nisko zmineralizowanych (słodkich).

Na całym obszarze badanej zlewni najwyższe wartości temperatury wody badanych źródeł występowały latem,

najniższe natomiast wiosną. Najwyższą temperaturę wody (14,9°C) zmierzono latem 2014 r. w źródle na wysokości 730 m n.p.m. (najniższej położonym w rozpatrywanej zlewni), a najniższą (0,8°C) – wiosną 2013 r. na wysokości 1180 m n.p.m. (najwyższej położony punkt pomiarowy w analizowanej zlewni). Potwierdza to wniosek Łajczaka (2004), że średnia temperatura źródeł obniża się wraz z wysokością nad poziomem morza o ok. 0,5°C na 100 m wzniesienia. Średnie wartości temperatury wody analizowanych źródeł wahały się od 3,7 do 8,72°C (tab. 2 i 3).

Tab. 3. Wartości minimalne, średnie oraz maksymalne cech fizykochemicznych badanych źródeł
Table 3. Minimum, average and maximum values of physico-chemical properties

Źródło <i>Spring</i>	Cecha <i>Feature</i>	pH	PEW _{25°C}	T	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁻	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	M
			[μS/cm]	[°C]	[mg/dm ³]									
Markowego Potoku 730 m n.p.m. 730 m a.s.l.	min.	6,48	73	1,4	10,05	1,25	0,85	0,27	18,5	1,01	6	0	1,3	49,2
	miesiąc/month	VII	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	VII	IV
	śr./avg	7,45	120,25	8,72	19,81	2,9	1,82	0,43	58,25	2,64	10,55	0,21	3,25	99,9
	max	8,05	195	14,9	33,5	5,97	3,67	0,8	110,32	4,82	15,75	0,79	5,6	176,9
	miesiąc/month	IV	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	IV
Markowego Potoku 780 m n.p.m. 780 m a.s.l.	min.	6,83	60	1,4	7,12	1,85	0,7	0,39	13,2	1,32	8,75	0,03	1,1	37,1
	miesiąc/month	VII	IV	IV	IV	IV	IV	VII	IV	VII	IV	IV	VII	IV
	śr./avg	7,4	110,15	6,97	19,43	2,81	1,44	0,49	60,64	2,5	9,47	0,05	1,77	99
	max	8,02	213	12,8	36,72	3,48	2,39	0,68	118,97	3,97	10,61	0,12	2,3	178,4
	miesiąc/month	IV	VII	VII	VII	VII	VII	IV	VII	VII	VII	VII	IV	VII
Markowego Potoku 820 m n.p.m. 820 m a.s.l.	min.	6,88	74,6	1,3	11,69	2,84	1,53	0,27	31,6	1,72	9,77	0	1,7	66,4
	miesiąc/month	VII	VII	IV	IV	IV	IV	VII	IV	VII	VII	IV	VII	IV
	śr./avg	7,51	128,65	5,15	26,5	3,36	1,94	0,44	78,12	2,91	11,6	0,02	2,8	127,9
	max	8,06	191	7,8	37,12	3,84	2,44	0,38	116,39	4,82	16,2	0,03	4,4	176,4
	miesiąc/month	IV	VII	VII	VII	VII	VII	IV	VII	VII	VII	VII	IV	VII
Markowego Potoku 850 m n.p.m. 850 m a.s.l.	min.	7,25	77	1,2	10,96	1,96	0,85	0,33	23,4	1,19	9,96	0	0,3	51,2
	miesiąc/month	VII	VII	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV	VII	IV
	śr./avg	7,66	183	4,8	33,32	4,69	1,83	0,51	101,43	2,68	15,13	0,01	1,25	160,9
	max	8,04	276	7	52,24	9,68	2,48	0,8	152,3	5,1	29,74	0,02	2,1	248,6
	miesiąc/month	IV	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII
Markowego Potoku 1180 m n.p.m. 1180 m a.s.l.	min.	6,77	64	0,8	10,5	1,61	0,6	0,2	21,1	1,85	8,53	0	1,2	51,5
	miesiąc/month	VII	IV	IV	IV	IV	VII	VII	IV	IV	VII	IV	VII	IV
	śr./avg	7,35	117,1	3,7	18,72	2,53	1,28	0,33	54,79	3,04	10,15	0,01	2	93,1
	max	7,91	185	6	35,05	3,93	2,41	0,52	118,97	4,25	13,47	0,01	3,5	175
	miesiąc/month	IV	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	VII	IV	VII

M – mineralizacja ogólna/TDS

Pod względem hydrochemicznym wody te były trzyjono-
nowe HCO₃-Ca-Mg (ryc. 3). W porównaniu z okresem
wiosennym wyższa mineralizacja wody analizowanych
źródeł występowała w okresie letnim. Najwyższą wartość
mineralizacji (248,6 mg/dm³) zanotowano w lipcu 2014 r.
w źródle na wysokości 850 m n.p.m., najniższą wartość
(37,1 mg/dm³) oznaczono w kwietniu 2014 r. na wysokości
780 m n.p.m. Średnie wartości mineralizacji wody mieściły
się w przedziale od 93,1 do 160,9 mg/dm³. Wyższe wartości
mineralizacji wody występowały na całym obszarze badań
w lipcu, niższe w kwietniu, co było spowodowane topnie-
niem pokrywy śnieżnej wiosną, a tym samym zwiększoną
retencją i rozcieńczaniem wody – mniejsze wzbogacanie
w składniki mineralne wód źródeł (Łajczak, 1998; tab. 3, 4).
Mineralizacja tych wód była niska (wody ultrasłódkie i słód-
kie), co jest zgodne ze stwierdzeniem Łajczaka (2004), że
wody źródeł babiogórskich cechuje niska mineralizacja.

W składzie chemicznym wód dominował wśród katio-
nów Ca, a anionów – HCO₃. Niższe wartości stężeń posia-
dały jony Mg i SO₄. Pozostałe jony miały niewielkie stężeń-
nia (tab. 3 i 4). Ze związków biogennych w wodach wystę-
pował NO₃ i rzadziej PO₄, stężenia jonów NO₂ i NH₄ były
poniżej limitu detekcji (tab. 3 i 4).

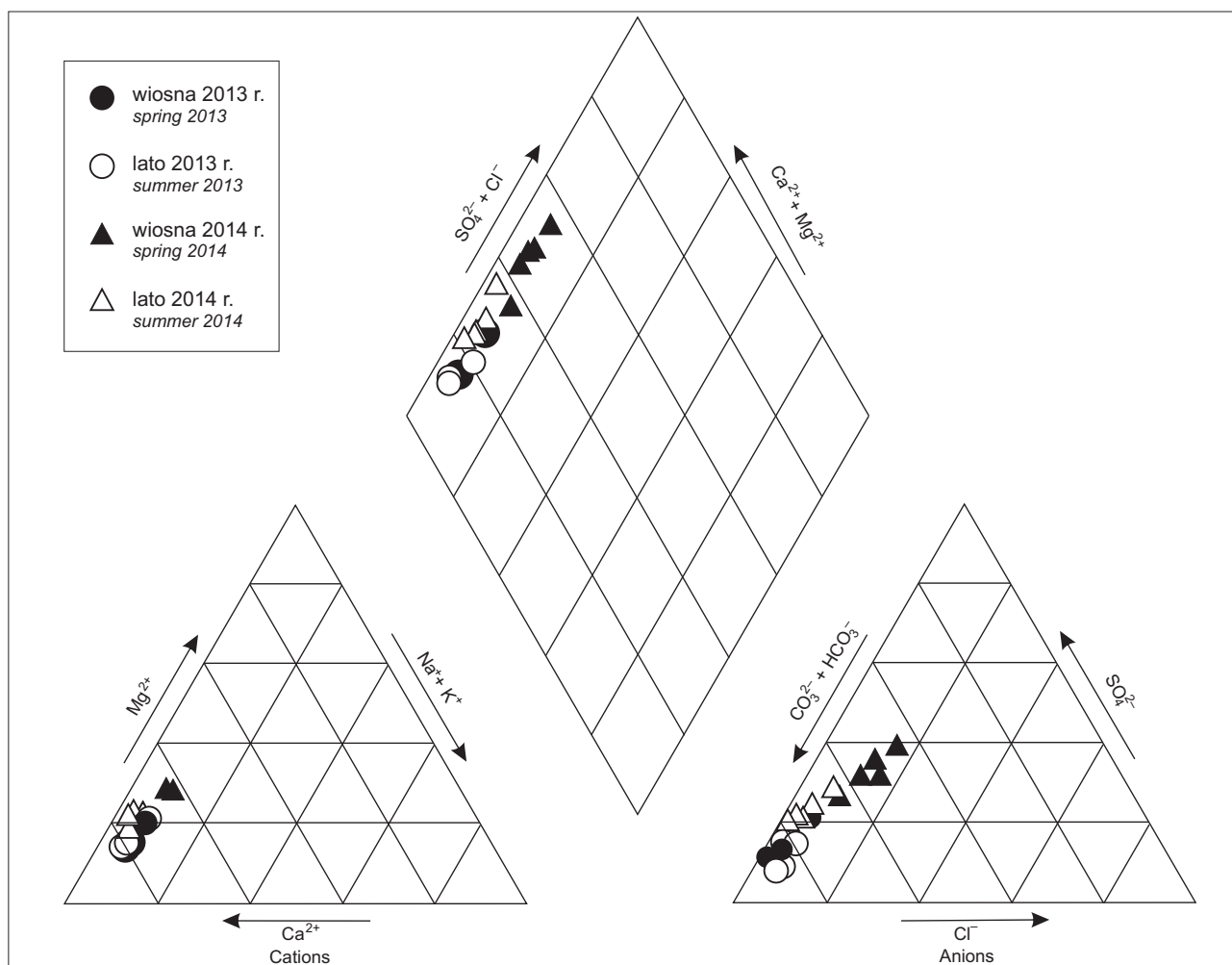
Najwyższe wartości stężeń pierwiastków głównych:
Ca (52,24 mg/dm³) i HCO₃ (152,3 mg/dm³) zanotowano la-
tem 2014 r. w źródle na wysokości 850 m n.p.m., najniższe

Tab. 4. Wybrane parametry statystyczne dla głównych kationów
i anionów badanych wód

Table 4. Selected statistical parameters for the major cations and
anions analyzed waters

Jon Ion	Minimum Minimum		Maksimum Maximum		Mediana Median		Średnia art. Arithmetic mean	
	2013	2014	2013	2014	2013	2014	2013	2014
	[mg/dm ³]							
Ca ²⁺	13,1	7,12	38,18	52,24	32,7	12,39	29,28	17,83
Mg ²⁺	1,61	1,25	5,97	9,68	3,46	2,56	3,38	3,13
Na ⁺	1,27	0,6	3,67	1,84	2,28	0,85	2,22	1,1
K ⁺	0,27	0,2	0,8	0,8	0,43	0,33	0,47	0,41
HCO ₃ ⁻	39,6	13,2	125,53	152,3	107,41	33,6	95,1	46,2
Cl ⁻	1,01	1,32	5,1	3,51	3,19	2,56	3,14	2,37
SO ₄ ²⁻	6	8,75	15,75	29,74	10,04	10	10	12,75
PO ₄ ³⁻	0	0,01	0,79	0,03	0,01	0,02	0,16	0,02
NO ₃ ⁻	1,2	0,3	3,9	5,6	1,6	1,9	2,12	2,49
M	68,5	37,1	188,2	248,6	165,5	65,8	142,9	96

M – mineralizacja ogólna/TDS



Ryc. 3. Diagram Pipera badanych próbek wody
Fig. 3. Piper diagram of the water samples studies

Tab. 5. Średnie stężenie pierwiastków śladowych w analizowanych wodach
Table 5. The average concentration of trace elements in analyzed waters

Źródło Spring	Al	As	Ba	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
	[µg/dm ³]											
Markowego Potoku 730 m n.p.m./m a.s.l.	61,8	0,77	6,45	0,09	0,24	26,75	2,5	9,3	0,55	2,53	80,5	2,25
Markowego Potoku 780 m n.p.m./m a.s.l.	266,02	1,82	29,32	0,34	0,62	129,25	3,05	8,49	1,04	3,34	64,5	4,5
Markowego Potoku 820 m n.p.m./m a.s.l.	154,12	0,68	35,9	0,76	0,7	87,5	2,67	8,08	0,1	2,92	94,5	2,75
Markowego Potoku 850 m n.p.m./m a.s.l.	85,62	0,83	37,05	0,08	0,4	30,5	2,1	8,15	0,37	7,68	96	2,6
Markowego Potoku 1180 m n.p.m./m a.s.l.	154,75	4,86	29,57	0,33	0,38	69,87	20,75	7,79	0,8	5,86	76,25	5
Wartość dopuszczalna ¹ Admissible concentration ¹	200	20	700	3	50	1000	400	20	25	10	–	500
Wartość dopuszczalna ² Admissible concentration ²	200	10	–	5	2000	200	50	20	10	10	–	–
Typowa wartość dla wód czystych ³ Concentration in uncontaminated water ³	64	50	500–1500	0,02	6	10–1400	6	30	0,2	10	10–1200	10

¹ Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska, 2008/according to Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2008.

² Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia, 2010/according to Rozporządzenie Ministra Zdrowia, 2010.

³ Zgodnie z Kabat-Pendias & Pendiasem, 1999/according to Kabat-Pendias & Pendias, 1999.

wartości Ca (7,12 mg/dm³) i HCO₃ (13,2 mg/dm³) oznaczono wiosną 2014 r. w źródle na wysokości 780 m n.p.m. Średnie wartości tych jonów w całym okresie badań mieściły się w przedziałach 19,43–33,32 mg/dm³ dla Ca i 54,79–101,43 mg/dm³ dla HCO₃.

Najwyższe wartości stężeń pierwiastków pobocznych – Mg (9,68 mg/dm³) i SO₄ (29,74 mg/dm³) zanotowano latem 2014 r. w źródle na wysokości 850 m n.p.m., najniższe wartości Mg (1,25 mg/dm³) oznaczono wiosną 2014 r., a SO₄ (6,0 mg/dm³) oznaczono wiosną 2013 r. w źródle na wysokości 730 m n.p.m. Średnie wartości tych jonów w całym okresie badań wynosiły 2,53–4,69 mg/dm³ dla Mg i 9,47–15,13 mg/dm³ dla SO₄.

Najwyższe wartości jonów K (0,8 mg/dm³) oznaczono latem 2013 i 2014 r. na wysokościach 850 m n.p.m. i 730 m n.p.m., Na (3,67 mg/dm³) – latem 2013 r. na wysokości 730 m n.p.m. Najniższe wartości stężeń K (0,2 mg/dm³) i Na (0,6 mg/dm³) wykryto latem 2014 r. na wysokości 1180 m n.p.m. Średnie wartości tych jonów w całym okresie badań występowały w przedziałach 0,33–0,51 mg/dm³ dla K i 1,28–1,94 mg/dm³ dla Na.

Najwyższe stężenie Cl (5,1 mg/dm³) oznaczono latem 2013 r. na wysokości 850 m n.p.m., najniższą wartość (1,01 mg/dm³) odnotowano na wysokości 730 m n.p.m. wiosną 2013 r. Średnia wartość Cl w okresie badań zmieniła się w przedziale 2,5–3,04 mg/dm³.

Najwyższe stężenie NO₃ (5,6 mg/dm³) oznaczono wiosną 2014 r. na wysokości 730 m n.p.m., najniższą wartość (0,3 mg/dm³) odnotowano na wysokości 850 m n.p.m. latem 2014 r. Średnia wartość NO₃ w okresie badań mieściła się w przedziale 1,25–3,25 mg/dm³.

W porównaniu z wiosną wyższe wartości większości jonów, tj.: Ca, Mg, Na, K, Cl, HCO₃, SO₄, występowały latem, co było spowodowane mniejszymi wartościami przepływu wody w całej zlewni, a tym samym stabilniejszym procesem rozcieńczania składników mineralnych la-

tem. Wyższe wartości pierwiastka biogenego NO₃ notowano wiosną (podczas występowania niższej temperatury wody i powietrza w stosunku do okresu letniego), kiedy przypuszcza się jego uwalnianie z pokrywy śnieżnej podczas roztopów. Najniższe stężenia NO₃ stwierdzano latem (występowanie wyższej temperatury wody i powietrza w stosunku do czasu wiosennego), co może być spowodowane asymilacją tego pierwiastka przez rośliny (tab. 3). Zmiany w stężeniach związku biogenego NO₃ wiosną i latem, mogą dowodzić typowej biologicznej aktywności zlewni (Piątek i in., 2009). Najwyższe stężenia K, Na i SO₄ występowały podczas intensywnych opadów w porze letniej w całym okresie badań (tab. 3).

Stężenia mikroskładników (Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Sr, Zn) mogą stanowić podstawę do oceny czystości źródeł w BgPN. Średnie stężenia z dwóch lat badań tych pierwiastków przedstawiono w tabeli 5. Wartości dopuszczalne dla wód czystych nie zostały przekroczone, z wyjątkiem źródła na wysokości 780 m n.p.m., gdzie przekroczony został poziom Al (266,02 µg/dm³ przy wartości dopuszczalnej 200 µg/dm³, zgodnie z rozporządzeniami Ministra Środowiska z 2008 i 2010 r.). Należy zauważyć, że wyższe stężenie pierwiastków śladowych występowały w wodach źródeł o najniższych wartościach pH (tab. 3 i 5), co jest zrozumiałe, ponieważ w środowisku kwaśnym omawiane mikroelementy są bardziej mobilne.

PODSUMOWANIE

Pod względem cech fizycznych i chemicznych wody źródeł zlewni Markowego Potoku są typowe dla strefy hipogenicznej klimatu umiarkowanego, gdzie wodorowęglany dominują wśród anionów, a wapń – wśród kationów. Bez względu na porę roku źródła wykazywały typ HCO₃–Ca–Mg. Charakteryzowały się niską mineralizacją oraz odczynem pH od słabo kwaśnego do słabo zasadowego.

Stężenia większości składników były wyższe latem niż wiosną, co mogło być spowodowane wpływem roztopów wiosennych i procesami życiowymi szaty roślinnej w tym okresie.

VI klasa wydajności źródeł (wg podziału Mainzera) świadczy o wysokiej zasobności wodnej fliszu struktur wodonośnych tego obszaru. Na podstawie czterech terminów pomiarów źródeł Markowego Potoku wynika, że w większości z nich najwyższe ich wydajności powtarzały się w kwietniu. Wiosną występowała najniższa mineralizacja wody, co może dowodzić związku między natężeniem przepływu źródła a składem chemicznym wody (im wyższe wartości natężenia przepływu w źródle, tym niższe stężenie jonów).

Najniższe wartości odczynu pH wody powtarzalnie notowano w czasie wezbrania w lipcu, co może świadczyć o wpływie opadów atmosferycznych na skład chemiczny wód źródeł. Wzrost stężeń K, Na, SO₄, O latem może również świadczyć o wpływie opadów. Zauważono przypuszczalne oddziaływanie roślinności na skład chemiczny wód źródeł babiogórskich. Zaobserwowano wyraźne zmniejszenie stężenia jonów NO₃ latem podczas wyższych temperatur wody i powietrza. Prawdopodobnie jest to związane z asymilacją azotanów przez bujną roślinność latem.

Próbki wody przebadano pod kątem koncentracji mikroelementów, tj. Al, As, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Sr i Zn, i nie wykryto niepokojących oznak przekroczeń parametrów dopuszczalnych dla wód czystych. Wyjątkiem była woda ze źródła na wysokości 780 m n.p.m., gdzie przekroczone zostało dopuszczalne stężenie Al, co prawdopodobnie jest wynikiem naturalnych procesów geochemicznych oraz wpływu odczynu wody. Charakterystycznym procesem geochemicznym występującym w tym rejonie, mającym wpływ na wysokie stężenia Al w wodzie, jest buforowanie kwaśnych opadów na glinokrzemianach (składniki skał fliszowych).

Skład chemiczny wód źródeł w zlewni Markowego Potoku jest zbliżony do chemizmu wód wybranych źródeł na terenie północnej części BgPN (Malata, 2015).

Autorzy serdecznie dziękują Recenzentowi prof. dr hab. Ewie Krogulec oraz Redaktorowi Naczelnemu Przeglądu Geologicznego prof. dr hab. Andrzejowi Gąsiewiczowi za niezwykle cenne i przydatne uwagi, spostrzeżenia i wskazówki.

Pracę zrealizowano w ramach badań statutowych Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie – umowa 11.11.140.026.

LITERATURA

- CHOWANIEC J. 2009 – Studium hydrogeologii zachodniej części Karpat polskich. Biul. Państw. Inst. Geol., 434: 1–98.
- HOLEKSA J. & SZWAGRZYK J. 2002 – Szata roślinna. [W:] Ptaszycka-Jackowska D. (red.), Światy Babiej Góry. Wyd. Grafikon, Zawoja: 41–95.
- KABATA-PENDIAS A. & PENDIAS H. (red.) 1999 – Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa, s. 400.
- KSIĄŻKIEWICZ M. (red.) 1968 – Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski 1 : 50 000. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- ŁAJCZAK A. 1983 – Wody podziemne. [W:] Zabierzowski K. (red.), Park Narodowy na Babiej Górze. Przyroda i człowiek. Wyd. Zakł. Ochr. Przyr. i Zas. Nat. PAN, Warszawa–Kraków: 79–94.
- ŁAJCZAK A. 1998 – Charakterystyka hydrograficzna, zasoby wodne, zagrożenie wód i wykonanie szczegółowej mapy hydrograficznej Babiogórskiego Parku Narodowego. [W:] Łajczak A. (red.), Plan ochrony Babiogórskiego Parku Narodowego. Zawoja. Dyrekcja BgPN, s. 118 [maszynopis].
- ŁAJCZAK A. 2004 – Wody Babiej Góry. [W:] Wołoszyn W., Jaworski A. & Szwagrzyk J. (red.), Babiogórski Park Narodowy, Monografia Przyrodnicza. Kom. Ochron. Przyr. PAN, Kraków: 153–177.
- MALATA M. 2015 – Sezonowa zmienność fizykochemiczna źródeł Babiogórskiego Parku Narodowego. Prz. Nauk. Inż. Kszt. Środ., 67: 26–39.
- OBREŃBSKA-STARKEL B. 1963 – Klimat Babiej Góry. [W:] Szafer W. (red.), Babiogórski Park Narodowy. PWN, Kraków: 45–69.
- OSZCZYPKO N., CHOWANIEC N. & KONCEWICZ A. 1981 – Wodonośność piaskowców magurskich. Roczn. Pol. Tow. Geol., 51: 273–302.
- PASTERNAK K. 1983 – Wody powierzchniowe. [W:] Zabierzowski K. (red.), Park Narodowy na Babiej Górze. Przyroda i człowiek. Wyd. Zakł. Ochr. Przyr. i Zas. Nat. PAN, Warszawa–Kraków: 63–78.
- PAZDRO Z. & KOZERSKI B. (red.) 1990 – Hydrogeologia ogólna. Wyd. Geol., Warszawa, s. 623.
- PIĄTEK K. B., CHRISTOPHER S.F. & MITCHELL M.J. 2009 – Spatial and temporal dynamics of stream chemistry in a forested watershed. Hydro. and Eart. Syst. Scien., 13: 423–439. Doi:10.5194/hess-13-423-2009.
- POSTAWA A. 2005 – Zarys aktualnych warunków hydrogeologicznych Babiogórskiego Parku Narodowego. [W:] Postawa A. (red.), Współczesne Problemy Hydrogeologii. Wyd. PWN, Toruń: 839–841.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (Dz.U. z 2008 r. nr 143, poz. 896).
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. 2010 nr 72, poz. 466).
- WOLANIN A. 2014 – Zmiany cech fizycznych i chemicznych wód źródeł w zlewni Potoku Chochołowskiego (Tatry Zachodnie). Pr. Geograf., 138: 45–56. Doi: 10.4467/20833113PG.14.017.2699.
- WÓJCİK A., RĄCZKOWSKI A., MROZEK T., NESCIERUK P., MARCINIEN P. & ZIMNAL Z. 2010 – Mapa geologiczno-turystyczna Babiogórskiego Parku Narodowego 1 : 13 000. Wyd. PIG, Warszawa.
- ZIĘTARA T. 2004 – Rzeźba Babiej Góry. [W:] Wołoszyn W. i in. (red.), Babiogórski Park Narodowy, Monografia Przyrodnicza. Kom. Ochron. Przyr. PAN, Kraków: 109–135.