

ZMIANY CHEMIZMU WÓD W UTWORACH KRASU GIPSOWEGO NA TLE ZMIAN W ZAGOSPODAROWANIU TERENU

THE CHANGES OF GROUNDWATER CHEMISTRY IN THE GYPSUM KARST IN THE LIGHT OF SPECIAL MANAGEMENT

KRZYSZTOF JÓZWIAK¹, TATYANA SOLOVEY²

Abstrakt. Międzyrzecze Prut–Dniestr charakteryzuje się szerokim rozprzestrzenieniem gipsów mioceńskich przedkarpacciej formacji ewaporatowej. Na tym obszarze dominuje tektonika blokowa – przebieg warstwy gipsów o miąższości do 30 m jest zaburzony uskokami zrzutowymi. Zanurzanie się bloków tektonicznych, powoduje zróżnicowaną relację warstwy gipsów do głównych stref drenażu, jakimi są doliny Dniestru i Prutu. Obszar szczegółowych badań reprezentuje fragment zlewni Czarnego Potoku, zlokalizowanej w centralnej części międzyrzecza, gdzie doliny rzeczne wcinają się w warstwę gipsów i aktywnie rozwijają się procesy krasowe. Procesy te intensyfikowane są wody powierzchniowe wnikające w głąb masywu skalnego pustkami szczelinowo-krasowymi. W badaniach prowadzonych w 2008 r. zwrócono uwagę na antropogeniczne czynniki intensyfikujące procesy krasowienia – m.in. powstanie ciągu jezior w miejscu dotychczas zajmowanym przez koryto potoku.

Słowa kluczowe: kras gipsowy, modelowanie geochemiczne, chemizm wód podziemnych, Czarny Potok.

Abstract. The interfluvium of Dniester and Prut is characterized by the presence of Miocene gypsum of the Carpathian Foredeep evaporate formation. Gypsum strata (up to 30 m in thickness) are disturbed by thrust faults due to block tectonics in this area. Submergence of tectonic blocks causes variations in the relation between gypsum strata and main drainage zones (Dniester and Prut Valleys). The research area is situated in the Czarny Potok valley, in the middle part of the Dniester and Prut interfluvium, where the river valleys cut into gypsum rocks and cause karst processes. These processes can be intensified by surface waters entering the massifs through cracks and faults. Some attention has also been paid to anthropogenic processes that may influence karst processes (forming several lakes in a stream channel).

Key words: gypsum karst, geochemical modelling, groundwater chemistry, Czarny Potok.

WSTĘP

Międzyrzecze Prut–Dniestr charakteryzuje się szerokim rozprzestrzenieniem gipsów mioceńskich przedkarpacciej formacji ewaporatowej, podatnych na krasowienie (Andrejczuk, 1984, 1988). Obszar ten położony jest w strefie granicznej płyty wołyńsko-podolskiej i zapadliska przedkarpacciego. W tym rejonie dominuje tektonika blokowa, w

związku z tym przebieg warstwy gipsów o miąższości do 30 m jest zaburzony uskokami zrzutowymi. Zanurzanie się bloków tektonicznych, powoduje zróżnicowaną relację warstwy gipsów do głównych stref drenażu, jakimi są doliny Dniestru i Prutu. Szczegółowe badania objęły fragment zlewni Czarnego Potoku, zlokalizowanej w centralnej części

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

² Instytut Melioracji i Użytków Zielonych, al. Hrabaska 3, Falenty, 05-090 Raszyn; e-mail: Tatiana_solovej@bk.ru

międzyrzecza, gdzie doliny rzeczne wcinają się w warstwę gipsów i aktywnie rozwijają się procesy krasowe (Andrejczuk, 1984, 1988). Procesy te intensyfikowane są za pośrednictwem wód powierzchniowych wnikających w głąb masywu skalnego pustkami szczelinowo-krasowymi. W bada-

niach prowadzonych w 2008 r. zwrócono uwagę na antropogeniczne czynniki intensyfikujące procesy krasowienia – m.in. powstanie ciągu jezior w miejscu dotychczas zajmowanym przez koryto potoku.

CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

Dolina Czarnego Potoku jest prawostronnym dopływem Dniestru, położonym w strefie wododziałowej międzyrzecza Prut–Dniestr. Całkowita długość doliny wynosi 14 km, powierzchnia zlewni wynosi 48 km², przy spadku 8,2‰. Średnia wysokość zlewni wynosi 260 m n.p.m. Moduł odpływu powierzchniowego sięga 3 l/s km²-rok. Obszar bezpośrednich badań objął dolinę rzeczna na długości ok. 3500 m w rejonie miejscowości Jurkowce i Pogoriłowce. Pierwsze informacje o jaskiniach krasowych w tym rejonie pochodzą z końca XIX w. Badania speleologiczne były prowadzone w latach 80. i 90. XX w. (Andrejczuk, 1986; Ridusz, Kupricz, 2003).

Dobre warunki rozwoju procesów krasowych w strefie styku platformy wschodnioeuropejskiej z zapadliskiem przedkarpackim, na obszarach występowania utworów ewaporatowych, z uwagi na stosunkowo dużą jednorodność budowy geologicznej występują powszechnie. Dlatego też obszar badań przyjęto za reprezentatywny dla występowania aktywnych procesów krasowych. Procesy krasowe intensyfikowane są za pośrednictwem wód powierzchniowych wnikających w głąb masywu skalnego pustkami szczelinowo-krasowymi, ponorami i innymi formami krasowymi. Dodatkowym atutem poligonu badawczego jest wykorzystywanie istniejących już stref uprzywilejowanego krążenia wód podziemnych w starszych strukturach krasowych. Czynnikiem modyfikującym współcześnie działające procesy jest zróżnicowane przestrzennie oddziaływanie antropogeniczne w badanym regionie.

Czarny Potok sukcesywnie rozcina czwartorzędowe pokrywy zwietrzelinowe, neogeńskie (badeńskie) gipsy oraz utwory węglanowe kredy. Gips charakteryzuje się skrytokrystaliczną strukturą, plamistą szaro-białą kolorystyką. W części stropowej kompleksu dominują duże, dobrze wykształcone kryształy gipsu, natomiast w głąb profilu zwiększa się udział form skrytokrystalicznych.

Dolina Czarnego Potoku została założona nad poneogeńskim uskokiem, którego zachodnie skrzydło jest opuszczone 10–15 m względem skrzydła wschodniego. Tektonicznie skrzydło wschodnie jest zrębem o niemal pionowych ścianach. Zachodnia część doliny przykryta jest słabo przepuszczalną warstwą zwietrzelin gipsów, w związku z tym rozwój procesów krasowych w tej części doliny jest w znacznym stopniu zahamowany.

Aktywny kras w zlewni Czarnego Potoku występuje głównie w obrębie właściwej doliny rzecznej. Ilość form krasowych maleje od dna doliny w kierunku wododziału – średnio z 4,5 do 1,2 na km². Spadek ilości form krasowych

wymuszony jest występowaniem w strefie wododziałowej pokrywy zwietrzelinowej o miąższości 5–10 m.

W obrębie wschodniego skrzydła struktury, równoległe do doliny, występuje rząd ponorów, studni połączonych z jaskiniami. Występujące tu jaskinie przeważnie posiadają jednokanałową strukturę, wszystkie są stale lub okresowo zawodnione. Szerokość jaskiń waha się od 1–2 do 3–5 m, przy wysokości 0,5–1,0 m. Łączna długość istniejących tutaj jaskiń (Czarnopotocka, Troicka i Niezabudka) wynosi 3500 m. W okresie roztopów i gwałtownych deszczy okresowo następuje całkowite zawodnienie jaskiń.

W badaniach prowadzonych w 2008 r. zwrócono uwagę na antropogeniczne czynniki intensyfikujące procesy krasowienia, co spowodowało m.in. powstanie ciągu jezior w miejscu dotychczas zajmowanym przez koryto potoku. Trudno jest ocenić powierzchnię sztucznych zalewisk z uwagi na dynamiczne zmiany ich powierzchni. Są one wykorzystywane głównie do hodowli ryb i co pewien czas opróżniane.

Punkty badawcze zostały zlokalizowane w strefie naturalnych odsłoneń jaskiń. Punkt 1 znajduje się przy wejściu do jaskini Czarnopotockiej, a punkt 2 przy jej wyjściu. Punkty 3 i 4 usytuowane są przy wejściu do jaskini Troickiej i przy jej wyjściu, a 6 przy wejściu do jaskini Niezabudki. Punkt 5 umieszczono na ujściowym odcinku niewielkiego cieku powierzchniowego wpadającego do Czarnego Potoku tuż przed jaskinią Niezabudka.

Pierwotnie Czarny Potok kilkadziesiąt metrów przed punktem 1 rozdzielał się na dwie odnogi – powierzchniową (lewą) i podziemną (prawą). Odnoga prawa powstała na drodze wykorzystania nieciągłości w obrębie wschodniego skrzydła struktury tektonicznej są to obecnie istniejące jaskinie Czarnopotocka, Troicka i Niezabudka. Pierwotnie w kompleksie gipsowym potok charakteryzował się horyzontalnym, wyrównanym przepływem w kanale znajdującym się na głębokości 20–25 m p.p.t. i biegnącym równoległe do koryta rzecznej (fig. 1). Punktowo, potok pojawia się na powierzchni terenu, w studniach krasowych, lokalnie przyjmując dopływy płytkich wód z sieci niewielkich strumyków rozwiniętych na powierzchni terenu w zwietrzelinie gipsów. Drugą składową zasilania są wody powierzchniowe i opadowe dopływające do niego systemem ponorów.

W okresie koniec 2007–początek 2008 r. rozpoczęto na obszarze doliny Czarnego Potoku budowę serii zastawek mających na celu powstanie kilku większych zalewów. Przekształcono w znacznym stopniu naturalne środowisko potoku. Koryto powierzchniowe wyregulowano i pogłębio-

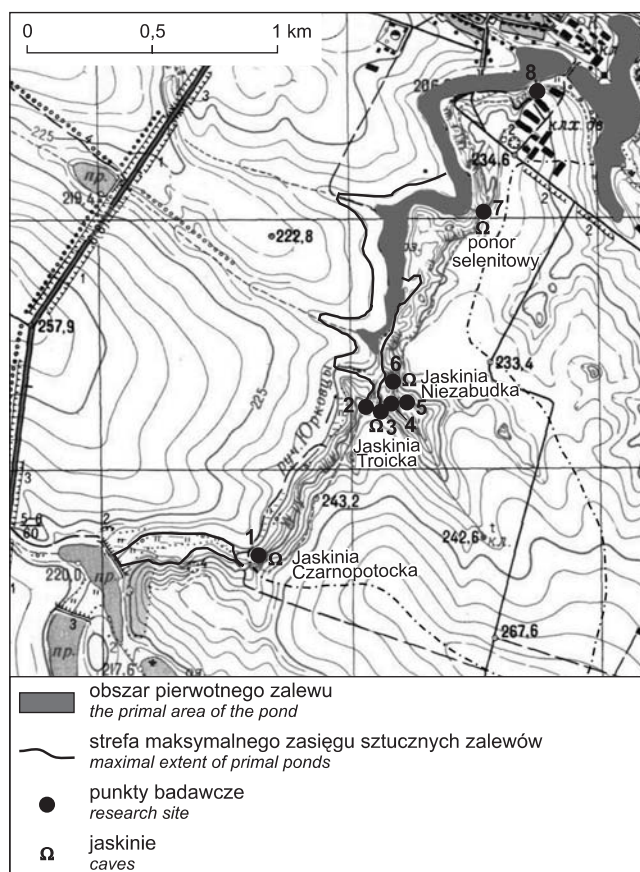


Fig. 1. Przekształcenia warunków hydrologicznych doliny Czarnego Potoku

Changes of groundwater conditions in the Czarny Potok valley

no uniemożliwiający wylewy oraz odcięto wodom możliwość odpływu prawym podziemnym korytem. Obecnie w rejonie punktu 1 niewielkie ilości wody wpadające do systemu pochodzą z przenikania przez system oraz z drenażu płytkich wód podziemnych. Zasypano wejście do jaskini Troickiej, aby uniemożliwić ucieczkę wód z tworzonego zalewu. Ten sam zabieg wykonano w punkcie 7 zawalając naturalny ponor którym w głąb masywu uciekały wody powierzchniowe (ok. $0,5 \text{ m}^3/\text{s}$). Stworzone zalewy objęły swoim zasięgiem praktycznie całą współczesną dolinę, miejscami daleko wkraczając na jej zachodni fragment (fig. 1). Przyczyniło się to do zmian w warunkach hydrogeologicznych masywu. Obecnie spiętrzenie wód w zalewie zamykającym wylot z jaskini Czarnopotockiej powoduje

zatrzymanie odpływu wód w masywie w tej strefie. Spiętrzenie wód powoduje prawdopodobnie ucieczkę niewielkiej ilości ich w głąb skał gipsowych. Brak jest natomiast danych opisujących jak przekształcenie warunków hydrogeologicznych wpłynęło na powiązania hydrodynamiczne wód pomiędzy warstwą gipsów a podścielającym je pakietem cenomańskich wapieni. W świetle dotychczas przeprowadzonych badań hydrochemicznych istniały powody, aby brać pod uwagę ascenzyjny dopływ wód ze strony warstwy wapieni. W chwili obecnej trudno to jednoznacznie ustalić ze względu na jeszcze dynamicznie zmieniające się warunki wywołane przyczynami antropogenicznymi (Józwiak, Solovey, 2008).

CEL, ZAKRES I METODY BADAŃ

Celem prowadzonych od 2006 r. badań była próba opisu ilościowego i jakościowego zmian składu chemicznego wód Czarnego Potoku w miarę jego wcinania w warstwę gipsów i oddziaływania na skałę gipsową przy współdziałaniu głównych gazów w powietrzu jaskiń.

W okresie X 2006–XI 2008 wykonano serię dziewięciu opróbowaniań wód podziemnych i powierzchniowych. W trakcie badań terenowych i laboratoryjnych oznaczono stężenia następujących jonów: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_2^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , SiO_2 oraz Sr, Ba, Ti, V, Cr, Mn,

Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Si, P, As, Mo, Ni, Co, Li, B. W terenie wykonano również pomiar temperatury, objętości i prędkości przepływu, mierzono wartość pH, potencjału redoks (Eh), przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) oraz zawartości rozpuszczonego w wodzie tlenu i dwutlenku węgla. Dwukrotnie mierzono zawartość tlenu, tlenku węgla, metanu i siarkowodoru w powietrzu jaskiń oraz w powietrzu strefy aeracji w wybranych punktach doliny rzecznej. Badania składu powietrza glebowego strefy aeracji przeprowadzono w punktach gdzie zachodziło podejrzenie o tworzenie

się studni krasowych. W takim ujęciu w strefie aeracji mogło dochodzić do mieszania się powietrza atmosferycznego i jaskiniowego, co byłoby odwzorowane zmianami stężeń poszczególnych gazów.

Obliczenia hydrogeochemiczne wykonano przy pomocy programu PHREEQCI ver. 2.139 (Parkhurst, Appelo, 1999) z wykorzystaniem bazy danych *wateq4f.dat*. W artykule przedstawiono wyłącznie efekty wykonanych modeli specjacyjnych, nie załączając wyników modeli odwrotnych i wprost.

WYNIKI BADAŃ

W punkcie 1 dominują wody słodkie typu $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ o mineralizacji rzędu 656–1055 mg/l. Wartość wskaźnika SI dla gipsu jest stosunkowo niska i wynosi $-1,71$. Obserwowane wartości wskaźnika SI dla mineralnych faz węglanowych (kalcyt $\text{SI} = 0,40$, dolomit $\text{SI} = 0,38$, aragonit $\text{SI} = 0,24$) wskazują na potencjalne możliwości wytrącania się minerałów tego typu już w chwili wejścia wód w obszar krasu gipsowego. Związane jest to m.in. z niskimi stężeniami rozpuszczonego w wodzie dwutlenku węgla – 8,80–14,08 mg/l. Podobną tendencję, jak dla węglanów, obserwuje się dla minerałów z grupy krzemianów – formy krystaliczne i skrytokrystaliczne (kwarc, chalcedon) charakteryzujące się bardzo niską rozpuszczalnością, praktycznie w tych warunkach są niereaktywne dla wody podziemnej. Jedynie amorficzna krzemionka posiada zdolność rozpuszczania się w wodzie, co jest zobrazowane stałym wzrostem stężeń jonów SiO_2 na drodze przepływu (od 5 do ok. 20 mg/l). Minerale tworzące zasadniczą część szkieletu skalnego (gips, anhydryt) mają wysoką, potencjalną zdolność do rozpuszczania się w wodzie na „wejściu” do systemu ($\text{SI}_{\text{gips}} = -1,71$; $\text{SI}_{\text{anhydryt}} = -1,96$) (Solovey, Józwiak, 2008).

Woda z punktu 1 przepływała pierwotnie przez jaskinię Czarnopotocką o długości 1700 m do punktu 2. Było to źródło o wydajności $0,075 \text{ m}^3/\text{s}$ (3,4 razy większa objętość przepływu niż w pkt. 1). W kwietniu 2008 r. po raz ostatni istniała możliwość poboru wód za jaskinią Czarnopotocką. W tym okresie wody, wypływające w punkcie 2 charakteryzowały się mineralizacją na poziomie 1621 mg/l. Jest to war-

tość o wiele niższa niż poprzednio zanotowane (2086–2692 mg/l), może to m.in. świadczyć o przenikaniu wód z zalewów do masywu. Wody w punkcie 2 były praktycznie nasycone siarczanem wapnia – stężenia jonu siarczanowego wahały się od 700 do 2911 mg/l. Wskaźnik nasycenia wód względem minerałów siarczanowych również wzrastał i wynosił dla gipsu $\text{SI} = -0,07$. Są to wody typu siarczano-wapniowego ($\text{SO}_4\text{-Ca}$).

Punkt 4 znajduje się przy wyjściu z jaskini Troickiej. Obecnie jej wejście zostało zamknięte sztucznym zawałem (likwidacja pkt. 3), wobec tego w okresie zimowym wody odpływające z jaskini charakteryzują skład fizykochemiczny wód krążących w masywie gipsowym. Z kolei w okresie letnim pewien udział w wodach wypływających mają wody powierzchniowe ze sztucznego zalewu.

Procentowy spadek udziału wodorowęglanów (tab. 1) w składzie jonowym wody w okresie istnienia zalewu jest spowodowany niemal całkowitym odcięciem dopływu powietrza atmosferycznego do jaskini. W związku z tym ograniczona jest możliwość rozpuszczania się w wodach dwutlenku węgla. Wskutek dopływu agresywnie oddziałujących wód zalewu przez punkt 2 w systemie wzmagają się rozpuszczanie gipsu. W związku z tym w punkcie 4 obserwujemy wzrost udziału procentowego siarczanów (do poziomu 79–80% realnie w tym czasie stężenia rosną o ok. 300 mg/l). W tym samym okresie wzrastają stężenia chlorków do poziomu ok. 32–34 mg/l (w wodach powierzchniowych w tym okresie jest ich ok. 47 mg/l). Stosu-

Tabela 1

Skład chemiczny wód w dolinie Czarnego Potoku (wartości min–max z okresu 2007–2008)

Groundwater chemistry in the Czarny Potok valley (values min–max in 2007–2008)

Punkt	Zawartość [% mval/l]						
	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+
1	60,6–73,2	14,5–25,9	9,9–17,0	50,0–75,1	16,8–31,3	6,1–14,0	1,9–8,1
2	12,5–28,6	66,1–85,5	1,8–5,2	87,4–91,1	6,2–8,4	2,1–3,4	0,5–1,0
4	16,9–25,8	69,7–80,8	1,8–4,5	87,7–92,0	6,0–8,4	1,6–3,3	0,3–0,9
5	67,7–84,2	3,0–20,9	8,9–22,0	47,1–74,9	18,9–38,2	5,2–10,3	0,2–6,2
8	10,0–33,1	61,2–86,8	3,2–5,7	86,5–89,5	7,0–9,0	2,4–3,6	0,6–1,3

nek stężeń jonów Cl^- w wodach podziemnych do wód powierzchniowych w okresie istnienia zalewu wynosi ok. 68%, w okresie bez zalewów 53%. Stały pozostaje stosunek zawartości Na^+ pomiędzy wodami podziemnymi a powierzchniowymi i wynosi ok. 20%. Brak jest natomiast większego zróżnicowania w stężeniach sodu i potasu w wodach podziemnych w warunkach naturalnych i zmienionych antropogenicznie w badanych punktach. Stężenia magnezu w wodach podziemnych są dość wyrównane i praktycznie przez cały okres badań zbliżone do stężeń notowanych w wodach powierzchniowych. Zmianie podlega jedynie jego procentowy udział w bilansie jonowym wód w poszczególnych punktach badawczych.

Po zmieszaniu się wód potoku z wodami bocznego dopływu następuje zmiana składu chemicznego wód głównego ciekłu. Wody typu HCO_3-Ca systemu przypowierzchniowego (pkt. 5), wykazują znacznie większe zdolności do rozpuszczania wszystkich minerałów szkieletu skalnego (gipsu $\text{SI}_{\text{gipsu}} = -1,79$). Są to wody pochodzenia atmosferycznego, o niskiej mineralizacji (rzędu 450–500 mg/l). Wyższe, niż w innych punktach badawczych pH (ok. 7,9–8,1) wskazuje na intensywniejsze rozpuszczanie zalkalizowanych soli glebowych. W 2006 r. potok płynął wyłącznie w obrębie pokrywy zwietrzelinowej. W chwili obecnej obserwuje się w wielu miejscach rozcięcie pokrywy i rozpoczęcie denudacji stropowej powierzchni gipsów.

Udział wód bocznego dopływu prowadzącego wody atmosferyczne, w stosunku do głównego ciekłu wynosił ok. 15% (dane dla opróbowania z maja 2007 na podstawie wyników modelu geochemicznego). W okresie zimowym 2008 r. przy niewielkich objętościach przepływu wód Czarnego Potoku stosunek ten sięgnął 43%. Po zmieszaniu się wód, wody Czarnego Potoku zmieniają swój typ na $\text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Ca}$.

Około 5 m dalej potok wpada do jaskini Niezabudka i płynie podziemnym kanałem w obrębie wyniesionego skrzydła struktury tektonicznej (prawdopodobnie pierwot-

nie wykorzystywał samą powierzchnię nieciągłości). Nie jest to system jednorodny, dalej w kierunku południowo-wschodnim występują źródła o podobnym typie hydrochemicznym wód. Jest to najprawdopodobniej rozwinięty cały system hydrogeologiczny krasu gipsowego, wykorzystujący uprzywilejowane tektonicznie drogi krążenia. W czasie przepływu wód z punktu 6 do 7 (odległość ok. 500 m) zmienia się typ chemiczny wód (z $\text{SO}_4-\text{HCO}_3-\text{Ca}$ na SO_4-Ca). Wody nadal mają niewielką zdolność do agresywnego oddziaływania względem minerałów siarczanowych oraz nieznacznego przesylenia względem kalcytu, dolomitu i aragonitu.

W punkcie 7 zachodziła za pośrednictwem ponoru ucieczka wód z jeziora w głąb struktury. Wody w jeziorze mają typ hydrochemiczny SO_4-Ca i mineralizację 1791–3695 mg/l, przy stężeniach jonu siarczanowego na poziomie 825–3239 mg/l.

Punkt 8 jest położony w strefie wypływu Czarnego Potoku z podziemnego kanału do obniżenia morfologicznego zajmowanego przez jezioro (strefa drenażu systemu krasowego). Wypływ jest wielopunktowy wzdłuż całej skarpy jeziora. Wartości wskaźników nasycenia dla węglanów wskazują na potencjalne możliwości wytrącania minerałów tej grupy. W przypadku gipsu mamy do czynienia z równowagą pomiędzy rozpuszczaniem i powstawaniem ($\text{SI} = -0,13$). Występujące tu wody typu hydrogeochemicznego SO_4-Ca przy mineralizacji na poziomie 1525–2585 mg/l. W okresie zimowym, przy zredukowanej do ok. 15% powierzchni jeziora, występują tu warunki do drenażu systemu krasowego. W okresie wiosenno-letnim, przy wysokim stanie wód w jeziorze drenaż masywu w tej strefie jest spowolniony, a pobierana do badań woda jest wypadkową mieszania się wód masywu gipsowego i jeziornych. Prawdopodobnie przy ekstremalnie wysokich stanach wód w jeziorze następuje modyfikacja systemu krążenia i odpływ wód z masywu do strefy źródeł znajdujących się ok. 2 km dalej w kierunku południowo-wschodnim.

PODSUMOWANIE

W 2008 r. system doliny Czarnego Potoku znajdował się w stanie ustalającej się dynamicznie nowej równowagi hydrochemicznej. W składzie chemicznym wód masywu gipsowego, pomimo utrzymującej się na jednym poziomie wartości mineralizacji w okresie istnienia zalewów, zmienia się zawartość poszczególnych jonów. Wzrasta procentowy udział jonów siarczanowych, spada zawartość wodorowęglanów, w wodach podziemnych w tym okresie spada zawartość dwutlenku węgla. W związku z tym w centralnym odcinku badań obserwujemy wzrost udziału procentowego siarczanów (do poziomu 79–80% w tym czasie stężenia rosną o ok. 300 mg/l). Wzrost stosunku stężeń jonów Cl^- w wodach podziemnych do wód powierzchniowych w okresie istnienia zalewu wskazuje na ok. 15% wzrost udziału wód powierzchniowych w objętości wód znajdujących się w tym czasie w masywie

gipsowym (podana wartość jest efektem obliczeń geochemicznych uwzględniających mieszanie się wód). Obserwujemy jednocześnie wzrost zawartości rozpuszczonego tlenu do poziomu 9–10 mg/l. Po likwidacji zalewu powyższe zmiany zanikają. Zawartość rozpuszczonego tlenu w wodach jaskiń staje się mniejsza o ok. 1–1,5 mg/l niż w wodach powierzchniowych (poziom 7,0–8,8 mg/l).

Okresowe tworzenie zalewów na obszarze doliny, poza zmianami w strukturze krążenia, powoduje również zmiany w wielkości denudacji. Orientacyjnie wielkość ładunku wynoszonych substancji mineralnych ocenia się na 571,55 m³/rok w warunkach naturalnych. Wielkości denudacji w okresie letnim, na skutek retencjonowania wody w zlewni, za pośrednictwem sztucznych zalewów, rośnie o ok. 10–12% w stosunku do warunków naturalnych (wartość obliczono szacunkowo

biorąc pod uwagę objętość przepływu i stężenia poszczególnych składników rozpuszczonych w wodach).

W punktach wejścia wód w system krasowy, obserwujemy wysokie zdolności do rozpuszczania minerałów matrycy skalnej. Wzdłuż drogi krążenia następuje skokowa (szczególnie w pierwszym odcinku) zmiana składu chemicznego wód. Obserwując zmiany wskaźnika nasycenia widać, że wody przebywające dłuższy czas w masywie krasowym charakteryzują się niewielkimi możliwościami do ługowania gipsów. Zmiany wskaźników SI na dalszej drodze prze-

pływu są związane już tylko i wyłącznie z istnieniem dopływów wód spoza obszaru krasowego i ucieczkami wód w obrębie poszczególnych jaskiń.

Najintensywniejsze procesy denudacji zachodzą zatem w strefie przypowierzchniowej (obszary dolin rzecznych bez pokrywy zwietrzelinowej) oraz w brzeźnych partiach masywu na kontakcie z kompleksami otaczającymi.

LITERATURA

- ANDREJCZUK V., 1984 – Charakteristika rozwitija karsta jugo-wostocznoj czasti zony kontakta Russkoj platformy i Priedkarpackogo progiba. Praca doktorska. Arch. Uniwersytetu w Permie, Perm.
- ANDREJCZUK V., 1988 – Tektoniczeskije faktory i charakteristika sulfatnogo karsta Bukowiny. AN ZSRR Oddz. Uralski. Naucznyje Doklady, Swiedrlovsk.
- ANDRIJCZUK W.N., 1986 – Niekotoryje zakonomiernosti speleogenez na jugie Podolsko-Bukowinskoj karstowej oblasti. Pieszczy, Perm.
- JÓŻWIAK K., SOLOVEY T.B., 2008 – Warunki hydrochemiczne krasu gipsowego – na przykładzie doliny Czarnego Potoku (Ukraina). *W*: I Kongres Pol. Tow. Geol. Abstrakty: 44.
- 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 Investigations Report 99-4259. Denver, Colorado.
- RIDUSZ B., KUPRICH P., 2003 – Pieczery Czerniowieckiej oblasti. Prut.
- SOLOVEY T., JÓŻWIAK K., 2008 – Practical application of geochemical modelling in analysis of changes of chemical composition of waters within a karst environment (gypsum karst of Czarny Potok valley, SW Ukraine). *W*: Dissertation Commission of Cultural Landscape. Methods of landscape research: 231–254. Sosnowiec.

SUMMARY

One of the most important scientific problems in recognition of karst processes is quantitative evaluation of their activeness. The basic and most characteristic indicators describing the activity of karst processes are intensity and dimension of chemical denudation. The main aim of geochemical modelling was to define quantity and quality of changes in water chemistry in the area of Czarny Potok on its flow path through caves present in the gypsum matrix. Distribution of molar concentrations of each element has been examined allowing estimates of water ability for dissolving minerals.

The interfluve of Dniester and Prut is characterized by the presence of Miocene gypsum of the Carpathian Foreland evaporate formation. Gypsum strata (up to 30 m in thickness) are disturbed by thrust faults due to block tectonics in this area. Submerging of tectonic blocks causes variations in the relation between gypsum strata and main drainage zones (Dniester and Prut Valleys). The research area is situated in the Czarny Potok valley, in the middle part of

the Dniester and Prut interfluve, where the rivers valleys cut into gypsum rocks and cause karst processes. These processes can be intensified by surface waters entering the massif through cracks and faults. Some attention has also been paid to anthropogenic processes that may influence karst processes (forming several lakes in a stream channel).

The analysed water is usually mineralized (2.0–2.5 g/l) and of $\text{SO}_4\text{-Ca}$ type. Locally, in the zone of mixing with surface waters, $\text{SO}_4\text{-HCO}_3\text{-Ca}$ type can also occur. Surface and ground waters in the area of the river valleys are characterized by unstable aggressiveness. Commonly, in sites where water enters the karst system, it has a potential to dissolve minerals. Along the flow path, the water composition changes to achieve the point of saturation to minerals present in the environment. Water circulating in the gypsum platform that reached the saturation point in reference to calcium sulphate, cannot dissolve minerals any more. The most intense processes take place in a near-surface zone and in the border part of the massif.