

ZMIANY CECH FIZYCZNYCH I CHEMICZNYCH WÓD ŹRÓDEŁ W ZLEWNI POTOKU CHOCHOŁOWSKIEGO (TATRY ZACHODNIE)

Anna Wolanin

Changes in the physical and chemical properties of springwater in the Chochołowski Potok catchment (Western Tatras)

Abstract: The purpose of this paper is to describe the variability of the physical and chemical characteristics of springwater in the Chochołowski Potok catchment. Eleven springs were selected for research purposes. The research was performed from November 2008 to October 2009. Ca^{2+} was found as the most common cation, and HCO_3^- was the most common anion in the analysed springwater. The spatial variability of the physical and chemical parameters depends on the geology of an area. Most of the physical and chemical properties of springwater are characterized by seasonal variability. Only a few seasonal differences of the physical and chemical parameters of water are statistically significant (ANOVA). The seasonal changes in springwater chemistry are characterized by high ion concentrations during dry periods in the autumn and winter and low ion concentrations during snowmelt and rainfall-induced floods during the spring and summer. Four factors controlling the physical and chemical properties of springwater were identified.

Keywords: springs, water chemistry, seasonality, Tatra Mts.

Zarys treści: Badaniami objęto 11 źródeł położonych w Dolinie Chochołowskiej w Tatrach Zachodnich. W rytmie miesięcznym mierzono wydajność, cechy fizyczne i chemiczne oraz skład chemiczny wody źródeł. W składzie chemicznym wody źródeł dominowały Ca^{2+} i HCO_3^- , a ze związków biogennych NO_3^- , przy czym te ostatnie występowały w niewielkich stężeniach. Wyniki badań wykazały, że występują sezonowe zmiany większości cech fizycznych i chemicznych wody, ale stwierdzone różnice przeważnie nie były istotne statystycznie (ANOVA).

Najwyższe wartości większości cech fizycznych i chemicznych wody występowały zimą, a najniższe wiosną i latem. Występuje także przestrzenne zróżnicowanie cech fizycznych i chemicznych wody. Stwierdzono, że cechy fizyczne i chemiczne wody źródeł kształtowane były przez zróżnicowaną budowę geologiczną zlewni, warunki klimatyczne, proces rozcieńczania oraz aktywność biologiczną zlewni.

Słowa kluczowe: źródła, chemizm wody, sezonowość, Tatry

Wstęp

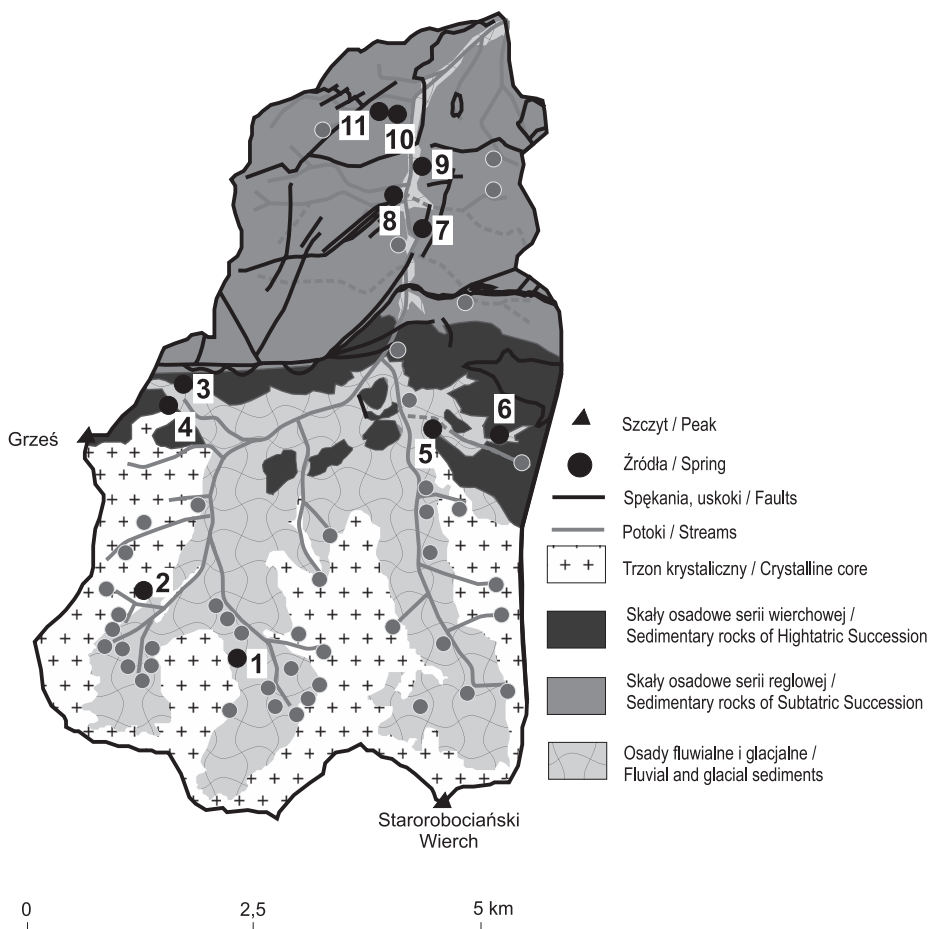
W geosystemach wysokogórskich różnice cech fizycznogeograficznych między poszczególnymi zlewniami mogą być bardzo duże. Może to prowadzić do występowania zróżnicowania w chemizmie wody i różnic w funkcjonowaniu geosystemu. Do najważniejszych czynników, które decydują o chemizmie wody, należą: rodzaj skał, roślinność, wykształcenie i rodzaj gleb, warunki klimatyczne, rzeźba. Wody źródeł, w których nie występuje silna presja antropogeniczna, charakteryzują się naturalną zmiennością cech chemicznych. Wybrana zlewnia i źródła stwarzają jeszcze możliwość poznania naturalnego rytmu i określenie czynników kształtujących chemizm wód źródeł.

Badania chemizmu wód źródeł tatrzańskich prowadzili między innymi: Małecka (1989, 1997), Ziemońska (1973), Oleksynowa i Komornicki (1960, 1996), Opołka-Gądek (1996), Barczyk (2008), Wolanin i Żelazny (2010), Żelazny (2012), Żelazny i in. (2013). Ich badania wskazują na występowanie zależności między budową geologiczną a cechami fizycznymi i chemicznymi wody źródeł. Rzadziej prowadzone były badania sezonowej zmienności chemizmu źródeł tatrzańskich (Żelazny i in. 2009; Wolanin i Żelazny 2010; Żelazny 2012; Wójcik 2012). Stwierdzono, że wysokie wartości większości cech fizycznych i chemicznych wody występują w okresie jesienno-zimowym, a niskie – wiosną i latem. Celem opracowania jest określenie zmian chemizmu wód źródeł w zlewni Potoku Chochołowskiego w Tatrach Zachodnich oraz próba wyznaczenia czynników kształtujących ich chemizm.

Obszar badań

Zlewnia Potoku Chochołowskiego leży w Tatrach Zachodnich. Jest największą doliną w polskiej części Tatr. Obszar badań jest położony w obrębie Tatrzańskiego Parku Narodowego. Cechą tego obszaru jest występowanie piętrowego układu warunków klimatycznych (Hess 1996), roślinności (Piękoś-Mirkowa, Mirek 1996), gleb (Skiba 2002). Obieg wody w badanej zlewni charakteryzuje się naturalnym fizykochemicznym funkcjonowaniem, ze względu na niewielką presję antropogeniczną.

Wody w zlewni Potoku Chochołowskiego drenują różne pod względem geologicznym rodzaje skał. Południowa część zlewni, wchodząca w skład trzonu krystalicznego, zbudowana jest z gnejsów i łupków krystalicznych. Od północy do trzonu krystalicznego przylegają serie wierchowa i regłowa, zbudowane ze skał osadowych, głównie wapieni, dolomitów, łupków i piaskowców. Serie te są sfałdowane w szereg płaszczowin i pocięte gęstą siecią uskoków, szczelin i spękań (ryc. 1; Bac-Moszasz-wili i in. 1979).



Ryc. 1. Położenie badanych źródeł na tle budowy geologicznej zlewni Potoku Chochołowskiego
Fig. 1. Location of the investigated springs in relation to the geology of the Chochołowski Potok catchment

Wybrane do badań źródła różnią się pod względem skał, jakie drenują, położenia nad poziomem morza i wydajności (tab. 1). Dwa źródła reprezentują wody krążące w skałach trzonu krystalicznego Tatr, cztery źródła – wody serii wierchowej, i pięć źródeł – wody serii reglowej. Różnica wysokości pomiędzy najniżej a najwyżej położonym źródłem wynosi 400 m. Średnia wydajność badanych źródeł waha się od $0,1 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ do $610 \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Najwyższą wydajność ma źródło 7 (Wywierzysko Chochołowskie).

Tab. 1. Charakterystyka badanych źródeł
Table 1. Characteristics of the investigated springs

Nr źródła/ Number of spring	Wysokość Elevation [m a.s.l.]	Tektonik Tectonics	Skały Rocks	Średnia wydajność Mean discharge [$\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
1	1315	trzon krystaliczny crystalline core	utwory fluwioglacjalne, alaskity fluvioglacial sediments, alaskites	3,26
2	1380		skały metamorficzne metamorphic rocks	0,24
3	1270	seria wierchowa high-tatric succession	dolomity, wapień, łupki dolomites, limestones, shales	1,40
4	1260		piaskowce kwarcytyczne, łupki quartzitic sandstones, shales	1,90
5	1100		piaskowce kwarcytyczne, łupki, utwory fluwioglacjalne quartzitic sandstones, shales, fluvioglacial sediments	7,80
6	1285		dolomity, wapień, łupki, piaskowce dolomites, limestones, shales, sandstones	1,80
7	1000		wapień, dolomity limestones, dolomites	610,00
8	995	seria reglowa sub-tatric succession	wapień / limestones	0,70
9	1000		wapień, margle/limestones, marls	0,60
10	980		dolomity, wapień	0,11
11	980		dolomity, limestones	0,10

W czasie badań średnia roczna temperatura powietrza wynosiła $4,4^\circ\text{C}$, a suma opadów – 1721 mm. Najchłodniejszym miesiącem był styczeń ($-4,8^\circ\text{C}$), a najcieplejszym – lipiec ($14,4^\circ\text{C}$). Najwyższą sumę opadów zanotowano w czerwcu (278 mm), a najniższą – w kwietniu (16 mm). Pokrywa śnieżna występowała od października do maja, w sumie przez 167 dni (National Climatic Data Center 2008–2009).

Metody badań

Do badań wybrano 11 źródeł położonych w zlewni Potoku Chochołowskiego w Tatrach Zachodnich (ryc. 1). Badania prowadzono co miesiąc od listopada 2008 r. do października 2009 r. W terenie wykonano pomiary odczynu wody (pH), przewodności właściwej (EC), temperatury wody, wydajności. Pomiary temperatury, pH i EC wykonano, używając miernika Multi 350i firmy WTW z kombinowaną elektrodą szklaną typu POLYPLAST PRO firmy Hamilton oraz czujnikiem konduktometrycznym LR-325/01 firmy WTW o stałej $k = 0,1$ z wbudowanym czujnikiem temperatury PT-1000. Pomiar przewodności odniesiono do temperatury 25°C. Do polietylenowych butelek o pojemności 0,5 dm³ pobrano próby wody do analiz chemicznych. W czasie badań w sumie zebrano 132 próby wody. Po przefiltrowaniu wody filtrem strzykawkowym 0,45 μm skład chemiczny wody oznaczono metodą chromatografii jonowej za pomocą dwóch chromatografów jonowych DIONEX ICS-2000 i autosamplera AS-4. System chromatograficzny składający z modułu anionowego i modułu kationowego pozwala na jednoczesne rozdzielenie i oznaczenie 14 jonów występujących w wodzie: Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, Li⁺, Br⁻, F⁻. W opracowaniu nie analizowano jonów NO₂⁻, PO₄³⁻, Li⁺, Br⁻, F⁻, ponieważ wartości stężenia były przeważnie poniżej poziomu detekcji. Mineralizację wody obliczono jako sumę 14 oznaczonych jonów. Do określenia istotności sezonowych różnic chemizmu wód źródeł wykorzystano analizę wariancji (ANOVA) i test *post-hoc* Scheffe dla $p = 0,95$. Obliczenia wykonywano, używając oprogramowania STATISTICA 10. Obliczono równoważnikowy stosunek wapnia do magnezu (rCa/rMg) oraz indeksy nasycenia wód względem kalcytu (SI_c) i względem dolomitu (SI_d). Do obliczenia indeksów nasycenia wykorzystano program PHREEQC Interactive 3.0 (Parkhurst i Appelo 2013). Dodatkowo wartości indeksu wskazują na tendencje do wytrącania kalcytu lub dolomitu, a ujemne – do ich rozpuszczania. Zero, z poprawką $\pm 5\%$ log stałej równowagi reakcji, oznacza stan równowagi.

Wyniki

Wody źródeł w zlewni Potoku Chochołowskiego cechują się dużym zróżnicowaniem pod względem wartości przewodności. Najniższą wartość przewodności ma źródło 4 (średnia 25,5 μS·cm⁻¹), wody opadowe zaś mają przewodność około 14–16 μS·cm⁻¹ (Żelazny, Kasina 2009, GIOŚ 2009). Najwyższą przewodność ma źródło 10 (393,3 μS·cm⁻¹). Odczyn wód źródeł jest słabo zasadowy, z wyjątkiem źródeł 2 i 4, które mają odczyn słabo kwaśny (tab. 2). Średnia temperatura wody badanych źródeł waha się od 4,2°C do 5,8°C. Źródła położone na wysokości powyżej 1100 m n.p.m. mają temperaturę wody niższą niż 5,0°C, a źródła położone poniżej 1100 m n.p.m. – wyższą

Tab. 2. Cechy fizyczne i chemiczne wód źródeł

Table 2. Physical and chemical properties of springwater

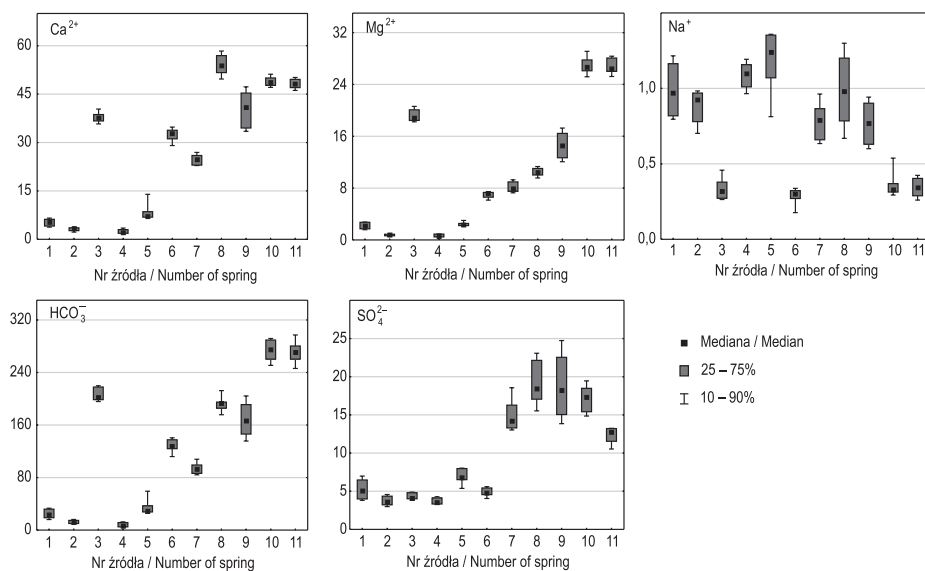
Nr źródła Number of spring	pH			EC [$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]			Temperatura/ Temperature [$^{\circ}\text{C}$]			SI _c	SI _d	rCa/rMg
	Śr	Me	Cv (%)	Śr	Me	Cv (%)	Śr	Me	Cv (%)			
1	7,08	7,01	2,8	49,9	50,9	17,9	4,2	4,3	10,2	-2,44	-5,27	1,44
2	6,73	6,68	3,4	27,9	29,1	14,4	4,7	4,6	24,0	-3,23	-7,06	2,49
3	7,89	7,84	1,9	291,8	292,0	2,1	4,9	5,0	6,0	0,07	-0,14	1,20
4	6,89	6,86	2,9	25,5	23,7	20,6	4,2	3,9	44,1	-3,53	-7,62	2,21
5	7,15	7,10	3,2	70,9	62,1	28,6	4,9	4,9	12,7	-2,14	-4,74	2,12
6	8,10	8,12	1,4	192,8	197,0	8,8	4,2	4,1	28,3	0,10	-0,45	2,85
7	8,03	8,00	1,7	176,2	171,9	10,5	5,0	5,0	12,3	-0,25	-0,98	1,84
8	7,99	7,95	1,6	309,2	310,5	7,0	5,7	5,7	66,3	0,31	-0,05	3,16
9	7,80	7,74	2,0	279,8	271,5	15,9	5,8	5,5	20,3	-0,06	-0,54	1,66
10	7,76	7,71	1,5	393,3	404,0	9,9	5,7	5,6	5,0	0,16	0,10	1,11
11	7,85	7,85	3,2	378,5	389,0	9,7	5,6	5,6	13,0	0,30	0,37	1,10

Śr – średnia/mean; Me – mediana/median; Cv – współczynnik zmienności/coefficient of variation

niż 5,0°C. W składzie chemicznym wody badanych źródeł wśród kationów dominują jony Ca^{2+} , wśród anionów natomiast – HCO_3^- . Niższe stężenia mają jony Mg^{2+} i SO_4^{2-} . Ze związków biogenych w wodach źródeł stwierdza się występowanie NO_3^- , rzadziej NH_4^+ .

Zauważa się wzrost stężenia większości jonów w wodach źródeł w kierunku północnym. Wyraźnie widoczne jest, że źródła leżące w obrębie skał trzonu krystalicznego Tatr i piaskowców kwarcytowych mają niskie stężenia większości jonów i cechują się bardzo niskimi wartościami SI_c i SI_d, co świadczy o silnym niedosyceniu (tab. 2). Wody źródeł położonych w obrębie skał węglanowych mają natomiast zdecydowanie wyższe stężenia jonów, a indeksy nasycenia względem kalcytu są ogólnie w stanie równowagi. Wody źródeł (10, 11) drenujące dolomity charakteryzują się najwyższymi stężeniami jonów Mg^{2+} , wartościami stosunku wapnia do magnezu (rCa/rMg) bliskimi 1 oraz indeksami nasycenia względem dolomitu powyżej 0 (tab. 2). Wysokie wartości wskaźnika rCa/rMg dla wód źródeł 6 i 8 świadczą zaś o występowaniu w podłożu skalnym wapieni. Warto także zauważyć, że źródła 8, 9, 10 odznaczają się stosunkowo wysokimi stężeniami SO_4^{2-} (mediana powyżej 15 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) (ryc. 2). Stężenie jonów Na^+ jest podobne we wszystkich źródłach.

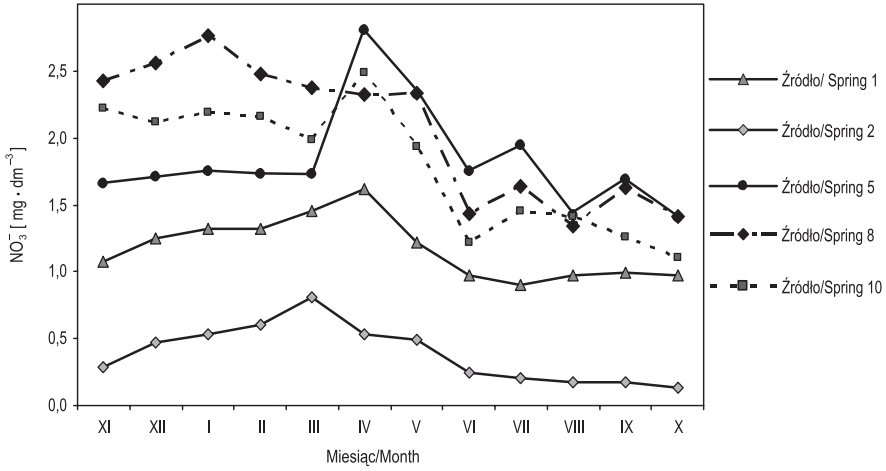
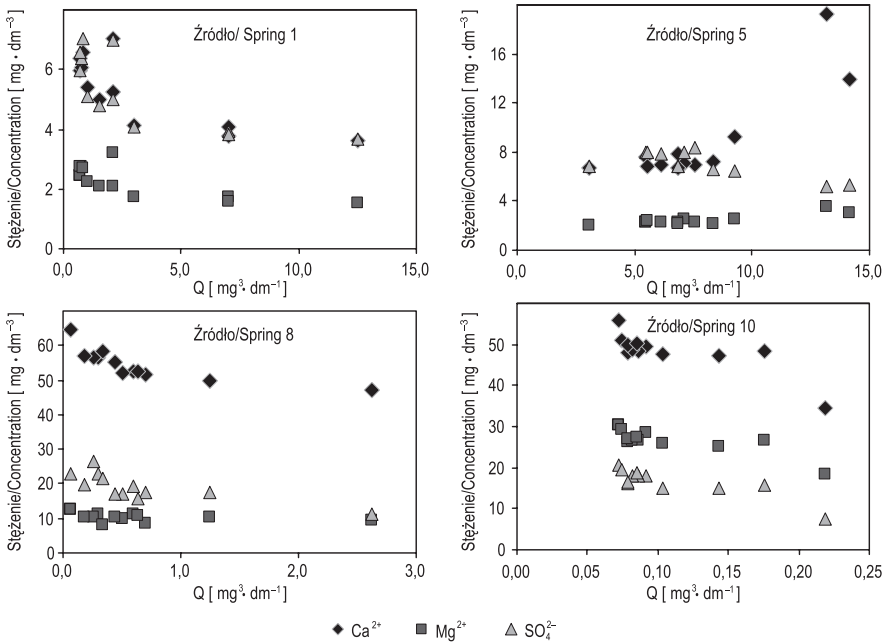
W przebiegu rocznym wysokie stężenia większości jonów w wodach źródeł występują w okresie niżówek jesienno-zimowych. Niskie stężenia większości jonów w wodach źródeł występują zaś w okresie wiosennych roztopów i podczas wezbrań opadowych latem. Inny sezonowy rytm stwierdza się w przypadku jonów NO_3^- .



Ryc. 2. Zróżnicowanie stężenia [mg · dm⁻³] wybranych jonów w wodach źródeł
 Fig. 2. Variability of selected ion concentrations [mg · dm⁻³] in springwater

Najwyższe stężenia występują wiosną na początku okresu roztopowego. Najniższe stężenia notuje się natomiast późną wiosną i latem (ryc. 3). Sezonowe różnice chemizmu wód źródłanych przeważnie jednak nie są istotne statystycznie (ANOVA). W wodach pięciu badanych źródeł zaznaczają się istotne sezonowe zmiany jonów NO₃⁻. W czterech źródłach występują istotne sezonowe zmiany stężenia jonów Cl⁻ (tab. 3).

Na rycinie 4 przedstawiono zależność stężenia jonów od wartości wydajności źródła. Zaznacza się prawidłowość, że im wyższa wydajność tym stężenia jonów są niższe. Reguła ta jest prawdziwa dla większości jonów i większości badanych źródeł. W przypadku źródła 5 widać, że wraz ze wzrostem wydajności wyraźnie rośnie stężenie Ca²⁺ (o ok. 180%), a także występuje mniejszy wzrost (o ok. 70%) stężenia Mg²⁺ (ryc. 4). Jest to wynikiem dodatkowego zasilania wód źródła wodą pochodzącą z Potoku Iwaniackiego, który ma wyższe stężenia tych jonów niż źródło 5. Wzrost stężenia jonów Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻ i NO₃⁻ wraz ze wzrostem wydajności występuje także w źródle 7. W przypadku tego źródła mamy jednak do czynienia z wypchnięciem starszych, bardziej zmineralizowanych wód głębszego krążenia (Żelazny i in. 2013). Zależność: im wyższa wydajność źródła, tym niższe stężenie jonów, nie dotyczy NO₃⁻. W ośmiu badanych źródłach ta zależność jest odwrotna – im większa wydajność, tym wyższe stężenie jonów NO₃⁻.

Ryc. 3. Sezonowe zmiany stężenia NO_3^- w wodach źródełFig. 3. Seasonal changes in the concentrations of NO_3^- in springwaterRyc. 4. Zależność stężenia jonów od wydajności (Q) w wodach źródełFig. 4. Relationship between the discharge (Q) and the chemistry of springwater

Tab. 3. Zmienność sezonowa chemizmu wód źródeł

Table 3. Seasonal variation of spring water chemistry

Nr źródła Number of spring	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
1				+			+	+
2					+			+
3								
4							+	
5		+						
6			+					
7							+	+
8								+
9			+				+	+
10								
11								

Pola (+) oznaczają istotne różnice (ANOVA) wartości stężenia jonów wód

Fields (+) show significant differences (ANOVA) in the values of ion concentration

Dyskusja

Chemizm wód źródeł w zlewni Potoku Chochołowskiego cechuje się zarówno przestrzennym zróżnicowaniem, jak i sezonowymi zmianami. Przestrzenne zróżnicowanie chemizmu wód źródeł wynika z pasowego układu budowy geologicznej. Stężenia większości jonów w wodach źródeł wznoszą się od szczytów, w stronę podnóża Tatr. Taka zależność stwierdzona została także przez Małecką (1989), Oleksynową i Komornickiego (1996), Żelaznego (2012), Żelaznego i in. (2013). Wody krążące w skałach krystalicznych cechują się niższymi wartościami stężenia jonów. Można to wiązać z dużą odpornością tych skał na wietrzenie i krótkim kontaktem wód ze skałami podłoża. Wody źródeł występujących w piaskowcach kwarcytowych serii wierchowej także cechują się bardzo niską mineralizacją. Zdecydowanie wyższe stężenia jonów mają wody źródeł drenujących skały węglanowe serii wierchowej i reglowej. Wynika to z większej podatności tych skał na ługowanie oraz ze znacznie dłuższego kontaktu wód ze skałami (podziemne przepływy krasowe). Wpływ litologii na chemizm wód zaznacza się zwłaszcza w przypadku jonów Ca²⁺ i Mg²⁺. Najwyższe wartości jonów Ca²⁺ stwierdza się w wodzie źródła 8, która krąży w wapieniach, najwyższe wartości Mg²⁺ są natomiast charakterystyczne dla wód krążących w dolomitach (źródła 10, 11). Podobną zależność stwierdził Żelazny (2012). Wartości wskaźnika rCa/rMg źródeł w części krystalicznej są zdecydowanie niższe od tych, które uzyskała Małecka (1989) dla źródeł trzonu krystalicznego Tatr (rCa/rMg = 5,5). Świadczy to

o większej ilości jonów Mg^{2+} w skałach metamorficznych w Dolinie Chochołowskiej, zwłaszcza w Dolinie Jarząbcej (źródło 1). Zwiększone stężenia Ca^{2+} i Mg^{2+} w części krystalicznej Doliny Chochołowskiej zostały zaobserwowane przez Oleksynową i Komornickiego (1996). Stwierdzili oni, że tak wysoka suma Ca^{2+} i Mg^{2+} w wodach źródeł jest niespotykana wśród wód drenujących skały trzonu krystalicznego Tatr i może wynikać z występowania w podłożu łupków krystalicznych wapniowo-krzemianowych. Żelazny (2012) natomiast uważa, że może to być związane z występowaniem polimineralnych żył, które w składzie mają minerały zawierające magnez.

Na chemizm wód wpływają także warunki klimatyczne. Objawia się to sezonowymi zmianami stężenia jonów w wodach źródeł. W wodach źródeł większość jonów najwyższe stężenia osiąga w okresie jesienno-zimowym, a najniższe – wiosną i latem. W przypadku większości jonów zaznacza się także zależność z wydajnością źródła. Im wyższa wydajność, tym zwykle występują niższe stężenia jonów. Badania sezonowości chemizmu źródeł prowadzone przez Wolanin i Żelaznego (2010), Wójcik (2012), Żelaznego (2012) także potwierdziły, że najwyższe stężenia przypadają w czasie niskich wydajności źródeł jesienią i zimą, najniższe z kolei stężenia – przy wysokich wydajnościach związanych z roztopami i wezbraniami letnimi. Wpływ warunków klimatycznych można zaobserwować także na przykładzie temperatury wody źródeł. Zaznacza się prawidłowość, że wraz ze wzrostem wysokości nad poziom morza maleje średnia roczna temperatura wody źródeł. Wobec tego nawiązuje ona do piętrowości klimatycznej w Tatrach.

Również biologiczna aktywność zlewni wpływa na chemizm wód źródeł. Zaznacza się to w zmienności w ciągu roku stężenia związków biogennych, zwłaszcza NO_3^- . Najwyższe stężenia NO_3^- stwierdza się na początku roztopów wiosennych, kiedy to następuje uwalnianie tych jonów z topniejącej pokrywy śnieżnej. W śniegu w Tatrach średnie stężenie NO_3^- wynosi $0,774 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, a NH_4^+ – $0,16 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Żelazny, Kasina 2009). Także najwyższe stężenia NO_3^- w wodach w czasie roztopów stwierdzono w Potoku Jałowieckim w Tatrach Zachodnich na Słowacji (Holko i in. 2006). W okresie wegetacyjnym (późna wiosna i lato) występują najniższe stężenia NO_3^- , ponieważ jony te są asymilowane przez rośliny. Badania Campbell i in. 2000, Butturini i Sabater 2002, Kaste i Skjelkvalle 2002, Piątek i in. 2009 potwierdzają takie zmiany NO_3^- w ciągu roku, a wyjaśniane są one biologiczną aktywnością zlewni.

Podsumowanie

Pod względem cech fizycznych i chemicznych wody źródeł są typowe dla strefy hipergenicznego klimatu umiarkowanego, gdzie wodorowęglany dominują wśród anionów (średni udział wśród anionów ~81%), a wapń – wśród kationów (średni udział wśród kationów ~59%). Chemizm wód źródłanych w zlewni Potoku Cho-

chołowskiego charakteryzuje się wyraźnym przestrzennym zróżnicowaniem. Źródła w południowej części zlewni mają niższe stężenia jonów (średnia mineralizacja $\sim 31 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), a w północnej – zdecydowanie wyższe (średnia mineralizacja $\sim 279 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Zaznaczają się również zmiany stężenia jonów w ciągu roku. Najwyższe stężenia jonów występują w czasie niżówek jesienno-zimowych, a najniższe – w czasie roztopów i wezbrań letnich. Występująca sezonowa zmienność cech fizycznych i chemicznych wody źródeł nawiązuje do procesu rozcieńczania wód podziemnych niskomineralizowanymi wodami opadowymi. Do czynników, które wpływają na czasowo-przestrzenną zmienność chemizmu, można zaliczyć budowę geologiczną zlewni, warunki klimatyczne i biologiczną aktywność zlewni.

Literatura

- Bac-Moszaszwili M., Burchart J., Głazek J., Iwanow A., Jaroszewski W., Kotański Z., Lefeld J., Mastella L., Ozimkowski W., Roniewicz P., Skupiński A., Westwalewicz-Mogilska E., 1979, *Mapa geologiczna Tatr, 1:30 000*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Barczyk G., 2008, *Tatrzańskie wywierzyska. Krasowe systemy wywierzyskowe Tatr Polskich*, TPN, Zakopane.
- Butturini A., Sabater F., 2002, *Nitrogen concentrations in a small Mediterranean stream. 1. Nitrate 2. Ammonium*, Hydrology and Earth System Sciences, 6, 3, 539–550.
- Campbell D.H., Baron J.S., Tonnessen K.A., Brooks P.D., Schuster P.F., 2000, *Controls of nitrogen flux in alpine/subalpine watersheds of Colorado*, Water Resources Research, 36, 1, 37–47.
- Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ), 2009, <http://powietrze.gios.gov.pl/gios/site/measuringstation/C/preview/100085> (15.03.2014).
- Hess M., 1996, *Klimat*, [w:] Z. Mirek (red.), *Przyroda Tatrzańskiego Parku Narodowego*, TPN, Kraków–Zakopane, 58–63.
- Holko L., Kostka Z., Lichner L., Pis V., 2006, *Variation of nitrates in runoff from mountain and rural areas*, Biologia, Bratislava, 61 (Suppl. 19), 270–274.
- Kaste O., Skjelkvale B.L., 2002, *Nitrogen dynamics in runoff from two small heathland catchments representing opposite extremes with respect to climate and N deposition in Norway*, Hydrology and Earth System Sciences, 6, 3, 351–362.
- Małecka D., 1989, *Wpływ opadów atmosferycznych na kształtowanie chemizmu wód w obrębie masywu tatrzańskiego*, Przegląd Geologiczny, 10, 504–510.
- Małecka D., 1997, *Źródła masywu tatrzańskiego*, Acta Universitatis Lodzianensis, Folia Geographica Physica, 2, 2–25.
- National Climatic Data Center, 2008–2009, <ftp://ftp.ncdc.noaa.gov/pub/data/g sod/> (15.03.2014).
- Oleksynowa K., Komornicki T., 1960, *Materiały do znajomości wód w Tatrach, cz. V. Dolina Chochołowska*, Zeszyty Naukowe WSR w Krakowie, Rolnictwo, 7, 117–148.
- Oleksynowa K., Komornicki T., 1996, *Chemizm wód*, [w:] Z. Mirek (red.), *Przyroda Tatrzańskiego Parku Narodowego*, TPN, Kraków–Zakopane, 197–214.

- Opołka-Gądek J., 1996, *Zmienność cech fizykochemicznych wód Doliny Chochołowskiej i Kościeliskiej w latach 1985–1995*, [w:] Z. Krzan (red.), *Przyroda Tatrzańskiego Parku Narodowego a człowiek*, t. 3, *Wpływ człowieka*, TPN–PTPNoZ, Kraków–Zakopane, 72–75.
- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 2013, *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*, U.S. Geological Survey, Techniques and Methods, book 6, chapter A43.
- Piątek K.B., Christopher S.F., Mitchell M.J., 2009, *Spatial and temporal dynamics of stream chemistry in a forested watershed*, *Hydrology and Earth System Sciences*, 13, 423–439.
- Piękoś-Mirkowa H., Mirek Z., 1996, *Zbiorowiska roślinne*, [w:] Z. Mirek (red.), *Przyroda Tatrzańskiego Parku Narodowego*, TPN, Kraków–Zakopane, 237–274.
- Skiba S., 2002, *Mapa gleb Tatrzańskiego Parku Narodowego*, [w:] W. Borowiec, A. Kotarba, A. Kownacki, Z. Krzan, Z. Mirek (red.), *Przemiany środowiska przyrodniczego Tatr*, TPN–PTPNoZ, Kraków–Zakopane, 21–26.
- Wolanin A., Żelazny M., 2010, *Sezonowe zmiany chemizmu wód źródeł tatrzańskich w zlewniach Potoku Chochołowskiego i Potoku Kościeliskiego w 2009 roku*, [w:] T. Ciupa, R. Suligowski (red.), *Woda w badaniach geograficznych*, Uniwersytet Humanistyczno-Przyrodniczy w Kielcach, Instytut Geografii, Kielce, 347–355.
- Wójcik S., 2012, *Zróżnicowanie i sezonowa zmienność chemizmu wybranych źródeł zlewni Potoku Olczyskiego w Tatrach*, *Prace Geograficzne*, 128, 61–75.
- Ziemońska Z., 1973, *Stosunki wodne w polskich Karpatach Zachodnich*, *Prace Geograficzne PAN*, 103.
- Żelazny M., 2012, *Czasowo-przestrzenna zmienność cech fizykochemicznych wód Tatrzańskiego Parku Narodowego*, IGiGP UJ, Kraków.
- Żelazny M., Barczyk G., Wolanin A., Wójcik S., 2013, *Zmiany cech fizyczno-chemicznych wód wywierzysk: Chochołowskiego, Lodowego i Olczyskiego w 2009 roku*, *Biuletyn PIG*, 456, 685–692.
- Żelazny M., Kasina M., 2009, *Skład chemiczny świeżej pokrywy śnieżnej w Tatrzańskim Parku Narodowym*, [w:] R. Bogdanowicz, J. Fac-Beneda (red.), *Zasoby i ochrona wód. Obieg wody i materii w zlewniach rzecznych*, Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, 476–480.
- Żelazny M., Wolanin A., Płaczkowska E., 2009, *Przestrzenne zróżnicowanie i sezonowe zmiany cech fizyczno-chemicznych wód potoków Kościeliskiego i Chochołowskiego w Tatrach Zachodnich*, [w:] R. Bogdanowicz, J. Fac-Beneda (red.), *Zasoby i ochrona wód. Obieg wody i materii w zlewniach rzecznych*, Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, 461–467.
- Żelazny M., Wolanin A., Płaczkowska E., 2013, *Hypsometric factors for differences in chemical composition of spring waters of the Tatra National Park*, *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(1), 289–299.

Anna Wolanin
Uniwersytet Jagielloński
Instytut Geografii i Gospodarki Przestrzennej
ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków
e-mail: anna.wolanin@uj.edu.pl