

Chemizm wód źródlanych zlewni Potoku Macelowego w Pieninach

The chemistry of springs water of the Macelowy stream catchment in the Pieniny Mts.

MARZENA SZOSTAKIEWICZ-HOŁOWNIA

Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, e-mail: marzena.szostakiewicz@uw.edu.pl

Abstract. The paper presents the results of the three year research conducted within the groundwater basin of the Marcelowy stream. The aim of the study was to determine the main factors affecting the chemical composition of ground waters within the drainage area. The study area is composed mainly of carbonates, sandstones, shales and marls. Ground waters are recharged by the infiltration of meteoric waters and discharged by the Marcelowy stream and its side inflows. The study showed that the chemical and physical features of waters change considerably along the way between rain waters and ground waters. Such changes result mainly from processes occurring in the aquifer. Hydrogeochemical models enable determination of the main reactions occurring within the aquifer. On that base, it was found that the chemical composition of groundwater within the discharge area of the Marcelowy stream is formed through the reactions occurring in the aquifer. The most important among them are the processes of dissolution of carbonates (calcite and dolomite) with CO₂ presence in the open system conditions.

Key words: spring, chemistry of water, hydrochemical model

WSTĘP

Źródło, jako naturalny wypływ wody podziemnej na powierzchni terenu, jest ważnym z hydrogeologicznego punktu widzenia obiektem badawczym. Znaczenie źródeł jest ogromne zwłaszcza w obszarach, gdzie nie ma innych punktów, na przykład otworów studziennych, pozwalających na badanie wód podziemnych. Przykładem takiego poligonu jest zlewnia Macelowego Potoku położona w obrębie Pienińskiego Parku Narodowego.

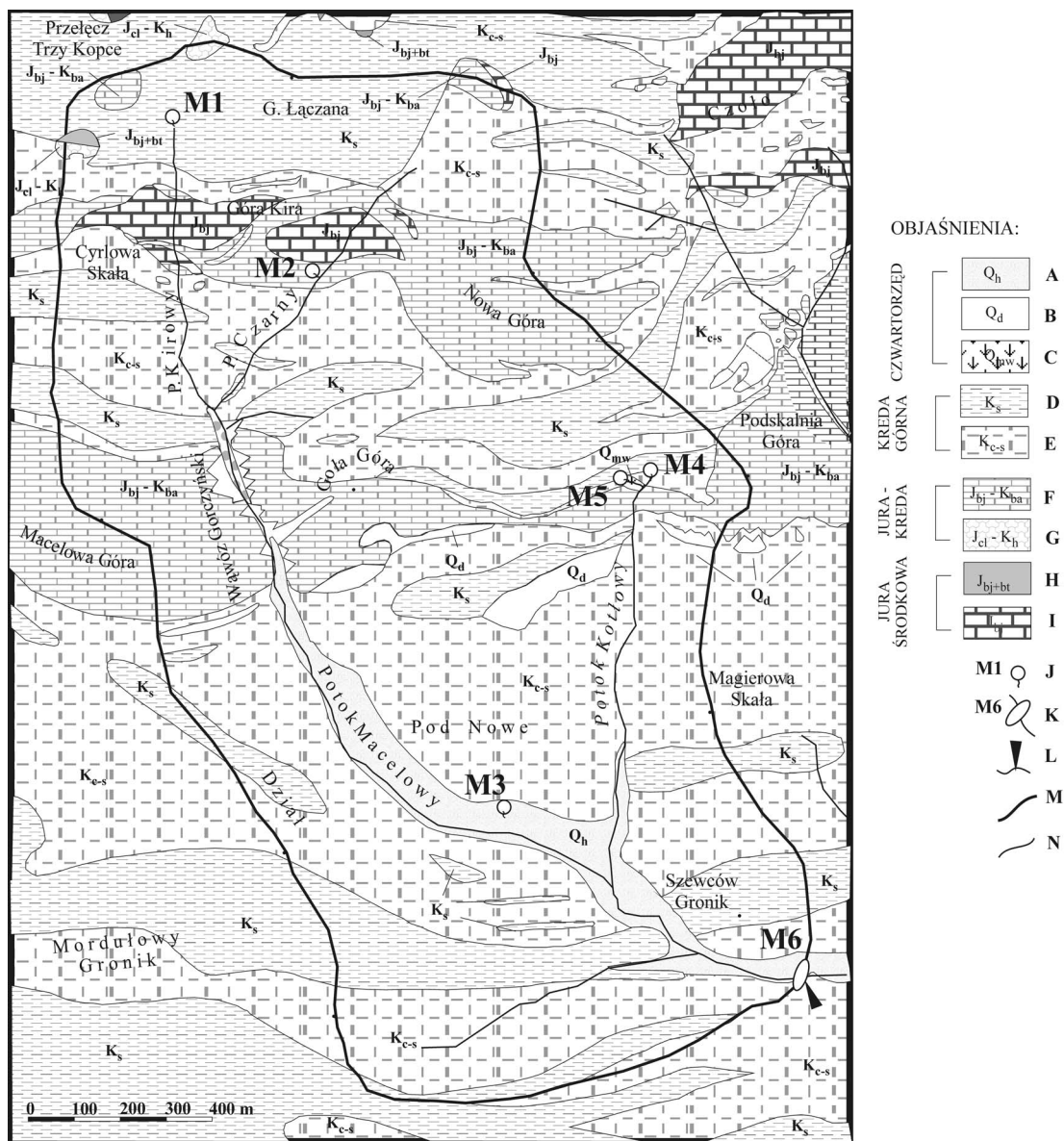
W artykule przedstawiono hydrochemiczną charakterystykę wód podziemnych tej zlewni, wykonaną na podstawie monitoringowych badań pięciu reprezentatywnych źródeł (Ryc. 1).

Wykonane prace umożliwiły również identyfikację głównych procesów kształtujących chemizm badanych wód podziemnych.

CHARAKTERYSTYKA TERENU BADAŃ

Zlewnia Macelowego Potoku znajduje się w południowej części Pienin Właściwych, na zachód od najwyższego wyniesienia tego pasma – Trzech Koron (982 m n.p.m.). Powierzchnia tego obszaru po przekrój zaopatrzonej w posterunek wodowskazyjny (punkt M6) wynosi 2,63 km² (Ryc. 1).

Badany poligon budują skały okruczowe zwięzłe (głównie piaskowce i łupki) oraz węglanowe (wapienie i margle). W ich składzie



Ryc. 1. Lokalizacja punktów badawczych: A – osady rzeczne tarasów niskich i wysokich, B – zwierzczyliny i koluwia, C – marwnca wapienna, D – piaskowce i łupki, E – margle pstre, globotruncanowe, F – wapienie rogowcowe, G – wapienie bulaste, H – wapienie krynowidowe – białe i czerwone, I – wapienie i margle, J – źródło, K – miejsce badań wód powierzchniowych, L – wodowskaz, M – granica badanej zlewni, N – potok. (Horwitz 1963; Kulka i in. 1985; Birkenmajer, Jednorowska 1984 oraz obserwacje własne autorki)

Fig. 1. The location of study springs: A – fluvial deposits of lower and upper terraces, B – weathering covers, C – fresh-water limestone, D – sandstones and shales, E – globotruncan, spotty marls, F – limestones with cherts, G – nodular limestones, H – crinoid limestones – white and red, I – limestones and marls, J – spring, K – the point of water surface research, L – water gauge, M – border of catchment, N – stream. (Horwitz 1963; Kulka i in. 1985; Birkenmajer, Jednorowska 1984 and the author's own research)

mineralnym dominują kalcyt i dolomit oraz krzemionka. Podrzędnie występują minerały ilaste (głównie illit), skalenie sodowe i potasowe, kwarc, chalcedon, syderyt, siarczki żelaza (głównie piryt), tlenki żelaza (głównie hematyt) i manganu (Birkenmajer 1958, 1959, 1979; Korczyńska-Oszacka 1969; Gucwa, Wiesser 1972; Watyha 1976; Birkenmajer, Jednorowska 1984; Kulka i in. 1991; Gucwa, Pelczar 1992).

Litologia tych utworów warunkuje rzeźbę zlewni. Odporne na wietrzenie wapienie w północnej części obszaru tworzą liczne skałki o prawie pionowych ścianach. Natomiast część zlewni zbudowana z piaskowców, łupków i margli charakteryzuje się łagodnymi zboczami, o niewielkich spadkach i deniwelacjach terenu.

Wody podziemne są zasilane przede wszystkim przez infiltrację wód opadowych, a drenowane przez Macelowy Potok, jego dopływy oraz źródła.

Na podstawie szczegółowego rozpoznania hydrogeologicznego poligonu obejmującego obszar zlewni potoku Macelowego stwierdzono występowanie 22 źródeł, zatem wskaźnik krenologiczny zlewni wynosi 8,4 źr./km². Jest on zbliżony do średniej wartości wyznaczonej przez Małecką i Humnickiego z zespołem (1999) dla obszaru Pienin Właściwych (7,2 źr./km²).

Spśród zidentyfikowanych źródeł, do szczegółowych badań monitoringowych, wybrano pięć o różnej pozycji morfologicznej i drenujących utwory o różnej litologii. Źródła M1 i M4 są położone w strefie wododziałowej, natomiast M2, M3 i M5 są to źródła stokowe. Wyływ źródła M2 znajduje się w strefie wapieni rogowcowych, a pozostałe źródła wypływają z utworów marglistych lub piaskowców przeławiconych łupkami (Ryc. 1).

Oprócz rzeźby terenu, warunków geologicznych i hydrogeologicznych, reżim źródeł jest również kształtowany przez warunki klimatyczne. Warto zatem zaznaczyć, iż pierwszy rok badań na tle wielolecia 1995–2004, zgodnie z podziałem Kaczorowskiej (1962), był rokiem suchym. Natomiast rok 2004 był rokiem bardzo wilgotnym. Dobór takiego okresu badawczego umożliwił charakterystykę monitorowanych źródeł w znacząco różniących się od siebie warunkach klimatycznych.

METODYKA BADAŃ


W latach 2002–2004 monitorowano wydajności źródeł metodą wolumetryczną oraz właściwości fizykochemiczne i skład jonowy wód źródłanych i opadowych (opróbowanych na terenie zlewni Macelowego Potoku). Oznaczano: temperaturę wody, odczyn, potencjał utleniająco-redukcyjny oraz przewodność elektrolityczną właściwą zgodnie z zaleceniami Witczaka i Adamczyka (1994). Pobrano również próbki wód do analitycznych oznaczeń stężeń makroskładników oraz wybranych mikroskładników wód (Fe, Mn, Al, SiO₂).

Zebrane dane terenowe i laboratoryjne wraz z oznaczonym na podstawie literatury składem mineralnym utworów budujących zlewnię umożliwiły wykonanie modeli numerycznych w programie PHREEQC v. 2.10 z bazą danych termodynamicznych phreeq.dat. Program ten umożliwia wykonanie modeli stanu roztworu wodnego, modeli wprost i odwrotnych. Pozwala uwzględnić parowanie, mieszanie się wód oraz zmiany temperaturowe na drodze filtracji, jak również jest najpowszechniej obecnie stosowanym i testowanym programem umożliwiającym modelowanie hydrogeochemiczne (Parkhurst, Appelo 1999; Macioszczyk, Witczak 1999).

Wykonano modele stanu roztworu wodnego umożliwiające określenie wskaźników nasycenia względem głównych faz mineralnych budujących warstwę wodonośną. W celu zapewnienia porównywalności wyników we wszystkich próbkach uwzględniono taki sam zakres oznaczanych składników. W przypadku, gdy stężenie danego analitu w wodzie było mniejsze niż granica jego oznaczalności, przyjmowano wartość stężenia równą połowie granicy jego oznaczalności (Witczak, Kania 2004).

Następnie wykonano modele odwrotne, umożliwiające rozpoznanie, które z faz mineralnych występujących na badanym poligonie podlegają rozpuszczaniu, a które wytrącaniu. Dane wyjściowe z modelu odwrotnego posłużyły do wykonania modeli wprost na drodze wody opadowe – wody podziemne (Tab. I). W modelu wprost oprócz reakcji rozpuszczania i wytrącania uwzględniono również parowanie i zmiany temperaturowe na drodze filtracji.

Tabela I. Schemat weryfikacji modelu wprost na przykładzie źródła Macelowego Potoku w Pienińskim Parku Narodowym
Table I. Testing of the forward model (example of spring of Macelowy Stream catchment – Pieniny National Park)

Opad atmosferyczny Precipitation		 Faza rozpuszczana Dissolved phase		Woda podziemna (źródło M1) Groundwater (spring M1)		Błąd* Error*			
				Parametry fizykochemiczne z modelu Physico-chemical parameters of the model			Parametry fizykochemiczne pomierzone Physico-chemical parameters measured		
mol/dm ³		mol/dm ³		mol/dm ³		mol/dm ³		%	
Na	1.00E-05	Kalcyt	9.13E-04	Na	1.01E-04	Na	9.79E-05	-1.36	
K	4.35E-06	Dolomit	3.62E-04	K	9.73E-06	K	9.47E-06	-1.35	
Ca	7.54E-05	CO ₂ (g)	1.97E-03	Ca	1.71E-03	Ca	1.65E-03	-1.73	
Mg	1.56E-05	Gips	3.20E-04	Mg	3.75E-04	Mg	3.60E-04	-1.95	
Fe	1.79E-08	Skaleń potasowy	2.82E-05	Fe	1.86E-08	Fe	1.79E-08	-1.86	
Mn	1.82E-08	Albit	7.55E-05	Mn	1.87E-08	Mn	1.82E-08	-1.19	
Al	4.08E-07	Halit	1.01E-05	Al	8.32E-06	Al	8.45E-06	0.79	
SiO ₂	3.99E-07	Hematyt	8.62E-09	SiO ₂	2.09E-05	SiO ₂	2.10E-05	0.29	
Cl	6.69E-05	Piroluzyt	8.66E-09	Cl	1.10E-04	Cl	1.12E-04	0.72	
SO ₄	2.60E-06			SO ₄	3.24E-04	SO ₄	3.33E-04	1.46	
HCO ₃	1.22E-04	Faza wytrącana Precipitated phase		HCO ₃	3.81E-03	HCO ₃	3.58E-03	-3.11	
pH	7.33	Syderyt	2.55E-08	pH	7.52	pH	7.53		
pe	7.70	Illit	4.17E-05	pe	7.94	pe	7.93		
		SiO ₂ (a)	1.45E-04						

* obliczony wg wzoru: (dane pomierzone – dane z modelu) / (dane pomierzone + dane z modelu) * 100%
 calculated from the formula: (analytical data – data from model) / (analytical data + data from model) * 100%

Weryfikację wykonanych modeli przeprowadzono dwuetapowo: jakościowo – odrzucając modele, w których transfery mas były przyrodniczo niemożliwe, ilościowo – przez porównanie danych wyjściowych z modelu z danymi analitycznymi uzyskanymi w trakcie badań terenowych i laboratoryjnych uzyskując duże zgodności przekraczające 95% (Tab. I).

WYNIKI

Wydajność badanych źródeł

Badane źródła pod względem średniej wydajności zaliczono do VIa klasy O. Meinzera (0,1–0,5 dm³/s). Największą średnią wydajność stwierdzono w źródle M2 (0,41 dm³/s), najmniejszą w źródle M5 (0,11 dm³/s). Jedyne dwa spośród badanych źródeł charakteryzują się stałym wypływem.

Warto również zwrócić uwagę na sezonową zmienność wydajności, obserwowaną we

wszystkich źródłach, niezależnie od ich pozycji morfologicznej i drenowanych utworów. Pozwala to stwierdzić, iż wydajność monitorowanych źródeł jest uzależniona od warunków klimatycznych. Najmniejsze wydajności stwierdzono w miesiącach zimowych, kiedy zasilanie wód podziemnych jest utrudnione lub praktycznie nie występuje. Największe wartości zaś notuje się latem, szczególnie po dużych opadach deszczu (Szostakiewicz 2005).

Hydrochemiczna charakterystyka wód źródlanych

Wody podziemne drenowane przez badane źródła cechują się odczynem słabo zasadowym, charakterystycznym dla wód płynących obszarów zbudowanych ze skał węglanowych. Wartości potencjału utleniająco-redukcyjnego wskazują na istnienie warunków utleniających w warstwie wodonośnej (Tab. II). Wartości pH zawierające się w przedziale 7,20–7,88 przy

Tabela II. Właściwości fizykochemiczne wód podziemnych zlewni Macelowego Potoku w Pienińskim Parku Narodowym (wartości średnie, n = 40)**Table II.** The average physico-chemical properties of the groundwater in Macelowy Stream (Pieniny National Park) (n = 40)

Właściwości Properties	Źródło Spring	M1	M2	M3	M4	M5
Temperatura [°C] Temperature [°C]		7,8	7,8	9,9	7,0	7,4
Odczyn [-] Water reaction [-]		7,73	7,88	7,20	7,40	7,73
Potencjał redoks [mV] Redox potential [mV]		417	375	394	383	385
Mineralizacja ogólna [mg/dm ³] Mineralization of water [mg/dm ³]		376	404	496	477	431
Twardość ogólna [mg CaCO ₃ /dm ³] Total hardness of water [mg CaCO ₃ /dm ³]		222	248	305	292	269
Twardość węglanowa [mg CaCO ₃ /dm ³] Carbonate hardness of water [mg CaCO ₃ /dm ³]		212	224	292	272	242
Twardość niewęglanowa [mg CaCO ₃ /dm ³] Noncarbonate hardness of water [mg CaCO ₃ /dm ³]		11	25	17	20	28

Eh rzędu 375–417 mV pozwalają stwierdzić, iż badane wody należą do strefy aktywnej wymiany pokryw zwietrzelinowych skał węglanowych (Macioszczyk, Dobrzyński 2002). Tezy te znajdują potwierdzenie w budowie geologicznej zlewni Macelowego Potoku (Ryc. 1).

Na duże znaczenie rozpuszczania węglanów w kształtowaniu chemizmu tych wód może również wskazywać wartość twardości wód. Zgodnie z klasyfikacją Pazdro i Kozerskiego (1990) są to wody średnio twarde i twarde. Wyraźnie zaznacza się w nich przewaga twardości węglanowej, wywołanej obecnością głównie węglanów wapnia i magnezu, nad twardością niewęglanową przeważnie związaną z występowaniem siarczanów, chlorków, azotanów, fosforanów wapnia i magnezu (Tab. II).

Mineralizacja ogólna monitorowanych wód zawiera się w przedziale od 100 do 500 mg/dm³, zatem wg klasyfikacji Pazdro i Kozerskiego (1990) są to wody słodkie. Wyjątek stanowią wody drenowane przez źródło M3. W trzech sezonach badawczych (listopad 2002, wrzesień 2003 i październik 2004) stwierdzono występowanie akratopogów o mineralizacji ogólnej większej od 500 mg/dm³. Źródło to znajduje się u podnóża połogięgo stoku, zatem większe stężenie

składników rozpuszczonych w wodach podziemnych może być związane z dłuższym czasem kontaktu wód zasilających to źródło z ośrodkiem skalnym.

W składzie jonowym monitorowanych wód dominują jony wapniowe, magnezowe i wodorowęglanowe. Znaczący jest też udział jonów siarczanowych, lecz nie przekracza on 10% mvali. Pozostałe makroskładniki występują w mniejszej ilości przeważnie kilku procent miliwali (Tab. III). W zlewni Macelowego Potoku zatem występują głównie wody trzyjonowe typu HCO₃ – Ca – Mg (57%) i podrzędnie wody dwujonowe typu HCO₃ – Ca (43%).

Należy podkreślić, iż wahania sezonowe stężeń poszczególnych makro i mikroskładników wód są niewielkie, a skład jonowy wód drenowanych przez poszczególne źródła jest do siebie zbliżony (Tab. III).

Pełniejszą hydrochemiczną charakterystykę wód podziemnych umożliwi obliczenie wskaźników nasycenia wód (SI) względem wybranych faz stałych budujących warstwę wodonośną oraz ciśnienia parcjalego dwutlenku węgla. Dodatnia wartość wskaźnika nasycenia wskazuje na przesylenie wód względem danego minerału, zatem może się on potencjalnie wytrącać. Natomiast

Tabela III. Średni skład chemiczny wód podziemnych (n=40) w zlewni Macelowego Potoku w Pienińskim Parku Narodowym

Table III. The average composition of the groundwater Macelowy Stream catchment – Pieniny National Park (n=40)

Składnik Element	Źródło Spring				
	M1	M2	M3	M4	M5
mval/dm ³					
Na ⁺	0,20	0,16	0,15	0,12	0,14
K ⁺	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03
Ca ²⁺	3,60	3,82	4,39	4,10	3,98
Mg ²⁺	0,84	1,15	1,69	1,73	1,40
Cl ⁻	0,11	0,16	0,11	0,13	0,13
SO ₄ ²⁻	0,54	0,60	0,46	0,69	0,62
HCO ₃ ⁻	4,24	4,47	5,83	5,43	4,84
mg/dm ³					
Fe (og.)	0,012	0,011	0,009	0,018	<0,005
Mn (og.)	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Al (og.)	0,23	0,39	0,07	<0,05	0,24
SiO ₂	0,18	0,25	0,29	0,23	0,26

wartość ujemna świadczy o tym, że wody są względem tego minerału niedosycone, zatem może się on potencjalnie rozpuszczać.

Wody podziemne zlewni Macelowego Potoku są silnie przesycone względem tlenków (hematyt) i wodorotlenków żelaza (goethyt), natomiast niedosycone względem glinokrzemianów (z wyjątkiem illitu), gipsu i amorficznej krzemionki. Względem kalcytu i dolomitu są w stanie bliskim równowagi (Tab. IV).

Stan równowagi względem kalcytu i dolomitu oraz wartości ciśnienia parcjalnego dwutlenku węgla rzędu 10^{-1,7}–10^{-2,2} (charakterystyczne dla wód będących w kontakcie z glebami) wskazują na otwarty system rozpuszczania węglanów. W takim systemie nie ma ograniczeń w dostarczaniu dwutlenku węgla, generowanego np. w wyniku degradacji materii organicznej (Appelo, Postma 1993).

CZYNNIKI KSZTAŁTUJĄCE CHEMIZM WÓD PODZIEMNYCH ZLEWNI MACELOWEGO POTOKU

Rozpoznanie i określenie udziału poszczególnych czynników w kształtowaniu chemizmu wód podziemnych jest jednym z istotnych elementów

Tabela IV. Średnie wartości wskaźników nasycenia względem wybranych faz (n=40) w zlewni Macelowego Potoku w Pienińskim Parku Narodowym

Table IV. The average SI values of chosen phases (n=40) of the Macelowy Stream catchment – Pieniny National Park

Faza Phase	Źródło – Spring				
	M1	M2	M3	M4	M5
Kalcyt	-0,02	0,46	-0,02	0,09	0,29
Dolomit	-0,82	0,22	-0,58	-0,37	-0,07
Syderyt	-2,09	-1,73	-2,25	-1,86	-2,11
CO ₂ (g)	-2,14	-2,56	-1,75	-2,00	-2,30
Gips	-2,11	-2,06	-2,16	-1,98	-2,03
Albit	-3,33	-2,89	-3,46	-3,93	-3,00
Skaleń potasowy	-1,65	-0,80	-1,51	-1,66	-0,91
Illit	2,33	2,91	1,97	1,38	2,87
Halit	-9,34	-9,25	-9,45	-9,47	-9,37
Hematyt	12,65	13,61	10,41	11,49	12,18
Goethyt	5,36	5,84	4,24	4,79	5,13
SiO ₂ (a)	-1,67	-1,57	-1,44	-1,55	-1,53

hydrogeologicznej i hydrogeochemicznej charakterystyki reżimu drenujących je źródeł.

W pierwszym etapie prac wykorzystano prosty schemat obliczeniowy umożliwiający określenie udziału ładunków wnoszonych z wodami opadowymi, ewapotranspiracji i procesów zachodzących w warstwie wodonośnej (Małecki, Szostakiewicz 2006). Następnie wyniki zweryfikowano modelem numerycznym. Model ten umożliwił również rozpoznanie dominujących procesów zachodzących w warstwie wodonośnej.

W celu oszacowania wpływu poszczególnych procesów na chemizm monitorowanych wód podziemnych określono dla całego okresu badawczego wartość parowania. Obliczono je wzorem Turca (Soczyńska 1993), przystosowanym do warunków polskich przez Mikulika (1961). Wzór ten pozwala na określenie rocznej wartości parowania terenowego na podstawie średniej rocznej temperatury powietrza i wysokości opadu atmosferycznego (Tab. V).

Wykorzystując średnią rzeczywistą roczną wartość opadu i parowania oszacowano naturalny stopień zagęszczenia wód opadowych. W wyniku ewapotranspiracji z systemu zostało usunięte 442 mm wody, a pozostało 511 mm (953 – 442 = 511). Dzieląc wysokość opadu rzeczywistego przez ilość wody pozostałą w systemie

Tabela V. Evapotranspiracja (obliczona metodą Turca) oraz wybrane dane klimatyczne (stacja Sromowce Niżne) w pobliżu zlewni Macelowego Potoku w Pienińskim Parku Narodowym

Table V. Evapotranspiration calculated using the Turc methods and selected climatic data (Sromowce Niżne weather station near the Macelowy Stream catchment – Pieniny National Park)

Okres badawczy Period	Opad rzeczywisty* Actual precipitation* [mm/year]	Średnia roczna temperatura powietrza Average annual air temperature [°C]	Evapotranspiracja Evapotranspiration [mm]
2003	743	6,3	429
2004	1163	6,4	455
2003–2004	953	6,4	442

* poprawka wg Chomicza (1976)
corrections after Chomicz (1976)

(953 : 511 = 1,86) oszacowano naturalny stopień zagęszczenia wód opadowych w wyniku parowania terenowego wynoszący około 1,9.

Obliczony przy wykorzystaniu danych klimatycznych stopień zagęszczenia wód opadowych zweryfikowano wykorzystując zmiany stężeń chlorków na drodze opad – wody podziemne. Wybrano jony chlorkowe, ponieważ są składnikiem chemiczne neutralnym. Ich stężenia warunkują głównie procesy fizyczne i teoretycznie powinny być proporcjonalne do stopnia zagęszczenia wód. Zależność ta może być zaburzona procesami zachodzącymi na kontakcie faza ciekła – faza stała. Zdaniem Nkedi-Kizza i in. (1982) i Grffioen i in. (1992) przy odczynie roztworu glebowego przekraczającym 6,0 jon chlorkowy nie podlega adsorpcji i jest neutralny w stosunku do głównych minerałów budujących warstwę wodonośną. Odczyn badanych wód jest większy niż 7,0, zatem można założyć, że chlorki w analizowanych warunkach są składnikiem chemiczne neutralnym.

W badanym okresie średnie stężenie chlorków w wodach opadowych wynosiło 2,59 mg/dm³, a w wodach podziemnych 4,57 mg/dm³. Stopień zagęszczenia roztworu, oszacowany na podstawie stężeń chlorków, wynosił 1,8 i był bardzo zbliżony do wyznaczonego przy wykorzystaniu danych klimatycznych.

Wykorzystując tak obliczony stopień zagęszczenia wód opadowych oszacowano ilościowo udział poszczególnych czynników wpływających na mineralizację wód podziemnych:

- substancje rozpuszczone w wodach opadowych (29 mg/dm³);
- procesy fizyczne związane z parowaniem (zateżnienie składników) [29 mg/dm³ (wody opadowe) * 1,8] – 29 mg/dm³ = 23 mg/dm³;
- całokształt reakcji chemicznych w warstwie wodonośnej 437 mg/dm³ (wody podziemne) – [29 mg/dm³ (wody opadowe) + 23 mg/dm³ (efekt parowania)] = 385 mg/dm³ (Tab. VI).

Tabela VI. Porównanie obliczeń (dwoma metodami) procentowego udziału wpływu analizowanych czynników na chemizm wód podziemnych w zlewni Macelowego Potoku w Pienińskim Parku Narodowym

Table VI. The results of investigations of the contribution of individual factors (in %) affecting chemical composition of groundwater in the Macelowy Stream catchment (Pieniny National Park), using the two methods

Czynniki kształtujące chemizm wód Factors affecting chemical composition of groundwater	Substancje rozpuszczone w wodach opadowych Rainwater components [%]	Procesy fizyczne związane z parowaniem Evapotranspiration-related physical processes [%]	Całokształt reakcji chemicznych w warstwie chemicznych w warstwie Chemical reactions within the soil zone [%]
Analiza na podstawie danych klimatycznych Climatic data-based analysis	7	5	88
Model hydrochemiczny Geochemical model	6	5	89

Szersze udokumentowanie i weryfikację powyższej analizy umożliwiło wykonanie modeli numerycznych. Uzyskane w wyniku modelowania hydrochemicznego udziały poszczególnych czynników w kształtowaniu chemizmu wód podziemnych były podobne w stosunku do oszacowanych na podstawie danych klimatycznych (Tab. VI).

Z powyższego zestawienia wynika, iż chemizm monitorowanych wód podziemnych jest kształtowany głównie przez reakcje chemiczne zachodzące w warstwie wodonośnej.

Dalsza analiza zmian wartości wskaźników nasycenia na drodze wody opadowe – wody podziemne względem głównych faz mineralnych budujących wodonosiec oraz dane wyjściowe z modeli hydrochemicznych umożliwiły rozpoznanie procesów decydujących o chemizmie wód. Właściwości fizykochemiczne i skład jonowy wód podziemnych zlewni Macelowego Potoku jest głównie kształtowany przez rozpuszczanie węglanów (kalcytu i dolomitu) w obecności dwutlenku węgla w systemie otwartym oraz przez rozpuszczanie gipsu, w niewielkich ilościach halitu, rozpad skałeni, w wyniku którego powstają minerały ilaste (głównie illit) i utleniania siarczków żelaza (pirytu).

WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynika, iż wydajności badanych źródeł są niewielkie i zaliczono je do VIa klasy O. Meinzera ($0,1-0,5 \text{ dm}^3/\text{s}$).

Wody podziemne, drenowane przez monitorowane źródła, są to wody słodkie, o odczynie słabo zasadowym, potencjale utleniająco-redukcyjnym, wskazującym na utleniające warunki w warstwie wodonośnej, średnio twarde i twarde z wyraźną przewagą twardości węglanowej nad niewęglanową. W ich składzie chemicznym dominują jony wapniowe, magnezowe i wodorowęglanowe.

Analiza wartości wskaźników nasycenia badanych wód wskazuje, iż są one przesycone względem tlenków (hematyt) i wodorotlenków żelaza (goethyt), natomiast niedosycone względem glinokrzemianów (z wyjątkiem illitu), gipsu i amorficznej krzemionki. Względem kalcytu i dolomitu są w stanie bliskim równowagi.

Chemizm tych wód jest kształtowany głównie przez rozpuszczanie węglanów (kalcytu i dolomitu) w obecności dwutlenku węgla w systemie otwartym oraz rozpuszczanie gipsu, w niewielkich ilościach halitu oraz rozpad skałeni, w wyniku którego powstają minerały ilaste (głównie illit) i utlenianie siarczków żelaza (pirytu).

PIŚMIENNICTWO

- Appelo C.A.J., Postma D. 1993. Geochemistry groundwater and pollution. — Rotterdam.
- Birkenmajer K. 1958. Przewodnik geologiczny po pienińskim pasie skałkowym. Część I, III. — Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- Birkenmajer K. 1959. Przekroje geologiczne przez Polskę – Pieniny. — Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- Birkenmajer K. 1979. Przewodnik geologiczny po pienińskim pasie skałkowym. — Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- Birkenmajer K., Jednorowska A. 1984. Stratygrafia górnej kredy płaszczowiny pienińskiej okolic Sromowiec Niżnych w Pieninach. — *Studia Geologica Polonica*, **83**(5): 25–50.
- Chomicz K. 1976. Opady rzeczywiste w Polsce. — *Przegląd Geofizyczny*, **21**(1): 19–25.
- Griffioen, J., Appelo, C.A.J., Van Veldhuizen, M. 1992. Practice of chromatography: deriving isotherms from elution curves. — *Soil Science Society of American Journal*, **56**: 1429–1436.
- Gucwa I., Wiesser T. 1972. O utworach wulkanoklastycznych z okolicy Sromowców Niżnych (Pieniński Pas Skałkowy). — *Kwartalnik Geologiczny*, **16**(2): 490–491.
- Gucwa I., Pelczar A. 1992. Katalog analiz chemicznych skał Karpat Polskich za lata 1963–1985. Cz. 1. Skały osadowe. — Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- Horwitz L. 1963. Budowa geologiczna Pienin. Mapa Geologiczna Pienin w skali 1: 10 000. Arkusze: zachodni i wschodni. — *Prace Instytutu Geologii*, tom 38, Warszawa.
- Kaczorowska Z. 1962. Opady w Polsce w przekroju wieloletnim. — *Instytut Geografii PAN, Prace Geograficzne*, nr 3, Warszawa.
- Kondracki J. 2002. Geografia regionalna Polski. — Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Korczyńska-Oszacka B. 1969. Badania mineralogiczne skał marglistych przy zastosowaniu kompleksonu III. — *Prace Mineralogiczne Komitetu Nauk Mineralogicznych PAN, Oddział w Krakowie*, ss. 59–68.
- Kulka A., Rączkowski W., Żyto K., Gućic S., Paul Z., 1985. Szczegółowa mapa geologiczna Polski w skali 1: 50 000

- arkusz Szczawnica – Krościenko. — Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- Kulka A., Rączkowski W., Żytko K., Paul Z. 1991. Objąsnienia do Szczegółowej mapy geologicznej polski w skali 1: 50 000. Arkusz Szczawnica – Krościenko. — Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- Macioszczyk A., Dobrzyński D. 2002. Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. — Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Macioszczyk A., Witczak S. 1999. Współczesne problemy hydrogeochemii. — Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, **388**: 139–156.
- Małecka D., Humnicki W. 1999. Hydrogeologiczna charakterystyka Pienińskiego Parku Narodowego i obszarów przyległych. — Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Uniwersytetu Warszawskiego, msk., Warszawa.
- Małecki J., Szostakiewicz M. 2006. The role of evapotranspiration in the forming of the chemical composition of shallow groundwater (the Polish Tatras). — *Acta Geologica Polonica*, **56**(4): 485–492.
- Mikulik S., 1961. Zbadanie przydatności niektórych empirycznych metod wyznaczania normalnego parowania terenowego dla Polski Środkowej. — Biuletyn Państwowego Instytutu Hydrologiczno-Meteorologicznego, zesz. 2, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa.
- Nkedi-Kizza, P., Brusseau, M. L., Rao, P.S.C. 1989. Non-equilibrium sorption during displacement of hydrophobic organic chemicals and 45 Ca through soil columns with aqueous and mixed solvents. — *Environmental Science & Technology*, **23**: 814–820.
- Parkhurst D. L., Appelo C.A.J. 1999. User's Guide to PHREEQC (version 2) – a Computer Program for Speciation, Batch – Reaction, One – Dimensional Transport, and Invers Geochemical Calculations. — US. Geological Survey Water – Resources investigations Report 99-4259, Denver.
- Pazdro Z., Kozerski B. 1990. Hydrogeologia ogólna. — Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- Soczyńska U. 1993. Podstawy hydrologii dynamicznej. — Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa.
- Szostakiewicz M. 2005. Ocena denudacji chemicznej w wybranych zlewniach Karpat Wewnętrznych [rozprawa doktorska]. — Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, msk., 104 s., 6 zał.
- Watycha L. 1976. Objąsnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski w skali 1: 50 000. Arkusz Nowy Targ. — Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- Witczak S., Adamczyk A. 1994. Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników wód podziemnych i metod ich oznaczania. Tom II. — PİOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.
- Witczak S., Kania J. 2004. Szkolenie pracowników PSH w zakresie modelowania hydrogeochemicznego oddziaływań woda – skała programem PHPEEQC (materiały szkoleniowe).

SUMMARY

The paper presents the results of a two-year research conducted over 2003 and 2004 in the groundwater basin of the Marcelowy stream. The aim of the study was to determine the main factors affecting the chemical composition of groundwaters within the drainage area. The study area is composed mainly of carbonates, sandstones, shales and marls (Fig. 1). Groundwaters are recharged by the infiltration of meteoric waters and discharged by the Marcelowy stream and its side inflows (Tab. V). The chemical composition of rainwater was dominated by calcium, magnesium and bicarbonate ions (Tab. III, IV). The overall mineralization varied from 376 to 496 mg/dm³. The pH was slightly alkaline between 7.2–7.88 (Tab. II). This water reaction is characteristic for water flowing through limestone areas, which is consistent in the results of the mineral composition of rocks building polygon.

The study showed that the chemical and physical features of waters change considerably along the way between rain waters and groundwaters. Such changes result mainly from processes occurring in the aquifer. Definitely, the content of the dissolved ions in rain waters and the rise of their concentration plays less important role as a result of water evaporation (Tab. VI).

Hydrogeochemical models made with the application of the computer code PHREEQC enable determination of the main reactions occurring within the aquifer (Tab. I). The applicability of the models were verified by the comparison of the output data with the results of field and laboratory analyses. The agreements about 95% were obtained (Tab. I). On that base it was found, that the chemical composition of groundwater within the discharge area of the Marcelowy stream is formed through the reactions occurring in the aquifer. Among them the most important are processes of dissolution of carbonates (calcite and dolomite) with CO₂ presence in the open system conditions.