

EMPIRYCZNA OCENA WIARYGODNOŚCI OKREŚLENIA DENUDACJI CHEMICZNEJ ZLEWNI MACÉLOWEGO POTOKU METODĄ MODELI NUMERYCZNYCH

EMPIRICAL EVALUATION OF THE ACCURACY OF DETERMINATION OF THE CHEMICAL DENUDATION IN THE MACÉLOWY POTOK CATCHMENT, USING NUMERICAL GEOCHEMICAL MODELLING

MARZENA SZOSTAKIEWICZ-HOŁOWNIA¹

Abstrakt. W artykule przedstawiono wyniki badań nad ilościową oceną denudacji chemicznej nowatorską metodą wykorzystującą modele numeryczne oraz ocenę wiarygodności wykonanych obliczeń. Poligon doświadczalny stanowiła zlewnia Macélowego Potoku (Pieniński Pas Skałkowy). Ocenę przeprowadzono dwuetapowo: jakościowo i ilościowo. Jakościowo – określono procesy zachodzące w warstwie wodonośnej, na podstawie zmian wietrzeniowych w płytkach cienkich, wykonanych ze skał budujących poligon i umieszczonych na powierzchni terenu oraz w podłożu skalnym. Ilościowo – metodą bezpośrednią wymagającą oceny rozpuszczonej masy tabletek skalnych. Tabletki umieszczono na powierzchni terenu i w podłożu skalnym. Uzyskano zgodność wyników obliczeń denudacji chemicznej z pomiarów bezpośrednich z wynikami określonymi metodą modeli numerycznych, co potwierdza zdaniem autorki wiarygodność tej metody.

Słowa kluczowe: denudacja chemiczna, modelowanie geochemiczne, Pieniński Pas Skałkowy.

Abstract. The results presented in this article focus on quantitative analysis of the chemical denudation using a new approach based on numerical models and evaluation of the computed rates. Testing area was a Macélowy Potok catchment (Pieniny Klippen Belt). This evaluation has been conducted in two stages: qualitative and quantitative. Qualitative analysis evaluated processes occurring in aquifers based on the weathering studied in thin sections made of the native aquifer rock material and buried in these catchment. Quantitative analysis was based on determination of dissolved amount of the rock in the dissolved tablets that were placed both in the catchment. Observed denudation in the field rock tablets is consistent with the results of the numerical modeling, which validity of the used approach.

Key words: chemical denudation, geochemical modelling, Pieniny Klippen Belt.

WSTĘP

Denudacja chemiczna, to zespół procesów prowadzących do usunięcia z obszarów lądowych masy skalnej rozpuszczonej w wodzie. Stanowi jeden z elementów warunkujących obieg pierwiastków w przyrodzie. W znaczący sposób wpływa na chemizm wód powierzchniowych i podziemnych strefy hipergenezy. Jest również jednym z czynników kształtujących powierzchnię Ziemi (Pulina, 1999; Manecki i in., 1994; Langmuir, 1997; Allen, 2000).

Klasyczne metody ilościowej oceny denudacji chemicznej wykorzystują model „czarnej skrzynki”. Dysponując danymi charakteryzującymi chemizm oraz objętość wód zasilających i drenowanych z badanego terenu, określają wartość denudacji chemicznej – bez rozpoznania i uwzględnienia w obliczeniach szeregu procesów zachodzących w warstwie wodonośnej (Pulina, 1999; Zambo, Ford, 1997; Bouchard, Jolicoeur, 2002; Hodson i in., 2002; Gabet i in., 2010). Roz-

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

wiązanie tego problemu umożliwia zastosowanie do obliczeń denudacji chemicznej nowatorskiej metody wykorzystującej model numeryczny, uwzględniający całokształt procesów hy-

drogeochemicznych zachodzących w warstwie wodonośnej (Małecki, Szostakiewicz, 2004, 2006, 2008; Szostakiewicz, Małecki 2006; Szostakiewicz-Hołownia i in., 2010).

CHARAKTERYSTYKA POLIGONU BADAWCZEGO

Badania prowadzono w latach 2008–2009 na terenie zlewni Macelowego Potoku, położonej w Pienińskim Pasie Skałkowym, na terenie Pienińskiego Parku Narodowego. Poligon budują głównie wapniste piaskowce, przelawiczone łupkami marglistymi oraz margle. Obszary zbudowane z tych utworów charakteryzują się małymi spadkami terenu. Strome stoki Nowej Góry, Góry Kira, Macelowej, Gołej i Podskalnej Góry; Wąwóz Gorczyński oraz izolowane skałki są zbudowane z odpornych na wietrzenie wapieni ze wstęgami ciemnych rogowców i radiolarytów manganowych oraz jurajskich wa-

pieni marglistych rozdzielonych ławicami margli. W północnej części zlewni występują wapienie bulaste oraz wapienie krynoidowe. Dna dolin w zlewni Macelowego Potoku są wypełnione rumoszem skalnym dużej miąższości, zakumulowanym przez cieki powierzchniowe. Na stokach Gołej Góry i Wąwozu Gorczyńskiego występują koluwia, zbudowane głównie z okruchów wapieni rogowcowych (Birkenmajer, 1979; Birkenmajer, Jednorowska, 1984; Kulka i in., 1985) (fig. 1).

W składzie mineralnym wszystkich litofacji występujących w zlewni Macelowego Potoku dominują kalcyt,

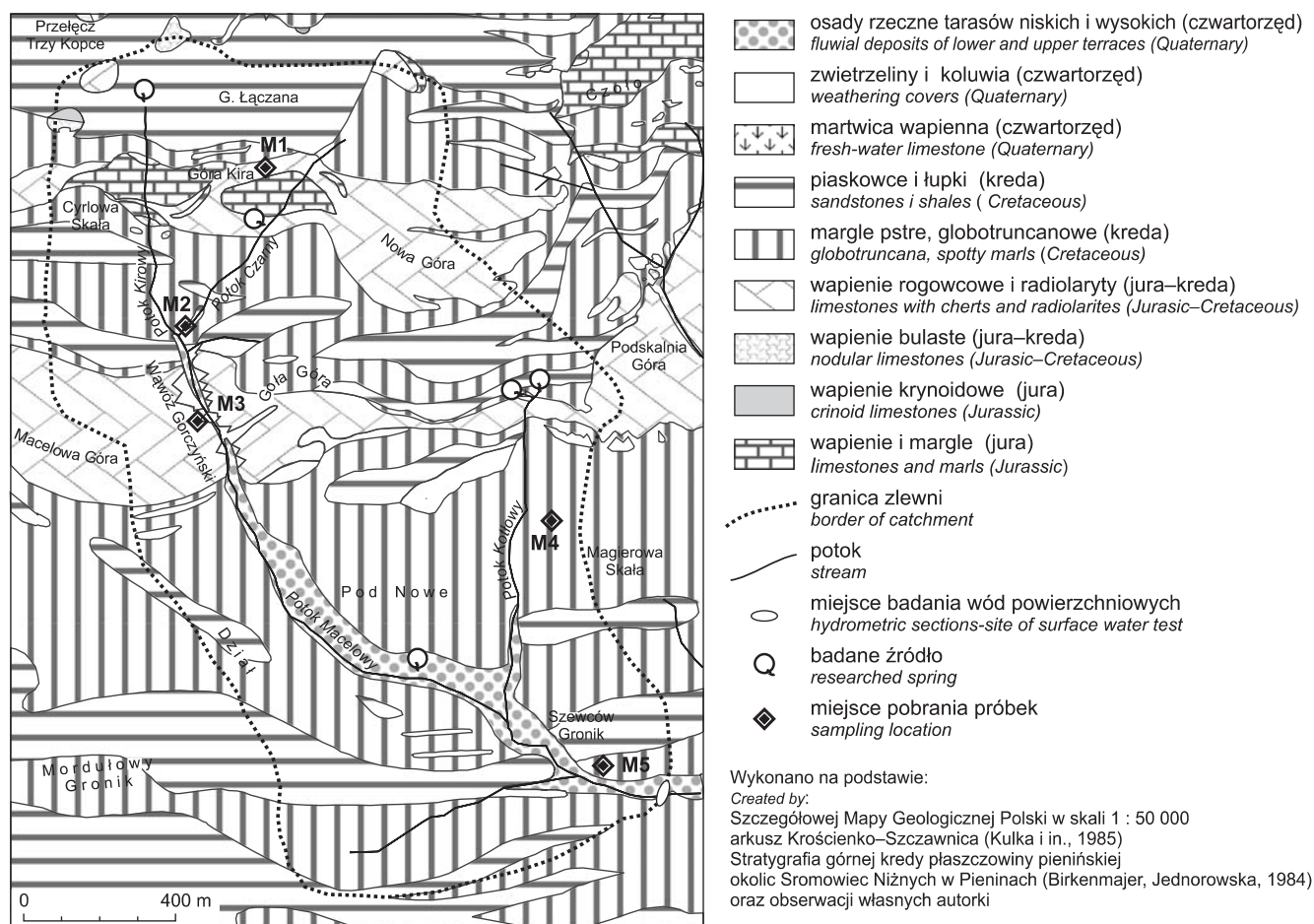


Fig. 1. Lokalizacja punktów badawczych

Location of study points

Tabela 1

Minimalne, maksymalne i średnie zawartości wybranych elementów hydrochemicznych w wodach opadowych, powierzchniowych i podziemnych zlewni Potoku Macelowego [mg/dm³]

Minimum, maximum and average contents of selected hydrochemical elements in precipitation, surface water and groundwater of Macelowy Potok catchment [mg/dm³]

		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	M*
wody opadowe	max	0,85	0,84	9,46	1,26	5,03	4,90	16,48	37,01
	śred,	0,44	0,45	4,59	0,51	3,33	2,55	11,86	25,21
	min	0,15	0,12	1,84	0,12	1,13	0,20	4,03	17,64
wody powierzchniowe	max	5,70	1,53	79,08	21,01	6,38	24,00	315,29	432,15
	śred,	3,52	1,16	67,85	17,57	4,78	18,03	287,98	398,56
	min	2,57	0,95	53,32	12,14	2,34	14,30	255,45	349,14
wody podziemne**	max	4,66	1,73	94,51	28,32	9,43	35,00	386,20	513,27
	śred,	3,06	1,03	75,69	17,50	5,54	24,59	299,54	416,80
	min	2,26	0,30	63,41	7,10	2,98	12,70	211,90	299,43

* – mineralizacja ogólna / *total dissolved solids*

** – wartość oznaczona na podstawie badań wykonywanych w pięciu reprezentatywnych źródłach (fig.1) / *the value estimate on the research on five representative springs (Fig.1)*

dolomit i kwarc. Podrzędnie występują minerały ilaste (głównie illit), skalenie sodowe i potasowe, chalcedon, syderyt, siarczki żelaza (głównie piryt), tlenki żelaza (hematyt) i manganu (Korczyńska-Oszacka, 1969; Birkenmajer, 1979; Birkenmajer, Jednorowska, 1984; Gucwa, Pelczar, 1992).

Wody podziemne zlewni Macelowego Potoku są zasilane przez infiltrację wód opadowych i drenowane przez ciekły powierzchniowe oraz źródła. Bilans wodny tego obszaru w okresie wieloletnim był zrównoważony, co świadczy o braku lateralnych ucieczek bądź dopływów wód (Szostakiewicz, 2005). Wody te dostarczałyby lub zabierały z systemu trudne do określenia jakościowego i ilościowego ładunki, uniemożliwiając prawidłową ocenę denudacji chemicznej.

Wody powierzchniowe i podziemne zlewni Macelowego Potoku charakteryzują się generalnie odczynem słabozasadowym oraz mineralizacją ogólną zawartą w przedziale 300–550 mg/dm³. Wartości potencjału utleniająco-redukcyjnego (350–500 mV) wskazują na istnienie warunków utleniających w warstwie wodonośnej. Ten zakres wartości Eh przy pH rzędu 7,0–8,4, jest charakterystyczny dla wód podziemnych strefy aktywnej wymiany zwietrzelin skał węglanowych (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). W składzie chemicznym wód powierzchniowych i podziemnych dominują jony wapniowe i magnezowe oraz wodorowęglanowe (tab. 1). Zgodnie z zapisem Szukariewa–Prikońskiego są to wody typu HCO₃–Ca–Mg oraz HCO₃–Ca.

ILÓŚCIOWA OCENA DENUDACJI CHEMICZNEJ

W celu zebrania danych umożliwiających obliczenie wartości denudacji chemicznej zlewni Macelowego Potoku, co kwartał prowadzono monitoring właściwości fizykochemicznych wód opadowych, powierzchniowych i podziemnych obejmujący pomiary temperatury, odczynu, potencjału utleniająco-redukcyjnego, przewodności elektrolitycznej właściwej oraz składu chemicznego. W próbkach oznaczano stężenia makroskładników oraz żelaza, manganu, glinu i krzemionki. Ponadto w przekroju hydrometrycznym zamykającym obszar zlewni wykonywano automatyczne pomiary

stanów wód w interwałach 30 minutowych, które umożliwiły obliczenie objętości przepływu w cieku powierzchniowym.

Obliczenia wartości denudacji chemicznej metodą modeli numerycznych rozpoczęto od wykonania modeli geochemicznych. Następnie, na podstawie wartości transferu mas otrzymanego w wyniku modelowania, określono potencjalną wielkość rozpuszczania i wytrącania poszczególnych faz mineralnych budujących warstwę wodonośną. Otrzymaną w ten sposób wartość masy rozpuszczonych w wodach minerałów oraz ich gęstość wykorzystano do obliczenia su-

marycznej objętości minerałów rozpuszczonych w jednostce roztworu [1].

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

gdzie:

d – sumaryczna objętość minerałów rozpuszczonych w jednostce roztworu (1)

m_j – masa minerału j rozpuszczonego w jednostce roztworu [g/dm^3]

ζ_j – gęstość minerału j [g/dm^3]

Dane te (wraz z objętościami przepływu wyznaczonymi na podstawie obserwacji stanów wód powierzchniowych oraz powierzchniami poszczególnych zlewni, obliczonymi przy pomocy programu ArcView GIS 9.3) wykorzystano do ilościowej oceny denudacji chemicznej wzorem [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 [km^2]

Q_i – odpływ całkowity w danym przedziale czasowym t_i [dm^3/d]

d_i – sumaryczna objętość minerałów rozpuszczonych w danym przedziale czasowym t_i w jednostce roztworu (1)

Δt_i – przyjęty przedział czasowy (d)

0,365 – współczynnik liczbowy umożliwiający ujednolicenie jednostek

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).

Modele wykonywano w programie PHREEQC v.2.11 z kompatybilną bazą danych termodynamicznych phreeq.dat. Wybrano ten program, gdyż umożliwia: wykonanie modelu numerycznego odwzorowującego procesy hydrogeochemiczne zachodzące w badanym obszarze, określenie stanu roztworu, wykonanie modeli wprost i odwrotnych, uwzględnienie zmian temperaturowych na drodze filtracji oraz zateżnienia rozpuszczonych składników w wyniku parowania terenowego. Ponadto jest on obecnie najpowszechniej wykorzystywanym i weryfikowanym na świecie programem umożliwiającym modelowanie geochemiczne (Macioszczyk, Witczak, 1999; Par-

khust, Appelo, 1999; Ženisova i in., 2002; Demirel, Cuneyt, 2006; Lachmar i in., 2006; Wissmeier, Barry, 2010).

Pierwszym etapem prac było wykonanie pomocniczych modeli odwrotnych. Dane wejściowe do nich stanowiły wyniki badań terenowych i laboratoryjnych oraz skład mineralny utworów budujących warstwę wodonośną. Modele te wykonywano z założeniem maksymalnie 10% błędów w stężeniach składników roztworów wejściowych. Dane wyjściowe pozwoliły na rozpoznanie rozpuszczanych i wytrączanych faz mineralnych w badanych zlewniach.

Wyniki modelowania odwrotnego zostały wykorzystane do stworzenia modeli wprost, w których, oprócz reakcji rozpuszczania i wytrącania poszczególnych faz, uwzględniono również parowanie oraz zmiany temperaturowe na drodze opad–wody podziemne–wody powierzchniowe. Roztwór wejściowy do modelu wprost stanowiła woda opadowa pobrana z badanego terenu i zrównoważona z dwutlenkiem węgla, którego ciśnienie parcyjne ($p\text{CO}_2 = 10^{-3.5}$) odpowiada wartości charakterystycznej dla współczesnej atmosfery ziemskiej (Appelo, Postma, 1993). Modele odwrotne i wprost konstruowano, wykorzystując właściwości fizykochemiczne i skład jonowy wód powiązanych w cyklu hydrologicznym.

Weryfikację wykonanych modeli wprost przeprowadzono przez porównanie danych wyjściowych z modelu z danymi terenowymi i laboratoryjnymi. Uzyskana zgodność przekraczała 95% (tab. 2).

Wyniki obliczeń denudacji chemicznej metodą modeli numerycznych porównano w wartościami wyznaczonymi dla tego samego okresu najczęściej stosowaną metodą hydrologiczną Puliny (1999, wzór [3]).

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

gdzie:

D_{ch} – denudacja chemiczna [$\text{m}^3/\text{km}^2 \cdot \text{rok}$]

α – współczynnik przeliczeniowy (1)²

$\Delta T = T - T_a$, gdzie ΔT – mineralizacja wód, będąca wynikiem procesu rozpuszczania w badanym obszarze krasowym [mg/dm^3], T – zawartość rozpuszczonych soli w wodzie opuszczającej badany obszar lub w miejscu zamknięcia zlewni krasowej [mg/dm^3], T_a – mineralizacja wód pochodząca spoza badanego obszaru lub zlewni [mg/dm^3]

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]

Wartości denudacji chemicznej zlewni Macelowego Potoku obliczone nową metodą z wykorzystaniem modelu geochemicznego [2] są zasadniczo mniejsze niż obliczone metodą hydrologiczną [3] (fig. 2).

² Liczbowy współczynnik jest zależny od gęstości rozpuszczanych skał. Umożliwia on ujednolicenie jednostek we wzorze [3]. Dla węglanów, siarczanów i chlorków przyjmuje wartość 12,6.

Tabela 2

Przykład weryfikacji modelu (wprost)

Example of testing of forward model

Opad atmosferyczny		Próbka wody – woda powierzchniowa				Błąd*		
								
		Faza rozpuszczana		Parametry symulowane	Parametry obserwowane			
	mol/dm ³		mol/dm ³	mol/dm ³	mol/dm ³	%		
Na	3,70E-05	Kalcyt	5,54E-04	Na	1,49E-04	Na	1,44E-04	–1,71
K	1,38E-05	Dolomit	8,21E-04	K	3,16E-05	K	3,07E-05	–1,51
Ca	2,36E-04	CO2(g)	2,05E-03	Ca	1,75E-03	Ca	1,67E-03	–2,40
Mg	2,39E-05	Gips	1,38E-04	Mg	8,31E-04	Mg	7,72E-04	–3,64
Fe	8,95E-09	Skaleń potasowy	5,17E-05	Fe	5,37E-08	Fe	5,37E-08	0,04
Mn	9,10E-09	Albit	7,82E-05	Mn	1,88E-08	Mn	1,82E-08	–1,46
Al	7,64E-07	Halit	3,35E-05	Al	7,27E-07	Al	7,53E-07	1,71
SiO ₂	4,00E-07	Piroluzyt	1,71E-08	SiO ₂	3,42E-05	SiO ₂	3,41E-05	–0,19
Cl	1,18E-04	Hematyt	9,65E-09	Cl	1,51E-04	Cl	1,58E-04	2,13
SO ₄	2,60E-05	Syderyt	1,06E-08	SO ₄	1,64E-04	SO ₄	1,71E-04	2,12
HCO ₃	2,70E-04	Faza wytrącana		HCO ₃	4,80E-03	HCO ₃	4,86E-03	0,65
pH	6,55	Illit	5,65E-05	pH	8,07	pH	8,08	–
pe	6,55	SiO ₂ (a)	1,58E-04	pe	6,82	pe	6,81	–

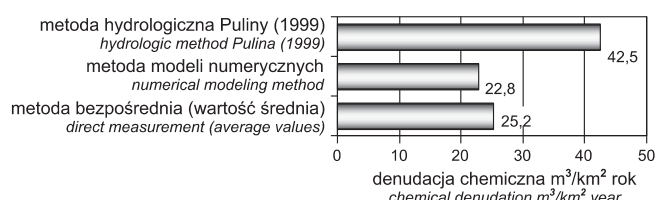


Fig. 2 Porównanie wartości denudacji chemicznej zlewni Macelowego Potoku wyznaczonej różnymi metodami

Comparison between different methods of estimation of chemical denudation in the Macelowy Potok drainage basin

OBLICZENIA DENUDACJI CHEMICZNEJ METODAMI BEZPOŚREDNIMI

Wyniki ilościowej oceny denudacji chemicznej metodami hydrologiczną i modeli numerycznych zdecydowanie się od siebie różnią. W celu ustalenia wiarygodności zastosowanych metod wykonano ich weryfikację metodą bezpośrednią.

Weryfikacja jakościowa polegała na ocenie zmian wietrzeniowych zachodzących w płytkach cienkich, wykonanych ze skał budujących poligon i umieszczonych w badanej zlewni. Odkryte płytki cienkie zostały sfotografowane i opisane pod względem mineralogicznym i petrograficznym pod

mikroskopem optycznym w świetle przechodzącym. Następnie płytki te umieszczono na powierzchni terenu oraz w strefie aeracji na głębokości 50 cm, poddając działaniu procesów wietrzeniowych. Po 1,5-roczej ekspozycji zostały one ponownie poddane badaniom mineralogicznym i petrograficznym oraz sfotografowane.

Do badań wietrzeniowych wybrano piaskowce warstw sromowieckich (próbka M2); wapienie globotruncanowe (próbka M5), budujące razem przeważającą część terenu (ponad 75%), oraz odsłaniające się na powierzchni poligonu

w północnej części zlewni wapienie (próbka M1) (fig. 1). Wykonano 30 płytek cienkich. Stanowisko ze szlifem M1 i częścią próbek do weryfikacji jakościowej zostało zniszczone.

Bazując na przeprowadzonych obserwacjach, stwierdzono, że najwyraźniejszym zmianom, spośród wszystkich wybranych do eksperymentu próbek, uległy wapienie globotruncanowe (próbka M5). Strefy wypełnione przez kalcyt, głównie skamieniałości mikroorganizmów (otwornic planktonicznych z rodzaju *Globotruncana*), zostały zrekrystalizowane, tworząc serie drobniejszych kryształów lub tracąc swój grubokrystaliczny charakter. Wyraźnie widoczne wcześniej mikroskamieniałości stały się ledwo zauważalne (fig. 3).

W próbce M2, wyciętej z droboziarnistego wapnistego piaskowca kwarcowego, stwierdzono wyraźną rekrystalizację w obrębie żyłek kalcytowych przecinających skałę. Na podstawie tych obserwacji można przypuszczać, że zmianom podległo również spoiwo kalcytowe typu kontaktowego.

W przeprowadzonych badaniach, mimo bardzo krótkiego czasu ekspozycji próbek, zaobserwowano zmiany powstałe w wyniku procesów wietrzeniowych zgodne z wynikami modelowania geochemicznego. Obserwacje te potwierdzają również tezę, iż procesom denudacyjnym w badanej zlewni podlegają głównie węglany.

Weryfikację ilościową wykonano poprzez porównanie wartości denudacji chemicznej obliczonych modelem geochemicznym z danymi empirycznymi. Wykorzystano do tego metodę bezpośredniego pomiaru wartości denudacji chemicznej (Kotarba, 1972; Thorn i in., 2002). W metodzie tej ubytek masy tabletek skalnych dzieli się przez gęstość skały i uzyskany wynik odnosi do powierzchni próbki [4].

$$D_{ch} = \frac{M}{\zeta_j \cdot P \cdot t} \quad [4]$$

gdzie: D_{ch} – denudacja chemiczna [$m^3/km^2 \cdot rok$]

M – ubytek masy tabletki skalnej [g]

ζ_j – gęstość skały, z której wykonano tabletkę [g/m^3]

P – powierzchnia tabletki [km^2]

t – czas ekspozycji na wietrzenie [rok]

W tym celu z piaskowców i wapieni budujących badany polygon wycięto tabletki o średnicy 5 cm i wysokości około 2 cm i wadze około 100 g. Z każdego fragmentu skały wykonano kilka tabletek. Zostały one następnie umieszczone w badanej zlewni na 1,5 roku. Część z nich położono na powierzchni terenu, wystawiając na działanie wód opadowych, natomiast pozostałą część umieszczono w strefie aeracji na głębokości około 50 cm.

Tabletki zostały dokładnie zważone przed i po ekspozycji na procesy wietrzeniowe. W celu wykluczenia zmian wagi spowodowanych różną wilgotnością próbek przed każdym pomiarem zostały one wyprażone w temperaturze 105°C przez 24h, a następnie ochłodzone do temperatury pokojowej w eksykatorze (Matsukura i in., 2001). Temperatura 105°C umożliwia usunięcie cząsteczek wody niezwiązanych ze skałą, nie powodując jednocześnie rozkładu minerałów budujących warstwę wodonośną, na przykład węglanów, co zmieniłoby ich naturalną rozpuszczalność.

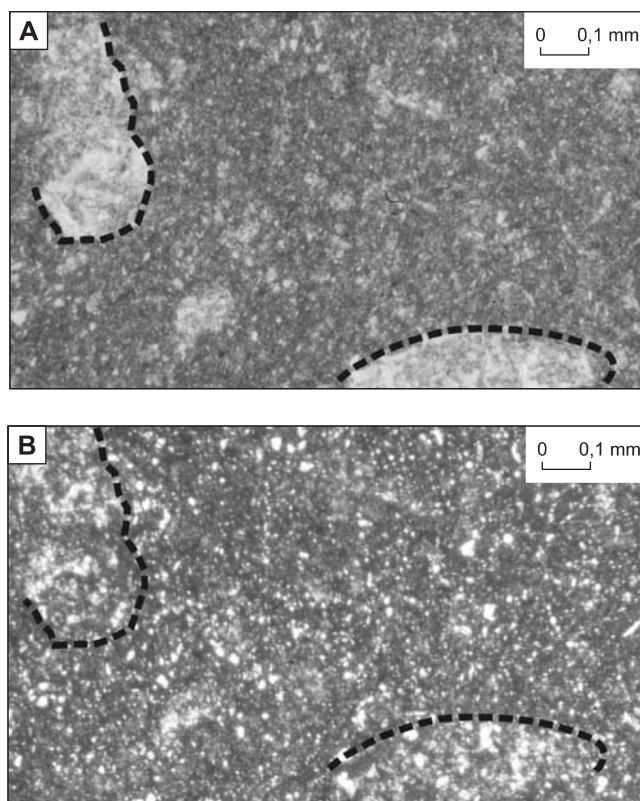


Fig. 3. Zmiany wietrzeniowe w wapieniach globotruncanowych (próbka M5)

A – fotografia wykonana przed ekspozycją na wietrzenie; B – fotografia wykonana po 1,5 rocznej ekspozycji na wietrzenie

Weathering in Globotruncana limestones (sample M5)

A – photograph taken before the sample was exposed to weathering; B – photograph taken after the sample has been exposed to weathering for 1.5 year

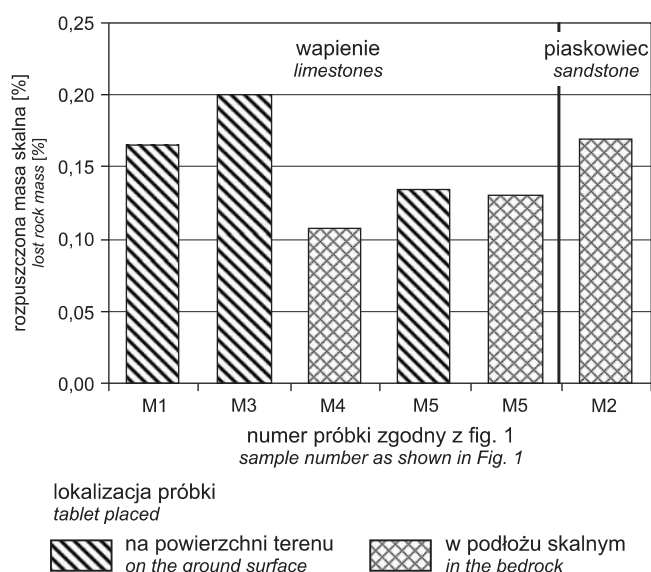


Fig. 4. Średni ubytek masy tabletek skalnych

Average mass loss of the rock tablets

Analizując otrzymane wyniki badań zlewni Macelowego Potoku oraz prowadzonych równocześnie w zlewniach położonych w Tatrach i na Podhalu, można stwierdzić, że tabletki umieszczone na powierzchni terenu i kontaktujące się bezpośrednio z wodami opadowymi uległy intensywniejszemu wietrzeniu, niż te umieszczone w podłożu skalnym (fig. 4;

Szostakiewicz-Hołownia i in., 2010). Jest to zgodne z wynikami analiz modelowych, wskazujących na zdecydowanie większą potencjalną możliwość rozpuszczania minerałów w wodach opadowych niż w wodach przesiąkających przez strefę aeracji.

PODSUMOWANIE

Wyniki obliczeń denudacji chemicznej metodą bezpośrednią w badanej zlewni praktycznie są zgodne z wartościami wyznaczonymi metodą modeli numerycznych i zdecydowanie niższe od danych uzyskanych metodą hydrologiczną (fig. 2). Zdaniem autorki potwierdza to wiarygodność analiz wykonywanych metodą modeli numerycznych. Stosowanie metody hydrologicznej natomiast prowadzi do zawyżenia uzyskiwanych wyników.

Różnica w wartościach obliczonych metodami hydrologiczną i modeli numerycznych wynika z nieuwzględnienia w metodzie hydrologicznej:

- udziału dwutlenku węgla w rozpuszczaniu węglanów; czynnik ten znacząco wpływa na wartość denudacji chemicznej badanego obszaru, gdyż zlewnia Macelowego Potoku jest głównie zbudowana ze skał bogatych w węglany;

- parowania terenowego, powodującego zateżnienie składników rozpuszczonych w wodach opadowych;

- zróżnicowanej gęstości i rozpuszczalności minerałów, wartości niezbędnych do prawidłowej oceny objętości usuniętej masy skalnej.

Podsumowując, przeprowadzone badania empiryczne procesów denudacyjnych zachodzących w badanej zlewni (jakościowe i ilościowe) potwierdzają wiarygodność wyników uzyskiwanych metodą modeli numerycznych. Wartości denudacji chemicznej określane dotychczas stosowanymi metodami hydrologicznymi są wyraźnie większe niż w przypadku obliczeń metodą z wykorzystaniem modelowania numerycznego.

LITERATURA

- ALLEN P.A., 2000 — Procesy kształtujące powierzchnię Ziemi. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa.
- APPELO C.A.J., POSTMA D., 1993 — Geochemistry groundwater and pollution. Wyd. A.A.Balkema, Rotterdam.
- BIRKENMAJER K., 1979 — Przewodnik geologiczny po Pienińskim Pasie 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.
- BOUCHARD M., JOLICOEUR S., 2002 — Chemical weathering studies in relation to geomorphological research in southeastern Canada. *Geomorphology*, **32**: 213–238.
- DEMIREL Z., CÜNEYT G., 2006 — Hydrogeochemical evolution of groundwater in Mediterranean coastal aquifer, Mersin-Erdemil basin (Turkey). *Environmental Geol.*, **3**: 477–487.
- GABET E.J., WOLFF-BOENISCH D., LANGNER H., BURBANK D.W., PUTKONEN J., 2010 — Geomorphic and climatic controls on chemical weathering in the High Himalayas of Nepal. *Geomorphology*, **122**: 205–210.
- GUCWA I., PELCZAR A., 1992 — Katalog analiz chemicznych skał Karpat Polskich za lata 1963–1985, cz. 1 skały osadowe. Wyd. Geol., Warszawa.
- HODSON A., TRANER M., VATNE G., 2002 — Contemporary rates of chemical denudation and atmospheric CO₂ sequestration in glacier basins: an Arctic perspective. *Earth Surfaces Process and Landforms*, **13**: 1447–1471.
- KORCZYŃSKA-OSZACKA B., 1969 — Badania mineralogiczne skał marglistych przy zastosowaniu kompleksonu III. Pr. Miner. Kom. Nauk Mineral. PAN, oddział w Krakowie: 59–68.
- KOTARBA A., 1972 — Powierzchniowa denudacja chemiczna w wapieniach dolomitycznych Tatr Zachodnich. *Pr. Inst. Geogr. PAN*, **96**.
- KULKA A., RĄCZKOWSKI W., ŻYTKO K., GUCIK S., PAUL Z., 1985 — Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski w skali 1:50 000 – arkusz Szczawnica–Krościenko. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- LACHMAR T., BURK N., KOLESAR P., 2006 — Groundwater contribution of metals from an Abandoned Mine to The North Fork of American For River, Utah. *Water, Air, and Soil Pollution*, **1-4**: 103–120.
- LANGMUIR D., 1997 — Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice Hall, Inc., Upper Saddle River, New Jersey.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D., 2002 — Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., WITCZAK S., 1999 — Current problems of hydrogeochemistry. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **388**: 139–156.
- 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., SZOSTAKIEWICZ M., 2006 — The role of evapotranspiration in the formation of the chemical composition of

- shallow groundwater (the Polish Tatras). *Acta Geol. Pol.*, **56**: 485–492.
- MAŁECKI J., SZOSTAKIEWICZ M., 2008 — Application of a numerical model for calculating chemical denudation rates in the Biały Potok drainage basin (West Tatra Mts.). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **431**: 127–134.
- MANECKI M., ECKSTEIN Y., MANECKI A., MAŁECKA D., MAŁECKI J., 1994 — Monitoring neutralization processes of acid rains with mineral components of atmospheric dust and soils. Fall Meeting, San Francisco, California, American Geophysical Union.
- MATSUKURA Y., HIROSE T., OGUCHI CH.T., 2001 — Rates of chemical weathering of porous rhyolites: 5-year measurements using the weight-loss method. *Catena*, **43**: 341–347.
- PARKHUST D.L., APPELO C.A.J., 1999 — User's guide to PHREEQC (v. 2) — a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water – resources Investigations Report, Denver.
- PULINA M., 1999 — Kras – formy i procesy. Wyd. UŚ, Katowice.
- SZOSTAKIEWICZ M., 2005 — Ocena denudacji chemicznej wybranych zlewni Karpat wewnętrznych.(praca doktorska) Biblioteka Wyd. Geol. UW, Warszawa.
- SZOSTAKIEWICZ M., MAŁECKI J., 2006 — Quantitative estimation of chemical denudation by using geochemical modeling. *Prz. Geol.*, **54**: 1007–1010.
- SZOSTAKIEWICZ-HOŁOWNIA M., MAŁECKI M., 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.
- THORN C., DARMODY R., DIXON J., SCHLYTER P., 2002 — Weathering rates of buried machine-polished rock disks, Kärkevagge Swedish Lapland. *Earth Surfaces Process and Landforms*, **27**, 8: 831–845.
- WISSMEIER L., BARRY D.A., 2010 — Implementation of variably saturated flow into PHREEQC for the simulation of biogeochemical reactions in the vadose zone. *Environmental Modelling & Software*, **25**: 526–538.
- ZAMBO L., FORD D.C., 1997 — Limestone dissolution processes in Beke Doline Aggtelek National Park Hungary. *Earth Surfaces Process and Landforms*, **6**: 531–543.
- ŽENIŠOVÁ Z., FLAKOVÁ R., ADAMUSOVÁ A., 2002 — Hydrogeochemical modeling in porous and karst-fissure media. *Pr. Vyd. Nauk o Zemi UŚl.*, **22**: 233–240.

SUMMARY

Denudation refers to processes that are destructive and reshaping the surface of the Earth. Some of these processes causing removal of the rocks from the land masses, is known as the chemical denudation. Processes occurring in the phreatic zone have been not typically included in quantitative evaluation methods of chemical denudation. These methods use the “black box” model. They estimate chemical denudation, without including processes occurring in the phreatic zone, based on recharging and discharging water chemistry and flow volumes. A new approach which uses a numerical model, and includes processes occurring in the phreatic zone, allows to evaluate how these processes affect the chemical denudation.

The study area included the Macelowy Potok watershed, located in the Pieniny Klippen Belt. Lithologically, the watershed is predominantly composed of sandstones, limestones and marls.

Physical and chemical parameters of atmospheric precipitation, surface water and ground water corresponding to hydrologic cycle in the study area and mineralogical com-

position of the phreatic zone were used as input data in the model. The model uses program PHREEQC v.2.11, including corresponding thermodynamic data base phreeq.dat

Mass transfer obtained from the modeling allowed to determine dissolution and precipitation processes of the mineral phases occurring in the studied areas. Further, total volume of the dissolved minerals in a unit volume of aqueous solution was determined based on the calculated dissolved mineral phases and their density. These data were used with flow volumes of surface and ground water and the size of the watershed (determined using ArcView GIS 9.3), for to quantitative evaluation of the chemical denudation of the study area.

The calculated rates of the chemical denudation were verified using empirical methods.

The results of this research indicate that the rates of the chemical denudation which were previously determined based on the hydrologic processes are considerably higher than those based on geochemical modeling which included processes occurring in the phreatic zone.