

## Zastosowanie modelowania geochemicznego do ilościowej oceny denudacji chemicznej

Marzena Szostakiewicz\*, Jerzy J. Małecki\*



**Quantitative estimation of chemical denudation by using geochemical modelling.** *Prz. Geol.*, 54 : 1007–1010.

**Summary.** Chemical denudation is an essential factor of the circulation of elements on the Earth. Its intensity is related to several processes, of which the most important are dissolution and precipitation of minerals. Chemical denudation considerably bears on physicochemical properties of surface waters and groundwaters in the hypergenesis zone. The paper presents the use of geochemical models for quantitative estimation of chemical denudation. The geochemical models allow considering in calculations such parameters as different solubilities of minerals and the reaction of dissolution of carbonates in the presence of carbon dioxide

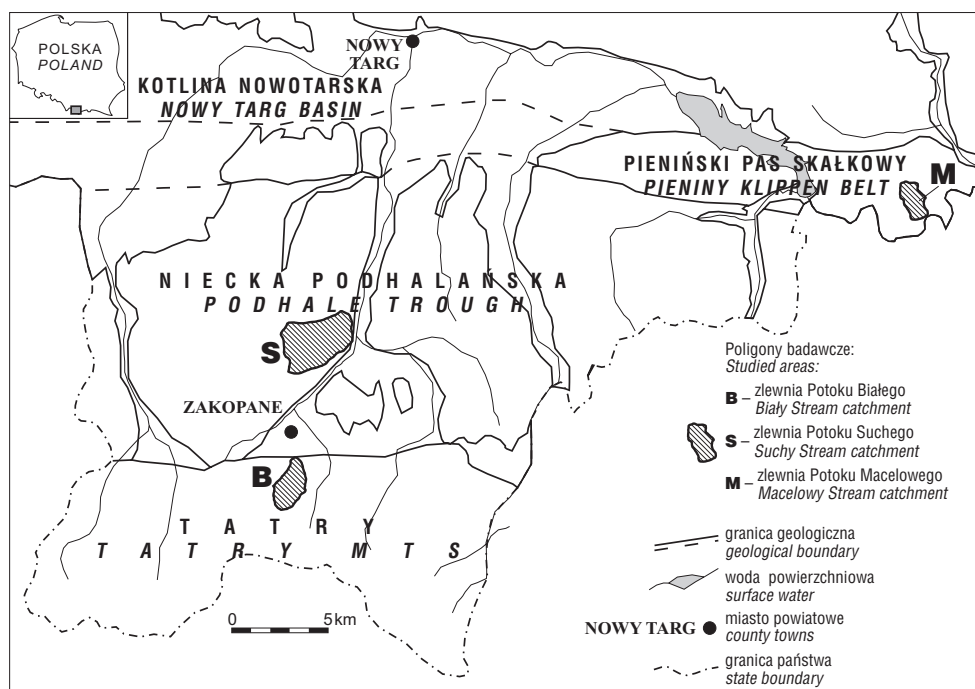
**Key words:** chemical denudation, geochemical model, Inner Carpathians

Denudacja chemiczna, czyli zespół procesów prowadzących do usunięcia z obszarów lądowych masy skalnej rozpuszczonej w wodzie, w znaczący sposób wpływa na chemizm wód podziemnych i powierzchniowych (Pulina, 1999; Macioszczyk & Dobrzyński, 2002). Jest jednym z najważniejszych elementów obiegu pierwiastków w przyrodzie oraz jednym z głównych procesów kształtujących powierzchnię ziemi. Nasilenie denudacji chemicznej zależy od wielu zjawisk, spośród których największe znaczenie mają procesy rozpuszczania i wytrącania minerałów.

Pierwszy wzór służący do ilościowej oceny denudacji chemicznej sformułowano już na początku XX wieku (Kuber, 1915), lecz badania nad tym zagadnieniem są prowadzone przez licznych badaczy do dziś (Habič, 1968; Czykiszew, 1973; Kiknadse, 1977; Gebeczaw, 1977;

Mihevč, 1996; Kirchner i in., 1997; Pulina, 1999; Trudgill i in., 2001; Riebe i in., 2001, 2003). Jednakże dotychczasowe metody szacowania nie uwzględniają różnic w rozpuszczalności i gęstości poszczególnych minerałów. Znajomość powyższych danych jest konieczna do prawidłowej oceny ilościowej denudacji chemicznej. Rozwiązanie tego problemu umożliwia zastosowanie modelu geochemicznego (Szostakiewicz, 2003; Małecki & Szostakiewicz, 2004, 2005).

W niniejszym artykule przedstawiono procedurę i wyniki obliczeń denudacji chemicznej metodą wykorzystującą model geochemiczny, którą zastosowano w trzech poligonach badawczych: zlewni Potoku Białego (w Tatrach Zachodnich), zlewni Potoku Suchego (na Pogórzu Gubałowskim) i zlewni Potoku Macelowego (w Pieninach) — rycina 1.



Ryc. 1. Lokalizacja badanych poligonów  
Fig. 1. Location of study area

\*Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa, marzena.szostakiewicz@uw.edu.pl; jerzy.malecki@uw.edu.pl

## Charakterystyka poligonów badawczych

Wybrano poligony zbudowane z utworów różnej litologii, co umożliwiło ocenę ilościową analizowanego parametru w różnych środowiskach hydrogeochemicznych. Pierwszy poligon — zlewnia Potoku Białego — jest zbudowany głównie z dolomitów i wapieni. W składzie mineralnym tych skał dominują dolomit i kalcyt. Podrzędnie występują minerały ilaste (głównie illit), plagioklasy (głównie albit), tlenki i wodorotlenki żelaza oraz manganu, a także krzemionka. W żyłach kalcytowych spotyka się okruszcowanie pirytem (Turnau-Morawska, 1953; Korczyńska-Oszacka, 1977, 1979; Bąk i in., 1994; Pawlikowski i in., 1997).

W drugim poligonie — w zlewni Potoku Suchego — przeważają piaskowce i łupki. Utwory te są zbudowane głównie z kwarcu (powyżej 44%) oraz węglanów (kalcytu i dolomitu). Rzadsze są skałenie sodowe i potasowe, piryty, tlenki i wodorotlenki manganu, syderyt, muskowitz oraz illit (Bromowicz & Rowiński, 1965; Kamieński i in., 1967; Sikora, 1967; Watycha, 1976; Kulka i in., 1991; Poprawa i in., 1991; Skulich, 1995a, b; Chowaniec i in., 1999).

W trzecim poligonie — zlewni Potoku Macelowego (patrz ryc. 3 i 4 na str. 1011) — ilość wapieni, piaskowców i łupków jest do siebie zbliżona. W składzie mineralnym tych utworów dominują kalcyt i dolomit. Podrzędnie występują minerały ilaste (głównie illit), skałenie sodowe i potasowe, kwarc, chalcedon, syderyt, siarczki żelaza, tlenki i wodorotlenki żelaza oraz manganu (Birkenmajer, 1958, 1979; Korczyńska-Oszacka, 1969; Gucwa & Wiesser, 1972; Watycha, 1976; Birkenmajer & Jednorowska, 1984; Kulka i in., 1991; Gucwa & Pelczar, 1992).

## Metodyka ilościowej oceny denudacji chemicznej

W latach 2002–2004 w poligonach co kwartał prowadzono badania właściwości fizykochemicznych wód opadowych i powierzchniowych, obejmujące pomiary temperatury, odczynu, potencjału utleniająco-redukcyjnego, przewodności elektrolitycznej właściwej, oraz pobierano próbki wody do analiz. W próbkach oznaczano stężenia makroskładników wód oraz żelaza, manganu, glinu i krzemionki. Ponadto w przekroju hydrometrycznym zamykającym obszar zlewni codziennie wykonywano pomiary stanów wody, które umożliwiły obliczenie objętości przepływu.

Zebrane dane terenowe i laboratoryjne oraz skład mineralny utworów, z których są zbudowane badane poligony, umożliwiły wykonanie modeli geochemicznych w programie *PHREEQC* v. 2.10 z bazą danych termodynamicznych *phreeqc.dat* (Parkhurst & Appelo, 1999).

W pierwszym etapie modelowania wykonano model odwrotny. Danymi wejściowymi do modelu odwrotnego były:

- parametry fizykochemiczne wody opadowej, zrównoważonej względem dwutlenku węgla atmosferycznego, i wody powierzchniowej, zebrane w tym samym sezonie badawczym;
- skład mineralny utworów, z których są zbudowane poligony.

Wyniki modelowania odwrotnego umożliwiły rozpoznanie, które z faz mineralnych występujących w zlewniach będą rozpuszczane, a które wytrącane.

Dane wyjściowe z modelu odwrotnego posłużyły następnie do wykonania modeli wprost. Roztwór wejściowy do modelu wprost stanowiła woda opadowa zrównoważona względem dwutlenku węgla atmosferycznego. W modelach wprost oprócz reakcji rozpuszczania i wytrącania uwzględniono również parowanie oraz zmiany temperatury na drodze opad–wody podziemne–wody powierzchniowe.

Weryfikację wykonanych modeli wprost przeprowadzono dwuetapowo: 1) jakościowo — odrzucając modele, w których transfery mas były bardzo duże (na przykład w jednym litrze roztworu rozpuszczał się kilogram kalcytu), 2) ilościowo — przez porównanie danych wyjściowych modelu z danymi terenowymi i laboratoryjnymi. Uzyskana zgodność przekraczała 95% (ryc. 2).

Transfer mas otrzymany w wyniku modelowania wprost umożliwił określenie potencjalnych wielkości rozpuszczania i wytrącania poszczególnych faz mineralnych występujących w analizowanych obszarach. Następnie, wykorzystując obliczone za pomocą geochemicznego modelu wprost rozpuszczone masy poszczególnych faz mineralnych i ich gęstości, obliczono (według wzoru 1) sumaryczną objętość minerałów rozpuszczonych w jednostce roztworu.

$$d = \sum_{j=1}^n \frac{m_j}{\zeta_j} \quad (1)$$

gdzie:

$d$  — sumaryczna objętość minerałów rozpuszczonych w jednostce roztworu [-],

$m_j$  — masa minerału  $j$  rozpuszczonego w jednostce roztworu [g/l],

$\zeta_j$  — gęstość minerału  $j$  [g/l].

Dane te wraz z pomierzonymi objętościami przepływu oraz powierzchniami zlewni (obliczonymi za pomocą programu *ArcView GIS 3.2*) posłużyły do ilościowej oceny denudacji chemicznej poligonów badawczych. Ze względu na zmienność w czasie zarówno objętości przepływu, jak i sumarycznej objętości rozpuszczonych minerałów, badany okres podzielono na przedziały czasowe. Każdemu przedziałowi przypisano średnią arytmetyczną objętość przepływu i sumaryczną objętość rozpuszczonych minerałów. Następnie denudację chemiczną obliczono według wzoru 2:

$$D_{ch} = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i \cdot \Delta t_i \cdot d_i}{\sum_{i=1}^n \Delta t_i} \cdot P^{-1} \cdot 0,365 \quad (2)$$

gdzie:

$D_{ch}$  — denudacja chemiczna [ $\text{m}^3/(\text{km}^2 \cdot \text{rok})$ ],

$P$  — pole powierzchni zlewni [ $\text{km}^2$ ],

$Q_i$  — odpływ całkowity w danym przedziale czasowym  $t_i$  [l/d],

OPAD ATMOSFERYCZNY RAINFALL		FAZY ROZPUSZCZANE DISSOLVED PHASES		WODA POWIERZCHNIOWA SURFACE WATER		BLĄD* ERROR*		
				Parametry obliczone Calculated parameters	Parametry pomierzone Measured parameters			
	mol/dm <sup>3</sup>		mol/dm <sup>3</sup>			%		
Na	1,22E-05	kalcyt calcite	3,56E-04	Na	2,35E-05	Na	2,39E-05	0,95
K	5,37E-06	dolomit dolomite	5,21E-04	K	8,86E-06	K	8,95E-06	0,51
Ca	5,99E-05	CO <sub>2</sub> (g)	1,40E-03	Ca	9,46E-04	Ca	1,00E-03	2,79
Mg	4,11E-06	gips gypsum	8,34E-06	Mg	5,25E-04	Mg	5,48E-04	2,23
Fe	1,79E-08	halit halite	7,95E-06	Fe	1,80E-08	Fe	1,79E-08	-0,20
Mn	1,82E-08	skaleń potasowy potassium feldspar	5,41E-06	Mn	1,83E-08	Mn	1,82E-08	-0,22
Al	2,22E-07	albit albite	3,36E-06	Al	1,65E-06	Al	1,59E-06	-1,82
SiO <sub>2</sub>	1,33E-07			SiO <sub>2</sub>	1,04E-05	SiO <sub>2</sub>	1,05E-05	0,43
Cl	5,39E-05			Cl	6,18E-05	Cl	6,01E-05	-1,43
SO <sub>4</sub>	2,60E-06			SO <sub>4</sub>	1,10E-05	SO <sub>4</sub>	1,04E-05	-2,53
HCO <sub>3</sub>	9,00E-05	illit illite	3,19E-06	HCO <sub>3</sub>	2,91E-03	HCO <sub>3</sub>	2,83E-03	-1,32
		SiO <sub>2</sub> (a)	4,84E-06					
pH	7,21	piroluzyt pyrolusite	8,82E-11	pH	8,25	pH	8,25	
pe	7,79	hematyt hematite	3,60E-11	pe	6,88	pe	6,87	

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

Ryc. 2. Schemt weryfikacji modelu (wprost) wykonanego dla zlewni Potoku Białego  
Fig. 2. Testing of the forward model for the Biały stream drainage basin

$d_i$  — sumaryczna objętość minerałów rozpuszczonych w danym przedziale czasowym  $\Delta t_i$  w jednostce roztworu [-],

$\Delta t_i$  — przyjęty przedział czasowy [d].

Otrzymane wyniki porównano z wartościami denudacji chemicznej poligonów obliczonymi w tych samych okresach badawczych wzorem hydrologicznym Puliny (1999) — wzorem 3.

$$D_{ch} = \alpha \cdot \frac{\Delta T \cdot Q}{P} \quad (3)$$

gdzie:

$D_{ch}$  — denudacja chemiczna [ $m^3/(km^2 \cdot rok)$ ],

$\alpha$  — współczynnik przeliczeniowy zależny od gęstości skał [-],

$\Delta T = T - T_w$ , gdzie:  $\Delta T$  — mineralizacja wód będąca wynikiem procesu rozpuszczania w badanym obszarze krasowym [mg/l],  $T$  — zawartość rozpuszczonych soli w wodzie opuszczającej badany obszar lub w miejscu

zamknięcia zlewni krasowej [mg/l],  $T_w$  — mineralizacja wód pochodząca spoza badanego obszaru lub zlewni [mg/l],

$Q$  — średnia roczna wielkość odpływu wód z badanego obszaru lub zlewni krasowej [ $m^3/s$ ],

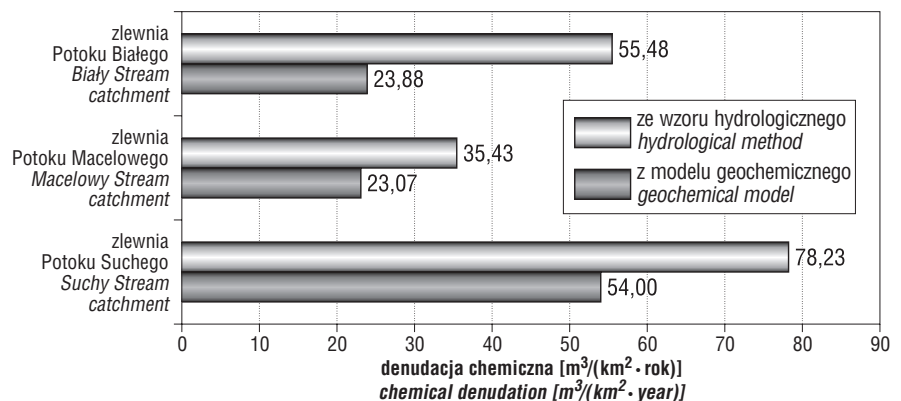
$P$  — powierzchnia faktyczna badanego obszaru lub zlewni krasowej [ $km^2$ ].

### Wyniki i wnioski

Wartości denudacji chemicznej obliczone z wykorzystaniem modelu geochemicznego (wzorem 2) we wszystkich poligonach są zdecydowanie mniejsze niż obliczone metodami hydrologicznymi (wzorem 3) — rycina 3.

Zdaniem autorów, różnice w obliczeniach wynikają z nieuwzględnienia w metodzie hydrologicznej:

- udziału dwutlenku węgla w rozpuszczaniu węglanów,
- parowania terenowego,
- zróżnicowanej gęstości i rozpuszczalności minerałów.



Ryc. 3. Porównanie denudacji chemicznej obliczonej różnymi metodami

Fig. 3. Comparison of chemical denudation calculated with different methods

Podsumowując, wykonane badania wykazały, że wartość denudacji chemicznej określana metodami hydrologicznymi z wykorzystaniem mineralizacji ogólnej wód jest około 30–40% większa niż w przypadku obliczeń z zastosowaniem modelowania geochemicznego. Zatem powszechnie stosowane metody hydrologiczne mogą prowadzić do niedoszacowania czasu powstania systemów jaskiń oraz rzeźby masywów krasowych.

### Literatura

- BAK B., PIESTRZYŃSKI A. & RADWANEK-BAK B. 1994 — Dawne górnictwo kruszcowe i rud żelaza w Tatrach. Pr. Specjalne PTM. Wyd. SPES, Kraków, 5: 54–57.
- BIRKENMAJER K. 1958 — Przewodnik geologiczny po Pienińskim Pasiu Skałkowym, cz. I, III. Wyd. Geol., Warszawa.
- BIRKENMAJER K. 1979 — Przewodnik geologiczny po Pienińskim Pasiu Skałkowym. Wyd. Geol., Warszawa.
- BIRKENMAJER K. & JEDNOROWSKA A. 1984 — Stratygrafia górnej kredy płaszczowiny pienińskiej okolic Sromowiec Niżnych w Pieninach. Stud. Geol. Pol., 83: 25–50.
- BROMOWICZ J. & ROWIŃSKI Z. 1965 — Kilka uwag o piaskowcach fliszu podhalańskiego. Kwart. Geol., 9: 837–856.
- CHOWANIEC J., KĘPIŃSKA B., MAZUREK J., PAWLIKOWSKI M. & POPRAWA D. 1999 — Badania mineralogiczno-petrograficzne skał zbiornikowych wód termalnych z otworu Bukowina Tatrzańska PIG/PNiG-1. Pr. Geol., 12: 1096–1100.
- CZYKISZEW A.G. 1973 — Metody izuczenia karsta. Moskwa.
- GEBECZAW D.S. 1977 — K metodice ocenki chmiczeskoj denudacii w Meroprijatija po povyszeniju ustojczyvosti zemlianogo polotna w karstowych rajonach. Wyd. BAM, Krasnojarsk.
- GUCWA I. & PELCZAR A. 1992 — Katalog analiz chemicznych skał Karpat Polskich za lata 1963–1985, cz. 1 skały osadowe. Wyd. Geol., Warszawa.
- GUCWA I. & WIESSER T. 1972 — O otworach wulkanoklastycznych z okolicy Sromowców Niżnych (Pieniński Pas Skałkowy). Kwart. Geol., 16: 490–491.
- HABIĆ F. 1968 — Kraški svet med Idrijco in Vipavo. Wyd. SAZU, Ljubljana.
- KAMIENSKI M., PESZAT C. & RUTKOWSKI J. 1967 — Zmienność petrograficzna piaskowców karpaccich i zagadnienie ich klasyfikacji. Roczn. PTG, Kraków, 37: 499–514.
- KIKNADSE T. Z. 1977 — Karst massiva Arabika. Tibilisi (za: Dublyanskiy V.N. 1980 — Kras hydrotermalny alpejskiej strefy fałdowej południowej części ZSRR. Pr. Nauk. UŚI., 385: Kras i Speleol. T. 3(12): 18–38.
- KIRCHNER J.W., GRANGER D.E. & RIEBE C.S. 1997 — Cosmogenic isotope methods for measuring catchment erosion and weathering rates. Conference abstracts BIOGEMON'97 21–25.06, Villanova University, Pennsylvania, vol. 2, nr 2.
- KORCZYŃSKA-OSZACKA B. 1969 — Badania mineralogiczne skał marglistych przy zastosowaniu kompleksonu III. Pr. Miner. Komit. Nauk Miner. PAN, oddział w Krakowie: 59–68.
- KORCZYŃSKA-OSZACKA B. 1977 — Tlenki manganu powstałe jako produkty utlenienia tatrzańskich wapieni manganowych w Dolinie Chochołowskiej. Sprawozdania z posiedzeń komisji naukowych PAN — oddział w Krakowie — za okres 07–08.1976. Wyd. Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław, 20: 441–442.
- KORCZYŃSKA-OSZACKA B. 1979 — Mineraly węglanowe skał manganowych Doliny Chochołowskiej (Tatry). Pr. Miner., Wyd. Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wrocław, 54: 67–77.
- KUBER A.A. 1915 — Karstowaja oblast gornowo Kryma, Moskwa (za: Dublyanskiy V.N. 1980 — Kras hydrotermalny alpejskiej strefy fałdowej południowej części ZSRR. Pr. Nauk. UŚI., 385: Kras i Speleol. T. 3(12): 18–38.
- KULKA A., RĄCZKOWSKI W., ŻYTKO K. & PAUL Z. 1991 — Objasnienia do Szczegółowej mapy geologicznej Polski w skali 1 : 50 000 — arkusz Szczawnica–Krościenko, Wyd. Geol., Warszawa.
- MACIOSZCZYK A. & DOBRZYŃSKI D. 2002 — Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. WN PWN, Warszawa.
- MAŁECKI J.J. & SZOSTAKIEWICZ M. 2004 — Quantitative estimates of chemical denudation rates of the Suchy stream drainage basin (Podhale Basin) using numerical models. ISBN 80-248-0584-7, VSB-TU, Ostrava, 7: 61–65.
- MAŁECKI J.J. & SZOSTAKIEWICZ M. 2005 — Ocena denudacji chemicznej na przykładzie wybranej zlewni Karpat wewnętrznych. Współczesne Problemy Hydrogeologii, 12: 819–824.
- MIHEVC A. 1996 — Some preliminary results of micrometric measurements in Škocjanske caves, Slovenia. Kras i Speleologia, UŚI. T. 8: 66–71.
- 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 inverse geochemical calculations, Water-Resources Invest. Rep., Denver: 99–4259.
- PAWLIKOWSKI M., MAZUREK J. & WIECZOREK J. 1997 — Badania mineralogiczno-petrograficzne skał zbiornikowych wód geotermalnych z otworu Biały Dunajec PAN-1. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Wyd. CPPGSMiE PAN, Kraków, 13: 231–238.
- POPRAWA D., CHOWANIEC J., OLSZEWSKA B., SKULICH J., SMAGOLICZ M. & SZCZUROWSKA T. 1991 — Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów wód podziemnych — wody termalne otwór Furmanowa PIG-1, Kraków.
- PULINA M. 1999 — Kras, formy i procesy. Wyd. UŚI., Katowice.
- RIEBE C.S., KIRCHNER J.W. & FINKEL R.C. 2003 — Long-term rates of chemical weathering and physical erosion from cosmogenic nuclides and geochemical balance. Geochim. Cosmochim. Acta, 67: 4411–4427.
- RIEBE C.S., KIRCHNER J.W., GRANGER D.E. & FINKEL R.C. 2001 — Strong tectonic and weak climatic control of long-term chemical weathering rates. Geology, 29: 511–514.
- SIKORA W. 1967 — Bentonity, ilołupki bentonityczne w polskich Karpatach. Kwart. Geol., 11: 131–150.
- SKULICH J. 1995a — Wyniki badań petrograficznych w otworze Chochołów PIG-1. Posiedzenia Naukowe PIG za okres 1.01–31.12.1994, Wyd. Geol., Warszawa, 51: 78–81.
- SKULICH J. 1995b — Wyniki badań petrograficznych w otworze Bukowina Tatrzańska PIG-1. Posiedzenia Naukowe PIG za okres 1.01–31.12.1994, Wyd. Geol., Warszawa, 51: 81–84.
- SZOSTAKIEWICZ M. 2003 — Ilościowa ocena denudacji chemicznej zlewni potoku Macelowego (Pieniński Pas Skałkowy) przy wykorzystaniu metod numerycznych. Współczesne Problemy Hydrogeologii, 11: 447–450.
- TRUDGILL S.T., VILES H.A., INKPEN R., MOSES C., GOSLING W., YATES T., COLLIER P., SMITH D.I. & COOKE R.U. 2001 — Twenty-year weathering remeasurements at St Paul's Cathedral, London. Earth Surfaces Process and Landforms, 26: 1129–1142.
- TURNAU-MORAWSKA M. 1953 — Kajper tatrzański, jego petrografia i sedimentologia. Acta Geol. Pol., 3: 33–102.
- WATYCHA L. 1976 — Objasnienia do Szczegółowej mapy geologicznej Polski w skali 1 : 50 000 — arkusz Nowy Targ. Wyd. Geol., Warszawa.



**AKTUALNE PROBLEMY HYDROGEOCHEMII**  
**Konferencja naukowa IHiGI Wydziału Geologii UW**  
**i Sesja Jubileuszowa Profesor dr hab. Aleksandry Macioszczyk**  
**Warszawa, 17.11.2006**



**Ryc. 1.** Pawilon Opata (1674–1680) wzniesiony na palach nad stawem przy źródle ascenzyjnym w Betlejem (Góry Krucze) — patrz str. 1005. Fot. M. Stępień



**Ryc. 2.** Źródło Jodłowe (Góry Krucze) — patrz str. 1005. Fot. M. Stępień



**Ryc. 3.** Potok Macelowy (pieniński pas skałkowy) — patrz str. 1008. Fot. M. Szostakiewicz

**Ryc. 4.** Przełom Dunajca (rejon zlewni Potoku Macelowego) — patrz str. 1008. Fot. M. Szostakiewicz

