

SEZONOWA ZMIENNOŚĆ INTENSYWNOŚCI WIETRZENIA CHEMICZNEGO W WYBRANYCH ZLEWNIACH KARPAT WEWNĘTRZNYCH

SEASONAL AND ANNUAL VARIATIONS OF WEATHERING PROCESSES INTENSITY IN SELECTED CATCHMENTS OF INNER CARPATHIANS

MARZENA SZOSTAKIEWICZ-HOŁOWNIA¹

Abstrakt. W artykule zaprezentowano wyniki badań nad sezonową zmiennością intensywności wietrzenia chemicznego w trzech zlewniach: potoku Białego (Tatry), potoku Suchego (Podhale), potoku Macelowego (Pieniny), zlokalizowanych w Karpatach wewnętrznych. Tereny te różnią się warunkami klimatycznymi, geologicznymi i hydrogeologicznymi. Do określenia sezonowej zmienności intensywności wietrzenia chemicznego zastosowano metodę oceny denudacji chemicznej, wykorzystującą model geochemiczny. Stosowane do tej pory analizy, oparte na obserwacjach zmienności stężeń poszczególnych składników wód lub mineralizacji ogólnej, nie pozwalały na wskazanie wyraźnych tendencji.

Słowa kluczowe: procesy wietrzeniowe, chemizm wód, modelowanie geochemiczne, sezonowa zmienność, Karpaty wewnętrzne.

Abstract. The research results of the seasonal variability of chemical weathering intensity in three Inner Carpathian catchments (Biały Stream basin – Tatra Mts., Suchy Stream basin – Podhale, Macelowy Stream basin – Pieniny) which differs in climatic, geological and hydrogeological conditions were presented in the article. Due to the fact that the analyses focused on the observations of concentration changeability of particular components and the total mineralization of water did not allow to indicate any direct tendencies, the evaluation of the seasonal variability of chemical weathering intensity was based on the chemical denudation method uses the geochemical model.

Key words: weathering processes, chemical properties of water, geochemical modeling, seasonal variations, Inner Carpathians.

WSTĘP

Wietrzenie jest jednym z najbardziej dynamicznych procesów, kształtujących powierzchnię Ziemi. Wyróżnia się dwa rodzaje wietrzenia: mechaniczne – powodujące fizyczną dezintegrację skał oraz chemiczne – obejmujące przemiany chemiczne minerałów. Intensywność obu rodzajów wietrzenia jest silnie uzależniona od obecności wody (Allen, 2000).

W artykule zaprezentowano wyniki badań nad sezonową zmiennością intensywności wietrzenia chemicznego w trzech

zlewniach Karpat wewnętrznych, różniących się warunkami klimatycznymi, geologicznymi i hydrogeologicznymi (fig. 1). Wybrano tereny, na których wpływ antropopresji jest niewielki (dwa z nich znajdują się na terenie parków narodowych). Pozwoliło to na ocenę intensywności naturalnych procesów wietrzeniowych, praktycznie nie zmodyfikowanych czynnikami antropogenicznymi.

¹ Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: marzena.szostakiewicz@uw.edu.pl

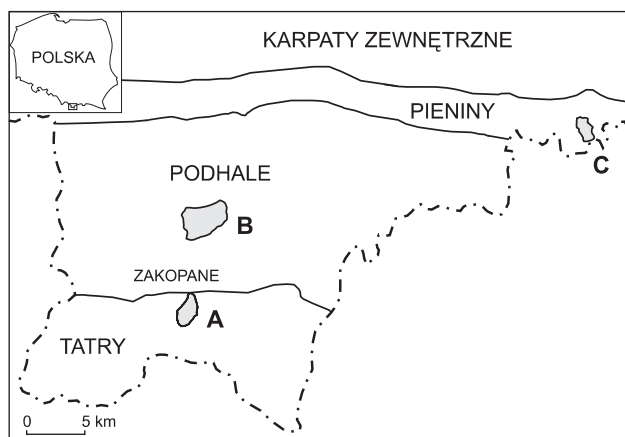


Fig. 1. Lokalizacja badanych zlewni

A – zlewnia potoku Białego; B – zlewnia potoku Suchego;
C – zlewnia potoku Macelowego

Location of researched catchments

A – Biały stream catchment; B – Suchy stream catchment;
C – Macelowy stream catchment

CHARAKTERYSTYKA PRZYRODNICZA BADANYCH TERENÓW

Zlewnia potoku Białego (Tatry) jest zbudowana głównie z utworów węglanowych (dolomitów i wapieni serii regłowej dolnej). W zlewni potoku Suchego (Podhale) dominują piaskowce i łupki warstw chochołowskich. Natomiast w trzecim poligonie – zlewni potoku Macelowego (Pieniny), udział skał węglanowych i okrucowych jest porównywalny (Guzik i in., 1955; Michalik, 1958; Watycha, 1974; Birkenmajer, Jednorowska, 1984; Kulka i in., 1985; Bac-Moszaszwili, 1998; Piotrowska, 1999).

Chemizm badanych wód powierzchniowych we wszystkich trzech zlewniach w latach 2008–2009 był do siebie bardzo zbliżony. Ich temperatura była uzależniona od temperatury powietrza. Wartości potencjału utleniająco-redukcyjnego większe od 150 mV oraz słabo zasadowy odczyn, wskazywały na występowanie w wodach warunków utleniających (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Mineralizacja ogólna wód

zawierała się w przedziale 200–450 mg/dm³, natomiast przewodność elektrolityczna właściwa zmieniała się od 210 do 520 μ S/cm. W składzie jonowym wód powierzchniowych wszystkich poligonów dominowały jony wapniowe, magnezowe i wodorowęglanowe. Ponadto, w zlewni potoków Macelowego i Suchego, znaczący udział, lecz nieprzekraczający 15% mval, miały również jony siarczanowe. Taki skład jonowy znalazł odzwierciedlenie w typach hydrochemicznych wód powierzchniowych. W zlewni potoku Białego występowały jedynie wody typu HCO₃–Ca–Mg. Natomiast w pozostałych poligonach stwierdzono również występowanie wód dwujonowych typu HCO₃–Ca.

Wody podziemne wszystkich badanych zlewni są zasilane przez infiltrację wód opadowych, a drenowane przez cieki powierzchniowe i źródła. Bilans wodny tych obszarów był w okresie wieloletnim zrównoważony (Szostakiewicz, 2005).

METODY BADAŃ

W latach 2008–2009 prowadzono w badanych zlewniach, w 14 punktach dokumentacyjnych, monitoring chemizmu wód opadowych, podziemnych i powierzchniowych, który obejmował oznaczenie właściwości fizykochemicznych (temperatury, odczynu, przewodności elektrolitycznej właściwej, potencjału red-ox) oraz zawartości makroskładników i wybranych mikroskładników wód (żelaza, manganu, glinu, krzemionki). W celu zapewnienia porównywalności wyników, terenowe badania właściwości fizykochemicznych wód były w każdym przypadku wykonywane za pomocą tego samego sprzętu, przez tą samą osobę, z zastosowaniem tej samej metodyki. Metodyka poboru próbek wód do analiz laboratoryjnych oraz sposób oznaczania zawartości poszczególnych składników były takie same. Wszystkie analizy wykonywano w jednym laboratorium.

Do określenia sezonowej zmienności intensywności wietrzenia chemicznego wykorzystano metodę oceny de-

nudacji chemicznej wykorzystującej model geochemiczny. Stosowane do tej pory analizy, bazujące na obserwacjach zmienności stężeń poszczególnych składników wód lub mineralizacji ogólnej, nie pozwalały na wskazanie wyraźnych tendencji (fig. 2).

Metoda oceny denudacji chemicznej, wykorzystująca model geochemiczny, umożliwia uwzględnienie w analizach dwóch elementów niezbędnych przy ocenie intensywności procesów wietrzeniowych: objętości zdenudowanych chemicznie minerałów oraz ilości odpływającej z danego terenu wody, wynoszącej produkty wietrzenia (Małecki, Szostakiewicz, 2004, 2006, 2008; Szostakiewicz, Małecki, 2006; Szostakiewicz-Hołownia i in., 2010; Szostakiewicz-Hołownia, 2011). Obliczenia wykonuje się w systemie zlewniowym. Uzyskane wyniki są odnoszone do powierzchni poligonu, co umożliwia porównanie danych, wyznaczonych dla różnych obszarowo terenów (wzór 1).

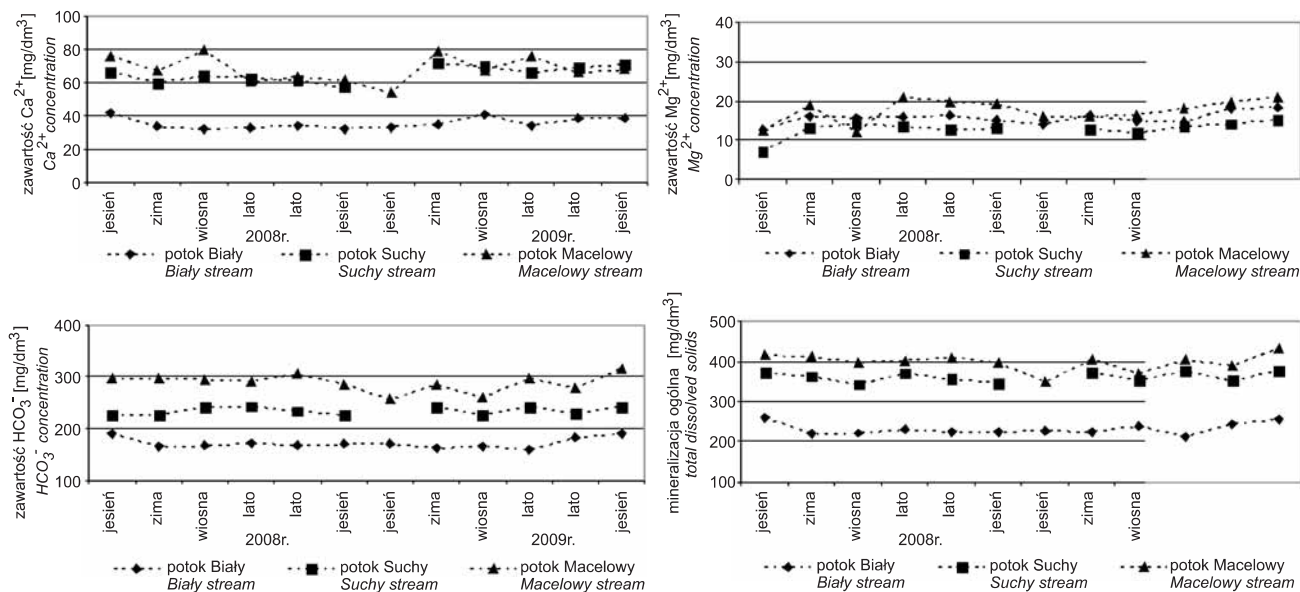


Fig. 2. Sezonowa zmienność mineralizacji ogólnej i dominujących makroskładników wód

Seasonal variability of total dissolved solids and major groundwater's macro elements

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

gdzie:

- D_{ch} – denudacja chemiczna [$\text{m}^3/\text{km}^2 \cdot \text{rok}$]
 P – pole powierzchni zlewni [km^2]
 Q_i – odpływ całkowity w danym kroku czasowym Δt_i [dm^3/d]
 Δt_i – przyjęty krok czasowy
 d_i – sumaryczna objętość minerałów rozpuszczonych w danym kroku czasowym Δt_i w jednostce roztworu [–]

Potencjalna, sumaryczna objętość rozpuszczonych minerałów została obliczona na podstawie transferu mas, otrzymanego w wyniku modelowania geochemicznego (wzór 2).

$$d = \sum_{j=1}^n \frac{m_j}{\varsigma_j} \quad [2]$$

gdzie:

- d – sumaryczna objętość minerałów rozpuszczonych w jednostce roztworu [–]
 m_j – masa minerału j rozpuszczonego w jednostce roztworu [g/dm^3]
 ς_j – gęstość minerału j [g/dm^3]

Modele wykonywano w programie PHREEQC v. 2.1 z bazą danych termodynamicznych phreeq.dat (Parkhurst, Appelo, 1999). Dane wejściowe do modeli stanowiły wyniki badań terenowych i laboratoryjnych obejmujące oznaczenia właściwości fizykochemicznych (temperatura, pH, PEW, Eh) wód opadowych i powierzchniowych oraz ich składu jonowego.

Pierwszym etapem prac modelowych było wykonanie modeli odwrotnych, z założeniem maksymalnych błędów

w zawartościach poszczególnych składników roztworów na poziomie 10%. Uzyskane wyniki pozwoliły na rozpoznanie faz przypuszczalnie rozpuszczanych i wytrączanych w badanych zlewniach.

Dane te zostały następnie wykorzystane do wykonania, również w programie PHREEQC v. 2.1, modeli wprost, w których oprócz reakcji rozpuszczania i wytrącania poszczególnych faz uwzględniono również parowanie oraz zmiany temperaturowe na drodze przepływu wód (tab. 1). Weryfikację modeli wprost przeprowadzono dwuetapowo:

- jakościowo, analizując wartości transferów mas i odrzucając modele nie mające odzwierciedlenia w warunkach naturalnych (na przykład symulujące rozpuszczanie kilku kilogramów kalcytu w litrze wody),
- ilościowo, przez porównanie danych wyjściowych z modelem z danymi analitycznymi, uzyskanymi w trakcie badań terenowych i laboratoryjnych. Zgodność wyników analiz modelowych i laboratoryjnych była bardzo duża (przekraczała 96%) (tab. 1).

Dane wyjściowe z modeli geochemicznych wykorzystano do wyznaczenia masy minerałów rozpuszczonych w jednostce roztworu. Znając gęstość poszczególnych minerałów możliwe było określenie ich objętości.

Ze względu na zmienność, zarówno sumarycznej objętości rozpuszczonych minerałów, jak i przepływów cieków w czasie, badane okresy poddano dyskretyzacji czasowej. Do każdego kroku czasowego przypisano średnią wartość objętości przepływu i sumaryczną objętość minerałów rozpuszczonych w jednostce roztworu (obliczoną modelem geochemicznym wprost) (fig. 3).

Tabela 1

Schemat modelu geochemicznego na przykładzie zlewni potoku Suchego
Scheme of geochemical forward model (Suchy stream catchment)

Opad atmosferyczny [mol/dm ³]	Próbka wody – woda powierzchniowa			Błąd [%]
	Faza rozpuszczalna [mol/dm ³]	Parametry symulowane [mol/dm ³]	Parametry obserwowane [mol/dm ³]	
Na 1.04E-05	kalcyt 3.33E-04	Na 3.10E-04	Na 2.98E-04	-1.96
K 5.12E-06	dolomit 3.88E-04	K 8.31E-05	K 8.14E-05	-1.06
Ca 1.64E-04	CO ₂ (g) 8.15E-04	Ca 1.62E-03	Ca 1.56E-03	-1.80
Mg 1.89E-05	gips 1.92E-04	Mg 5.79E-04	Mg 5.57E-04	-1.93
Fe 3.58E-08	halit 1.01E-04	Fe 1.79E-08	Fe 1.79E-08	-0.08
Mn 1.82E-08	skaleń potasowy 1.00E-04	Mn 1.90E-08	Mn 1.82E-08	-2.15
Al 7.78E-07	albit 9.58E-05	Al 7.49E-06	Al 7.49E-06	-0.03
SiO ₂ 1.66E-07	Faza wytrącana [mol/dm ³]	SiO ₂ 3.26E-05	SiO ₂ 3.29E-05	0.50
Cl 9.20E-05	hematyt 5.54E-09	Cl 2.89E-04	Cl 2.98E-04	1.60
SO ₄ 2.60E-05	piroluzyt 5.53E-09	SO ₄ 3.28E-04	SO ₄ 3.33E-04	0.86
HCO ₃ 2.58E-04	syderyt 1.28E-08	HCO ₃ 3.80E-03	HCO ₃ 3.97E-03	2.15
pH 6.28	illit 8.35E-05	pH 8.37	pH 8.38	
pe 8.21	SiO ₂ (a) 2.75E-04	pe 6.12	pe 6.11	

* 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%

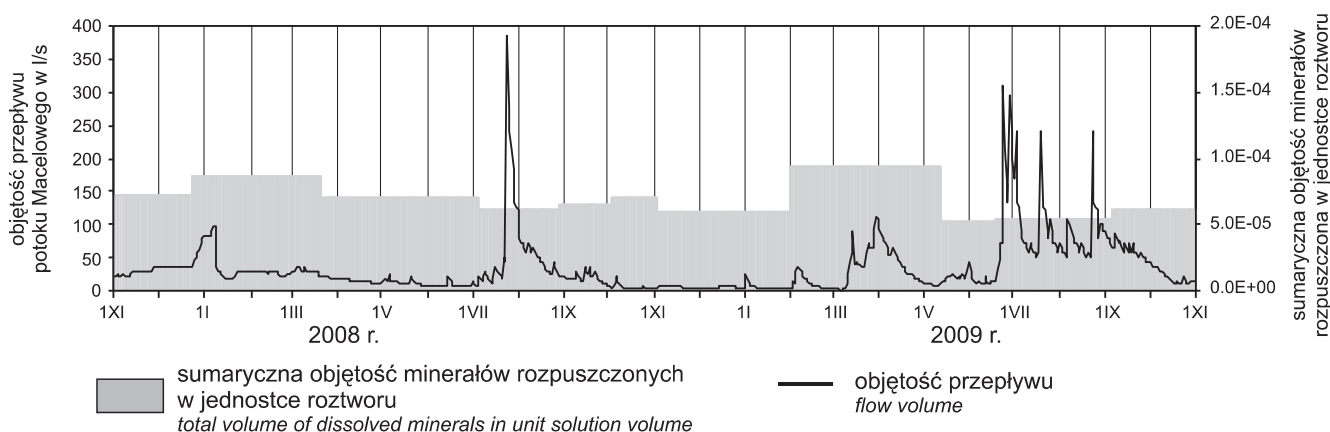


Fig. 3. Przykładowy schemat dyskretyzacji natężenia przepływu potoku Macelowego i sumarycznej objętości rozpuszczonych minerałów

Discretization of the flow volume in the Macelowy Stream and total volume of dissolved minerals

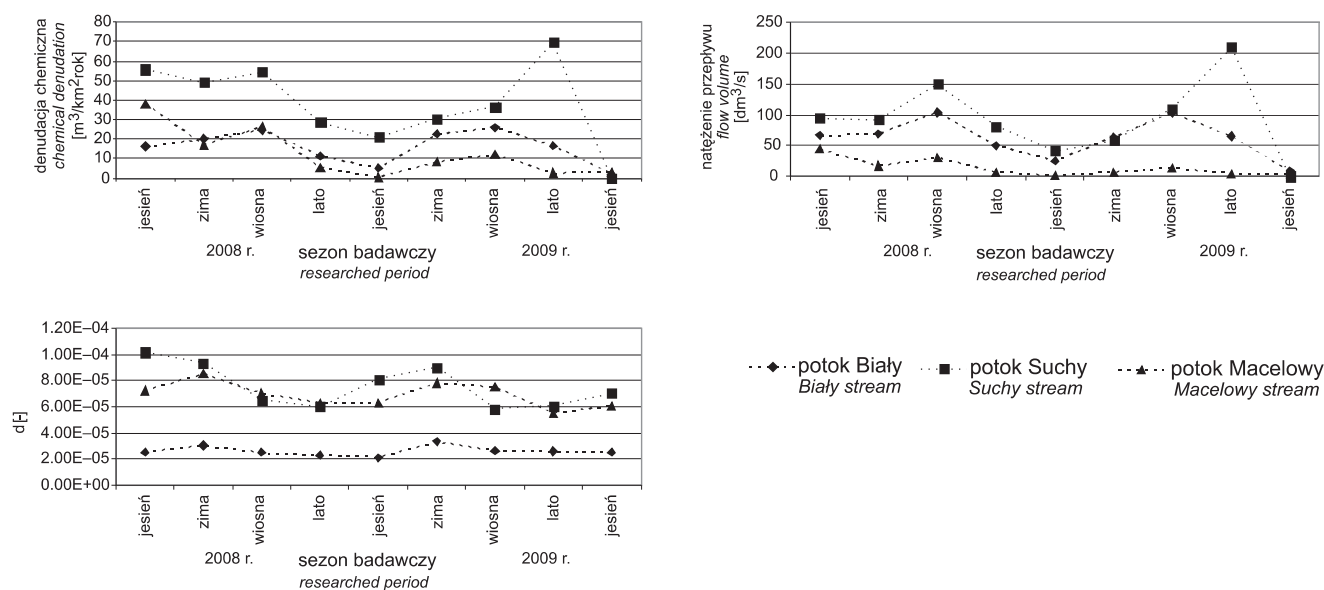


Fig. 4. Sezonowa zmienność denudacji chemicznej, natężenia przepływu oraz sumarycznej objętości rozpuszczonych minerałów (d)

Seasonal variability of chemical denudation, flow volume and total volume of dissolved minerals (d)

WYNIKI I WNIOSKI

We wszystkich trzech badanych zlewniach zaobserwowano znaczącą sezonową zmienność denudacji chemicznej. Najmniejsze wartości stwierdzono jesienią, natomiast największe wiosną lub latem (w zależności od poligonu lub roku). Z przeprowadzonych analiz wynika, że sezonowa zmienność denudacji chemicznej jest głównie uzależniona od zmian natężenia przepływu w cieku (fig. 4).

Z tego względu, aby stwierdzić sezonową zmienność intensywności procesów wietrzeniowych, przeanalizowano również sezonową zmienność sumarycznej objętości rozpusz-

czonych minerałów w jednostce roztworu (d). We wszystkich trzech zlewniach najmniejsze wartości stwierdzono latem, natomiast największe zimą, kiedy zasilanie wodami opadowymi jest ograniczone, a potoki drenują wody podziemne (fig. 4).

Z badanych trzech poligonów, najmniejsze wartości sumarycznej objętości minerałów rozpuszczonych w jednostce roztworu stwierdzono w zlewni tatrzańskiej. Jednocześnie w poligonie tym zaobserwowano najmniejsze sezonowe zmiany tego parametru. Największe wartości i największą jego zmienność zaobserwowano w zlewni podhalańskiej (fig. 4).

PODSUMOWANIE

Uruchamiane w wyniku procesów wietrzeniowych składniki są usuwane z badanych poligonów przez wody podziemne i powierzchniowe. Obserwacja zawartości składników rozpuszczonych w wodach i natężenia odpływających wód jest wskaźnikiem intensywności procesów wietrzenio-

wych. W badanych zlewniach nie stwierdzono wyraźnych sezonowych trendów zmian chemizmu wód powierzchniowych. Dopiero zastosowanie metody oceny denudacji chemicznej, wykorzystującej model geochemiczny, umożliwiło określenie ich sezonowej zmienności.

LITERATURA

ALLEN P.A., 2000 — Procesy kształtujące powierzchnię Ziemi. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
BAC-MOSZASZWILI M., 1998 — Budowa geologiczna jednostek regionalnych Tatr Zachodnich. *Stud. Geol. Pol.*, 3: 113–136.

BIRKENMAJER K., JEDNOROWSKA A., 1984 — Stratygrafia górnej kredy płaszczowiny pienińskiej okolic Sromowiec Niżnych w Pieninach. *Stud. Geol. Pol.*, 83 (V): 25–50.
GUZIK K., GUZIK S., JACZYNOWSKA W., SOKOŁOWKI S., 1955 — Mapa geologiczna Tatr w skali 1:10 000, ark. Łysanki. Wyd. Geol., Warszawa.

- KULKA A., RĄCZKOWSKI W., ŻYTKO K., GUCIK S., PAUL Z., 1985 — Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski 1:50 000, ark. Szczawnica – Krościenko. Wyd. Geol., Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D., 2002 — Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wyd. Nauk. 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: 61–65. Wyd. VSB-TU Ostrava, VIII.
- MAŁECKI J.J., SZOSTAKIEWICZ M., 2006 — The role of evapotranspiration in the formation of the chemical composition of shallow groundwater (the Polish Tatras). *Acta Geol. Pol.*, **56**, 4: 485–492.
- MAŁECKI J.J., SZOSTAKIEWICZ-HOŁOWNIA M., 2008 — Wykorzystanie modelu numerycznego do obliczeń denudacji chemicznej zlewni potoku Białego (Tatry Zachodnie). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **431**: 127–134.
- MICHALIK K., 1958 — Mapa Geologiczna Tatr 1:10 000, ark. Czerwone Wierchy. Wyd. Geol., Warszawa.
- 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, Water - Resources investigations Report 99-4259, Denver.
- PIOTROWSKA K., 1999 — Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski 1 : 50 000, ark. Tatry Zachodnie. Wyd. Geol., Warszawa.
- SZOSTAKIEWICZ M., 2005 — Ocena denudacji chemicznej wybranych zlewni Karpat wewnętrznych [pr. doktor.]. Biblioteka Wydziału Geologii UW.
- SZOSTAKIEWICZ M., MAŁECKI J., 2006 — Zastosowanie modelowania geochemicznego do ilościowej oceny denudacji chemicznej. *Prz. Geol.*, **54**, 11: 1007–1010.
- SZOSTAKIEWICZ-HOŁOWNIA M., MAŁECKI J.J., MATYJASIK M., 2010 — Evaluation of the accuracy of determination of the chemical denudation based on numerical geochemical modeling. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **441**: 175–182.
- SZOSTAKIEWICZ-HOŁOWNIA M., 2011 — Empiryczna ocena wiarygodności określenia denudacji chemicznej zlewni Macelowego potoku metodą modeli numerycznych. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **445**: 685–692.
- WATYCHA L., 1974 — Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski 1:50 000, ark. Czarny Dunajec, materiały autorskie 1:25 000. Wyd. Geol., Warszawa.

SUMMARY

The research results of the seasonal variability of chemical weathering intensity in three Inner Carpathian catchments, which differs in climatic, geological and hydrogeological conditions were presented in the article. The Biały stream catchment, located in the Tatra Mountains, is composed mainly of carbonate rocks (dolomites and limestones of lower Sub-Tatric Unit. In the Suchy stream catchment (the Podhale region), the sandstones and chochołowskie shales are dominated. In turn, in the third experimental field – the Macelowy stream (the Pieniny Mountains), the contribution of carbonate and clastic rocks is comparable.

Due to the fact that the analyses focused on the observations of concentration changeability of particular components and the total mineralization of water did not allow to indicate any direct tendencies, the evaluation of the seasonal variability of chemical weathering intensity was based on the chemical denudation method uses the geochemical model.

In all three studied catchments significant seasonal variation in chemical denudation was observed. The lowest values were found in the autumn, while the largest in the spring or summer (depending on the studied catchment or a year). Analyses show that the seasonal variation in the chemical denudation is mainly dependent on changes in stream flow.

For this reason, the assessment of the intensity of weathering processes should also consider the total volume of the seasonal variation in dissolved minerals in a solution unit. In all three catchments the lowest values were found in the summer, while the largest in the winter when rainwater recharge is limited and streams are mainly recharged by groundwater.

From the studied three polygons, the smallest total volume of minerals dissolved in the solution was found in the Tatra catchment. At the same time in this polygon, the smallest seasonal changes of this parameter was observed. However, generally the highest values and greatest variability was observed in the Podhale catchment.