

IDENTYFIKACJA PROCESÓW KSZTAŁTUJĄCYCH CHEMIZM WÓD PODZIEMNYCH ZLEWNI POTOKU BIAŁEGO (TATRY ZACHODNIE) Z WYKORZYSTANIEM MODELI GEOCHEMICZNYCH

IDENTIFICATION OF PROCESSES OF FORMING GROUNDWATERS CHEMISTRY OF THE BIAŁY STREAM CATCHMENT (WESTERN TATRA) USING GEOCHEMICAL MODELS

MARZENA SZOSTAKIEWICZ-HOŁOWNIA¹

Abstrakt. W artykule przedstawiono wyniki badań prowadzonych w zlewni potoku Białego, znajdującej się na południe od Zakopanego, w obrębie serii skał osadowych Tatr. W latach 2003–2009 na tym terenie był prowadzony monitoring właściwości fizykochemicznych oraz składu jonowego wód opadowych i podziemnych. Zebrane dane posłużyły do wykonania modeli numerycznych w programie PHREEQC z bazą danych termodynamicznych phreeq.dat. Wyniki prac modelowych umożliwiły identyfikację procesów kształtujących chemizm wód podziemnych zlewni.

Chemizm wód podziemnych zlewni potoku Białego jest kształtowany głównie przez procesy zachodzące w warstwie wodonośnej. Spośród nich najistotniejsze znaczenie ma rozpuszczanie węglanów (przede wszystkim dolomitu) w obecności dwutlenku węgla. Zdecydowanie mniejsze ma rozpad glinokrzemianów, oraz rozpuszczanie gipsu i soli. Udział parowania terenowego oraz substancji wnoszonych z wodami opadowymi nie przekracza 15%.

Słowa kluczowe: źródła, modelowanie geochemiczne, chemizm wód, wody podziemne, Tatry.

Abstrakt. The results of research conducted in the catchment of the Biały Stream, located south of Zakopane within sedimentary series of the Tatra Mountains, were presented in this paper. The monitoring of physicochemical properties and the ionic composition of rainwater and groundwater was carried out in the years 2003–2009 in the mentioned area. The collected data were used to build numerical models in the program PHREEQC with phreeq.dat as thermodynamic database. The results of the modelling allowed the identification of processes controlling the groundwater chemistry of the polygon.

The groundwater chemistry of the Biały Stream catchment was formed mainly by the processes occurring in the aquifer. The participation of evaporation and the substances brought with rainwater did not exceed 15%. Among the reactions occurring in the aquifer the most important factor was the dissolution of carbonates (mainly dolomite) in the presence of carbon dioxide. Definitely smaller was aluminosilicate dissolution and dissolution of gypsum and salt.

Key words: springs, geochemical modelling, chemical composition of water, groundwater, Tatry Mts.

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

WSTĘP

Zlewnia potoku Białego znajduje się na południe od Zakopanego na terenie Tatrzańskiego Parku Narodowego. Lokalizacja poligonu w obrębie obszaru prawnie chronionego umożliwiła identyfikację naturalnych, praktycznie niezaburzonych antropogenicznie, procesów kształtujących chemizm wód podziemnych.

Chemizm płytkich wód podziemnych zlewni potoku Białego jest kształtowany przez szereg zależnych od sie-

bie i współwystępujących czynników. Określenie głównych z nich wymagało szerokiego rozpoznania warunków klimatycznych, geologicznych i hydrogeologicznych charakteryzujących poligon badawczy, w tym przealizowania chemizmu wód opadowych i podziemnych oraz zmian ich właściwości fizykochemicznych na drodze filtracji. Zachodzące procesy zostały odwzorowane numerycznie modelami geochemicznymi wykonanymi w programie PHREEQC.

CHARAKTERYSTYKA BADANEGO POLIGONU

Zlewnię potoku Białego, położoną w obrębie serii osadowych Tatr, budują głównie osady węglanowe. Na jej przeważającej części odsłaniają się triasowe dolomity, wapienie dolomityczne i wapienie serii reglowej dolnej. W centralnej i południowej części poligonu występują niewielkie wychodnie klastycznych osadów – łupków, piaskowców i zlepieńców serii reglowej dolnej. Seria wierchowa, odsłaniająca się lokalnie na południu poligonu, jest wykształcona głównie w postaci jurajsko-kredowych wapieni oraz podrzędnie triasowych łupków i kwarcytów (fig. 1).

W składzie mineralnym skał węglanowych dominują kalcyt i dolomit, natomiast skały okruchowe są zbudowane

głównie z kwarcu, kalcytu i dolomitu. Podrzędnie występują minerały ilaste (głównie illit), plagioklasy (głównie albit), tlenki żelaza (hematyt) i manganu (piroluzyt) oraz krzemionka. W żyłach kalcytowych występuje okruszczenie pirytem (Turnau-Morawska, 1953; Korczyńska-Oszacka, 1977, 1979; Bąk i in., 1994; Pawlikowski i in., 1997).

Wody podziemne zlewni potoku Białego są zasilane przez infiltrację wód opadowych, a drenowane przez ciekły powierzchniowy i źródła. Powierzchniowy dział wodny tej zlewni jest zrównoważony (Szostakiewicz, 2005; Szostakiewicz-Hołownia, 2009; Szostakiewicz-Hołownia i in., 2010).

HYDROCHEMICZNA CHARAKTERYSTYKA WÓD PODZIEMNYCH POLIGONU

Na terenie zlewni potoku Białego prowadzono kwartalny monitoring chemizmu wód podziemnych drenowanych przez pięć reprezentatywnych źródeł. Przy wyborze punktów badawczych brano pod uwagę: litologię strefy zasilania, stałość wypływu wody ze źródła oraz jego pozycję morfologiczną (fig. 1).

W każdym z punktów oznaczano temperaturę wody przy jednoczesnym pomiarze temperatury powietrza, odczyn, przewodność elektrolityczną właściwą, potencjał utleniająco-redukcyjny oraz stężenia makroskładników wód i wybranych mikroskładników oraz składników podrzędnych.

Ponadto z terenu poligonu pobierano próbki wód opadowych. Znajomość chemizmu wód opadowych i podziemnych umożliwiła wykonanie modeli geochemicznych.

W składzie chemicznym wód opadowych dominowały jony wapniowe i wodorowęglanowe (fig. 2). Zawartości poszczególnych makroskładników były bardzo zmienne, co dobrze obrazuje różnorodność typów wód. Stwierdzono występowanie wód dwujonowych typu $\text{HCO}_3\text{-Ca}_2$, trzyjonowych typu: $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca}$, $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$, czterojonowych typu: $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca-Mg}$ oraz pięciodonowych typu: $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-Ca-Mg}$. Stężenia mi-

kroskładników i składników podrzędnych były bliskie lub poniżej granicy oznaczalności.

Wody opadowe charakteryzowały się niewielką mineralizacją ogólną, zawierającą się w przedziale 15–26 mg/dm³. Ich odczyn zmieniał się od 6,25 do 7,02 a potencjał utleniająco-redukcyjny od 330 do 450 mV.

Chemizm wód podziemnych wszystkich badanych źródeł był do siebie zbliżony i zdecydowanie bardziej stabilny w czasie niż wód opadowych. Stwierdzono występowanie jedynie wód typu $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ (fig. 2). Ich mineralizacja ogólna zmieniała się od 196 do 295 mg/dm³. Odczyn był słabozasadowy, zawierający się w przedziale 7,3–8,7. Taki odczyn jest charakterystyczny dla wód płynących z obszarów wapiennych. Jest to zgodne z wynikami badań składu mineralnego skał budujących poligon. Ponadto wartości potencjału utleniająco-redukcyjnego były większe niż 150 mV, co w połączeniu z zasadowym odczynem świadczy o występowaniu warunków utleniających w warstwie wodonośnej (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

W trzech źródłach (B1, B2 i B4) temperatura wody była silnie uzależniona od temperatury powietrza. W badanym okresie amplituda wahań tego parametru nieco przekraczała

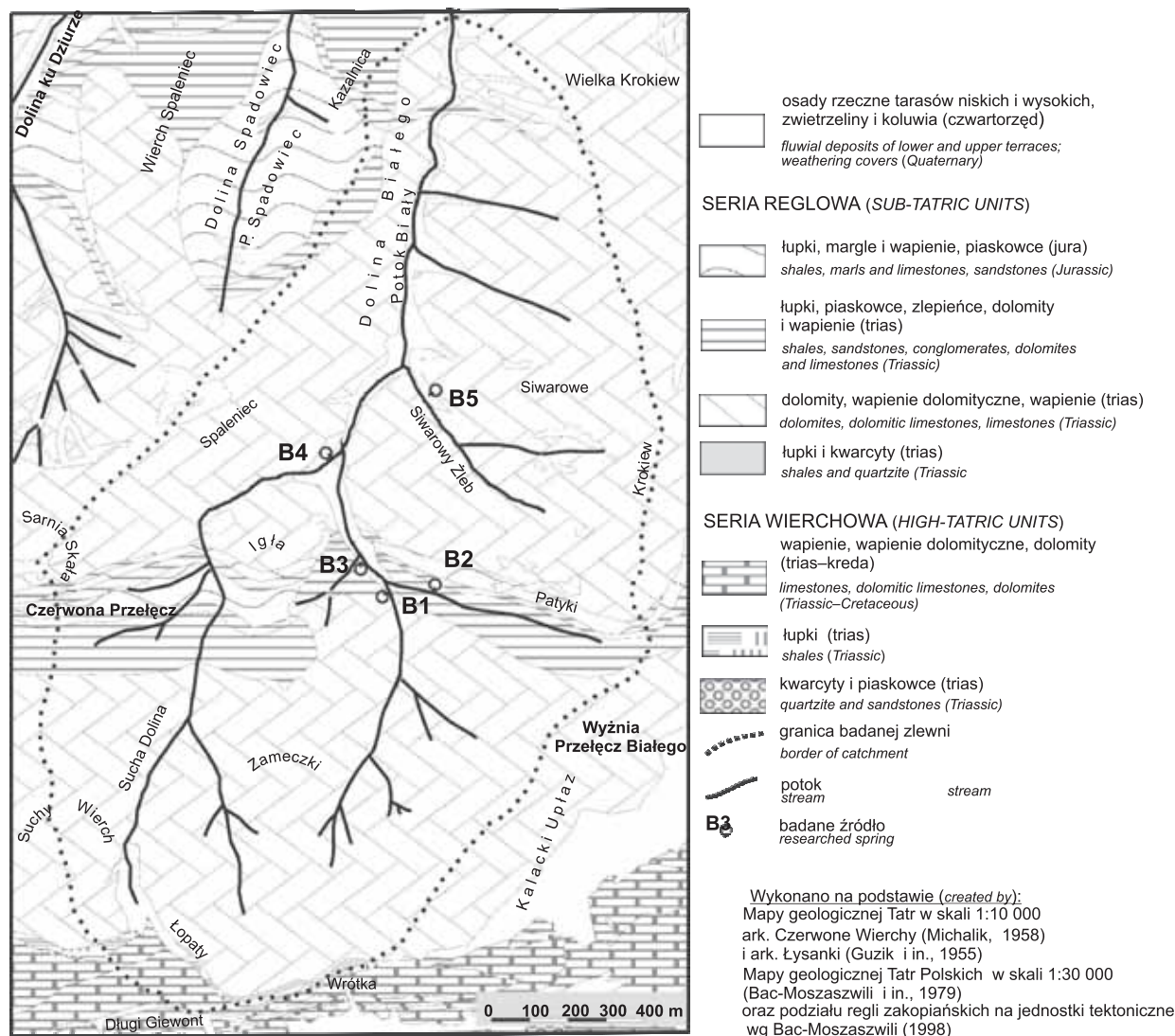


Fig. 1. Lokalizacja punktów badawczych

Location of study points

4°C. Najwyższe wartości odnotowano w sezonach letnich (maksymalnie 9,1°C w źródle B4), a najmniejsze w okresach zimowych (minimalnie 2,0°C w źródle B1). W dwóch po-

zostałych punktach amplitudy temperatury nie były większe niż 0,1°C w źródle B5 i 0,7°C w źródle B3. Świadczy to o drenażu przez te źródła wód głębszego krążenia.

PROCESY KSZTAŁTUJĄCE CHEMIZM WÓD PODZIEMNYCH POLIGONU

Określenie znaczenia poszczególnych procesów w kształtowaniu chemizmu badanych wód rozpoczęto od wstępnej oceny w podziale na: ładunki wnoszone z wodami opadowymi, ewapotranspirację oraz reakcje zachodzące w warstwie wodonośnej.

Ilość ładunków wnoszonych z wodami opadowymi oznaczono na podstawie składu jonowego wód opadowych pobranych z poligonu. Wartość ewapotranspiracji i spowo-

dowanego nią zateżenia wód opadowych określono wykorzystując elementy bilansu wodnego zlewni (tab. 1).

Ocenę poprawności przeprowadzonych powyżej obliczeń wykonano, wykorzystując zmiany stężeń chlorków na drodze wody opadowe–wody podziemne. Stężenia chlorków, składnika konserwatywnego, warunkowane głównie procesami fizycznymi na obszarach praktycznie niepoddanych presji antropogenicznej, są proporcjonalne do stopnia zateżenia wód

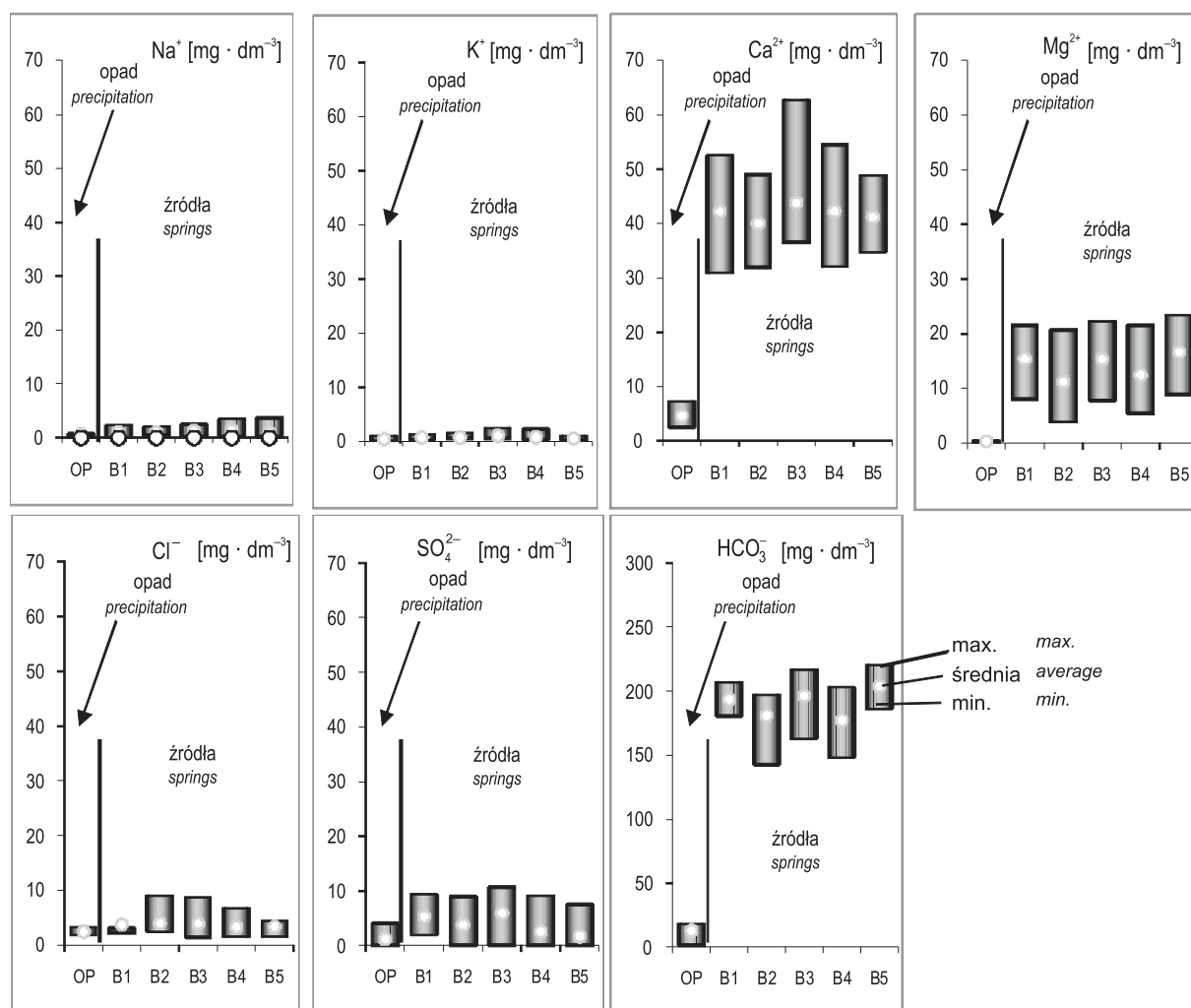


Fig. 2. Skład jonowy wód opadowych i podziemnych zlewni potoku Białego

Chemical composition of precipitation and groundwater of Biały Stream basin

(Appelo, Postma, 1993; Małecki, 1995, 1998; Małecki, Szostakiewicz, 2006). Średnie stężenie chlorków w wodach opadowych było równe 2,50 mg/dm³, a w wodach podziemnych 3,73 mg/dm³, zatem stopień zanieczyszczenia wód opadowych wynosił 1,49 i był bardzo zbliżony do oszacowanego przy wykorzystaniu danych klimatycznych (1,51).

Wykorzystując tak wyznaczony stopień zanieczyszczenia wód, średnie stężenie składników rozpuszczonych w wodach opadowych oraz średnią mineralizację wód źródłanych, ilościowo oszacowano udział poszczególnych czynników w kształtowaniu mineralizacji wód podziemnych drenowanych przez poszczególne źródła. Na przykład dla punktu B1 obliczenia te przeprowadzono w następujący sposób:

- średnie stężenie substancji rozpuszczonych w wodach opadowych – 23,23 mg/dm³;

- procesy fizyczne związane z parowaniem (zanieczyszczenie składników) – [23,23 mg/dm³ (mineralizacja ogólna wody opadowej) C1,5] – 23,23 mg/dm³ = 11,61 mg/dm³;
- reakcje chemiczne w warstwie wodonośnej – 261,91 mg/dm³ (mineralizacja ogólna wody podziemnej) – [23,23 mg/dm³ (mineralizacja ogólna wody opadowej) + 11,61 mg/dm³ (zanieczyszczenie składników w wyniku ewapotranspiracji)] = 227,07 mg/dm³ (fig. 3).

We wszystkich punktach największe znaczenie miały procesy zachodzące w warstwie wodonośnej. Udział parowania terenowego i ładunków wnoszonych z wodami opadowymi nie przekraczał w sumie 15%.

Pełniejszą identyfikację procesów kształtujących chemizm badanych wód umożliwiło zastosowanie modelowa-

Tabela 1

Naturalny stopień zateżenia wód opadowych w wyniku parowania terenowego w latach 2003–2009

Natural degree of thickening of rain waters due to evapotranspiration of 2003–2009 period

Średni opad rzeczywisty [mm/rok]	Średnie roczne parowanie* [mm/rok]	Średnia roczna infiltracja efektywna [mm/rok]	Stopień zateżenia
1298,2	439,4	858,8	1,5

* – obliczone wzorem Turca (Soczyńska, 1993) przystosowanym do warunków polskich przez Mikulika (1961)

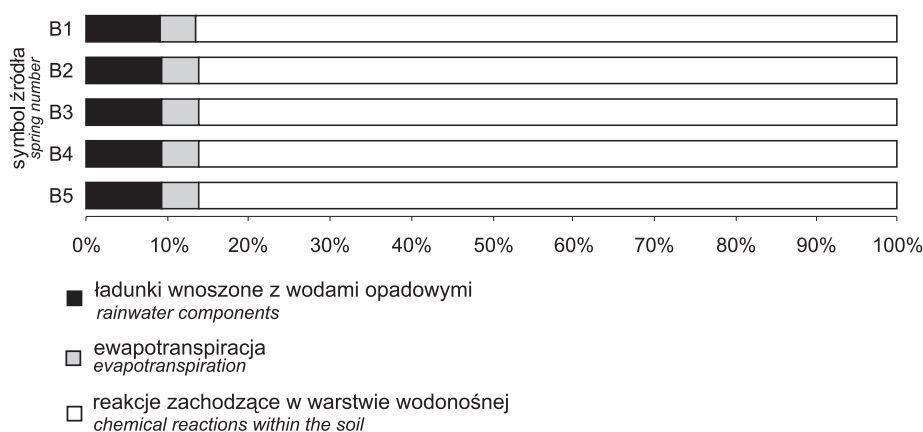


Fig. 3. Udział wybranych czynników w kształtowaniu chemizmu wód podziemnych

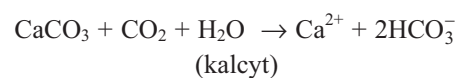
Participation of selected factors determining groundwater chemistry

nia geochemicznego. Modele wykonywano w programie PHREEQC z bazą danych termodynamicznych phreeq.dat (Parkhurst, Appelo, 1999). Odzworowywano reakcje zachodzące na drodze wody opadowe–wody podziemne drenowane przez źródła. Dane wejściowe do modeli stanowiły wyniki badań terenowych i analiz laboratoryjnych oraz oznaczenia składu mineralnego utworów budujących warstwę wodonośną.

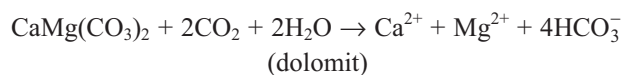
W pierwszym etapie modelowania wykonano model odwrotny, umożliwiający określenie, które z faz mineralnych budujących badany poziom wodonośny ulegały procesom rozpuszczania, a które wytrącania. W modelach odwrotnych założono zgodność danych obliczeniowych z danymi rzeczywistymi równą 85%. Dane wyjściowe z modelu odwrotnego posłużyły do wykonania modelu wprost, w którym uwzględniono parowanie, reakcje temperaturowe na drodze wody opadowe–wody podziemne oraz interakcje: analizowany roztwór–fazy stała i gazowa. Weryfikację wykonanych modeli wprost przeprowadzono przez porównanie właściwości fizykochemicznych roztworu uzyskanego w wyniku modelowania z wynikami badań terenowych i analiz laboratoryjnych. Otrzymano duże zgodności przekraczające 94% (tab. 2).

Analiza danych wyjściowych z modeli geochemicznych pozwoliła stwierdzić, że największe znaczenie w kształtowaniu chemizmu wód podziemnych zlewni potoku Białego odgrywa rozpuszczanie węglanów (głównie dolomitu i kalcytu) w obecności dwutlenku węgla (wzór 1 i 2).

[1]



[2]



Zdecydowanie mniejsze znaczenie mają: rozpad glino-krzemianów (wzór 3), rozpuszczanie gipsu i soli oraz utlenianie lub redukcja tlenków oraz siarczków żelaza i manganu (fig. 4; tab. 2).

[3]

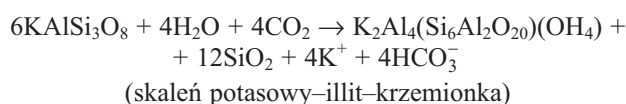


Tabela 2

Schemat modelu geochemicznego (październik 2008 r.)
Scheme of geochemical forward model (October, 2008)

Opad atmosferyczny mol/dm ³		Faza rozpuszczana mol/dm ³		Próbka wody – źródło B5				Błąd* [%]
				Parametry fizykochemiczne symulowane mol/dm ³		Parametry fizykochemiczne obserwowane mol/dm ³		
Na	1,04E-05	kalcyt	2,37E-05	Na	1,57E-05	Na	1,57E-05	0,00
K	5,12E-06	dolomit	7,16E-04	K	6,65E-06	K	6,65E-06	0,00
Ca	1,64E-04	CO ₂ (g)	1,06E-03	Ca	9,87E-04	Ca	1,10E-03	5,26
Mg	1,89E-05	skaleń potasowy	2,94E-06	Mg	7,43E-04	Mg	8,25E-04	5,26
Fe	3,58E-08	albit	1,18E-05	Fe	8,96E-09	Fe	8,96E-09	0,00
Mn	1,82E-08			Mn	9,10E-09	Mn	9,10E-09	0,00
Al	7,78E-07	faza wytrącana		Al	7,42E-07	Al	7,42E-07	0,00
SiO ₂	1,66E-07	illit	6,60E-06	SiO ₂	6,66E-06	SiO ₂	6,66E-06	0,00
Cl	9,20E-05	SiO ₂ (a)	1,48E-05	Cl	1,26E-04	Cl	1,26E-04	0,00
SO ₄	2,60E-05	gips	1,30E-05	SO ₄	2,60E-05	SO ₄	2,60E-05	0,00
HCO ₃	2,58E-04	halit	1,18E-05	HCO ₃	3,31E-03	HCO ₃	3,29E-03	-0,29
pH	6,28	hematyt	2,89E-09	pH	7,82	pH	7,82	
		piroluzyt	1,82E-08					
		syderyt	3,90E-08					

* – obliczony wg wzoru: (dane pomierzone-dane z modelu)/(dane pomierzone+dane z modelu) · 100%

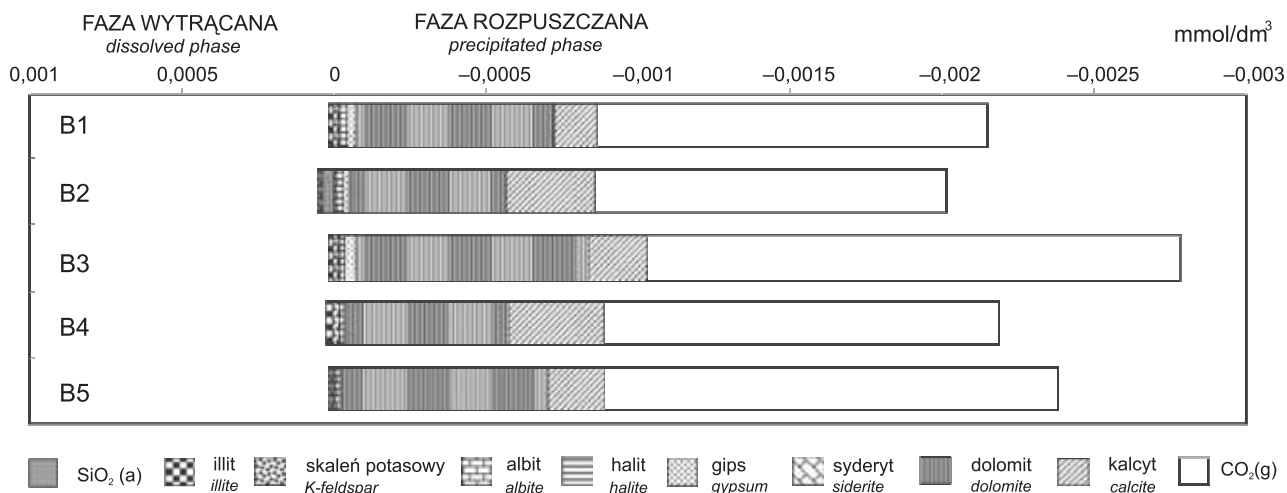


Fig. 4. Średnie potencjalne transfery wybranych faz stałych i gazowych

Average, potential mass transfers of selected solid and gaseous phase

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie wieloletnich badań wód podziemnych zlewni potoku Białego stwierdzono, że w ich składzie chemicznym dominują jony wodorowęglanowe, wapniowe i magnezowe. We wszystkich punktach (niezależnie od litologii strefy zasilania, stałości wypływu i pozycji morfolo-

gicznej) zaobserwowano występowanie jedynie wód typu HCO₃-Ca-Mg, o odczynie słabo zasadowym i mineralizacji zawierającej się w przedziale 196–295 mg/dm³. Chemizm wód podziemnych zlewni potoku Białego był kształtowany głównie przez procesy zachodzące w warstwie wodonośnej.

Udział parowania terenowego oraz substancji wnoszonych z wodami opadowymi nie przekraczał 15%. Spośród reakcji zachodzących w warstwie wodonośnej najistotniejsze znaczenie miało rozpuszczanie węglanów (przede

wszystkim dolomitu) w obecności dwutlenku węgla. Zdecydowanie mniejsze znaczenie ma rozpad glinokrzemianów oraz rozpuszczanie gipsu i soli.

LITERATURA

- ALLEN P.A., 2000 — Procesy kształtujące powierzchnię Ziemi. PWN, Warszawa.
- APPELO C.A.J., POSTMA D., 1993 — Geochemistry groundwater and pollution. A.A. Balkema, Rotterdam.
- BAC-MOSZASZWILI M., 1998 — Budowa geologiczna jednostek reglowych Tatr Zachodnich. *Stud. Geol. Pol.*, **3**: 113–136.
- BAC-MOSZASZWILI M., BURCHART J., GŁAZEK J., IWANOW A., JAROSZEWSKI W., KOTAŃSKI Z., LEFELD J., MA-
STELLA L., OZIMKOWSKI W., RONIEWICZ P., SKUPIŃ-
SKI A., WESTWALEWICZ-MOGILSKA E., 1979 — Mapa geologiczna Tatr Polskich w skali 1:30 000. Wyd. Geol., Warszawa.
- BAK B., PIESTRZYŃSKI A., RADWANEK-BAK B., 1994 — Dawne górnictwo kruszcowe i rud żelaza w Tatrach. *Pr. Spec. PTM*, **5**: 54–57.
- DOWGIAŁŁO J., KLECZKOWSKI A.S., MACIOSZCZYK T., RÓŻKOWSKI A. (red.), 2002 — Słownik hydrogeologiczny. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- GUZIK K., GUZIK S., JACZYŃSKA W., SOKOŁOWSKI S., 1955 — Mapa Geologiczna Tatr w skali 1:10 000, ark. Łysanki. Wyd. Geol., Warszawa.
- KORCZYŃSKA-OSZACKA B., 1977 — Tlenki manganu powstałe jako produkty utlenienia tatrzańskich wapieni manganowych w Dolinie Chochołowskiej. *Spraw. z Pos. Kom. Nauk. PAN* — Oddz. w Krakowie za okres lipiec–grudzień 1976, **20**, 2: 441–442.
- KORCZYŃSKA-OSZACKA B., 1979 — Minerale węglanowe skał manganowych Doliny Chochołowskiej (Tatry). *Pr. Miner.*, **54**: 67–77.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D., 2002 — Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. PWN, Warszawa.
- MAŁECKI J.J., 1995 — Role of the zone of aeration in the formation of groundwater chemical composition. *Geol. Quart.*, **39**, 3: 439–448.
- MAŁECKI J.J., 1998 — Rola strefy aeracji w kształtowaniu składu chemicznego płytkich wód podziemnych wybranych środowisk hydrochemicznych. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **89**.
- MAŁECKI J.J., SZOSTAKIEWICZ M., 2006 — The role of evapotranspiration in the formation of the chemical composition of shallow groundwater (the Polish Tatras). *Act. Geol. Pol.*, **56**, 4: 485–492.
- MICHALIK K., 1958 — Mapa Geologiczna Tatr w skali 1:10 000, ark. Czerwone Wierchy. Wyd. Geol., Warszawa.
- MIKULIK S., 1961 — Zbadanie przydatności niektórych empirycznych metod wyznaczania normalnego parowania terenowego dla Polski środkowej. *Biul. PIHM*, **2**, 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 inverse geochemical calculations. US Geol. Surv. Water-Resources Investigations Report: 99–4259.
- PAWLIKOWSKI M., MAZUREK J., WIECZOREK J., 1997 — Badania mineralogiczno-petrograficzne skał zbiornikowych wód geotermalnych z otworu Biały Dunajec PAN-1. *Gosp. Sur. Miner.*, **13**, 2: 231–238.
- SOCZYŃSKA U., 1993 — Podstawy hydrologii dynamicznej. Wyd. UW, Warszawa.
- SZOSTAKIEWICZ M., 2005 — Ocena denudacji chemicznej wybranych zlewni Karpat wewnętrznych. [pr. doktor.]. Arch. Wdch. Geol. UW, Warszawa.
- SZOSTAKIEWICZ-HOŁOWNIA M., 2009 — Agresywność wód powierzchniowych i podziemnych zlewni Białego Potoku (Tatry Zachodnie). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **436**: 515–522.
- SZOSTAKIEWICZ-HOŁOWNIA M., MAŁECKI J.J., MATYJ-
ASIK M., 2010 — Evaluation of the accuracy of determination of the chemical denudation based on numerical geochemical modeling. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **441**: 175–182.
- TURNAU-MORAWSKA M., 1953 — Kajper tatrzański, jego petrografia i sedimentologia. *Acta Geol. Pol.*, **3**, 1: 33–102.

SUMMARY

The results of research conducted in the catchment of the Biały Stream, located south of Zakopane within sedimentary series of the Tatra Mountains, were presented in this paper. The monitoring of physicochemical properties and the ionic composition of rainwater and groundwater was carried out in the years 2003–2009 in the mentioned area.

The chemical composition of rainwater was dominated by calcium and bicarbonate ions. The amounts of particular macronutrients were highly variable, which is well-illustrated by the diversity of water types. There has been identified two ion water as $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ type, tree ion water as $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca}$ and

$\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$ types, four ion water as $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca-Na}$ and $\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca-Mg}$ types and five ion water $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Cl-Ca-Mg}$ type. The concentration of micronutrients and subcomponents was small, close to or below the detection limit. Rainwater was characterized by low overall mineralisation, containing in the range of 15–26 mg/dm³. The water reaction varied from 6.25 to 7.02 whiles the oxidation-reduction potential from 330 to 450 mV.

The groundwater chemistry of all sampled springs was similar and far more stable over time than rainwater. Only the $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ type of water was observed. The overall

mineralization varied from 196 to 295 mg/dm³. The pH was slightly alkaline between 7.3–8.7. This water reaction is characteristic for flowing water through limestone areas, which is consistent in the results of the mineral composition of rocks building polygon. In addition, the values of the oxidation-reduction potential were greater than 150 mV, which in combination with an alkaline water reaction indicates the presence of oxidizing conditions in the aquifer.

The collected data were used to build numerical models in the program PHREEQC with phreeq.dat thermodynamic database. The results of the modelling allowed the

identification of processes controlling the groundwater chemistry of the polygon.

The groundwater chemistry of the Biały Stream catchment was formed mainly by the processes occurring in the aquifer. The participation of evaporation and the substances brought with rainwater did not exceed 15%. Among the reactions occurring in the aquifer the most important factor was the dissolution of carbonates (mainly dolomite) in the presence of carbon dioxide. Definitely smaller was aluminosilicate dissolution and dissolution of gypsum and salt.