

Rola zwietrzliny w kształtowaniu chemizmu wód podziemnych zlewni fliszowej

Marzena Szostakiewicz-Hołownia¹, Jerzy J. Małecki¹

The role of weathered rock cover in the formation of groundwater chemistry of flysch catchment basin. *Prz. Geol.*, 63: 1091–1098.

Abstract. The chemistry of precipitation significantly alters while infiltrating through a layer of weathered rocks. The paper deals with the role of weathering mantle in shaping the chemistry of shallow groundwater in a flysch catchment basin. The analytical and modelling research show that weathering mantles also affect the formation of calcareous sinter. Based on the results of field studies, a hydrochemical model has been developed, which documents the transformation of chemical composition of groundwater. The rate of precipitating calcium carbonate is also determined. The test area covered the Suchy Stream catchment basin located within the southern flank of the Podhale basin.

Keywords: rock cover; hydrochemical model, calcareous sinter; podhale flysch

W zbudowanych z utworów fliszowych zlewniach górskich, skały lite są przykryte pakietem zwietrzelin o zróżnicowanych miąższościach. Niestety rozbudowa infrastruktury turystycznej, szczególnie wyciągów i tras narciarskich, powoduje niszczenie tej naturalnej warstwy izolującej wody podziemne od powierzchni terenu, zwiększając ich podatność na zanieczyszczenie.

W artykule określono rolę zwietrzelin w kształtowaniu chemizmu płytkich wód podziemnych na przykładzie zlewni potoku Suchego, zbudowanej z pakietów piaskowców przelawionych łupkami (flisz podhalański). Obszar ten jest ciekawym poligonem badawczym, ze względu na występowanie w centralnej części zlewni rozległej martwicy węglanowej, o powierzchni około hektara. Jest to największe na Podhalu wystąpienie tego typu osadów na stoku. Ich genezę wiąże się z obecnością przypuszczalnej strefy dyslokacyjnej. Zakłada się, że w tym rejonie martwice węglanowe powstają w czasie mieszania się wód meteorycznych z wodami głębszych systemów krążenia (Mastella & Rybak-Ostrowska, 2012; Mastella i in., 2012). Przeprowadzone badania analityczne i modelowe pozwoliły na wykazanie roli wód infiltrujących przez strefę niepełnego nasycenia, w powstawaniu martwic węglanowych.

LOKALIZACJA I CHARAKTERYSTYKA PRZYRODNICZA TERENU BADAŃ

Zlewnia potoku Suchego znajduje się na północ od Zakopanego. Położenie w bliskiej odległości od „zimowej stolicy Polski” powoduje, że w obszarze tym intensywnie rozbudowuje się baza turystyczna. Obecnie tereny zabudowane skupiają się wzdłuż drogi przecinającej północne zbocza doliny, jednak coraz większe zapotrzebowanie na miejsca noclegowe i infrastrukturę turystyczną powoduje intensyfikację zagospodarowania coraz to nowych terenów (ryc. 1).

Pod względem geotektonicznym, zlewnia potoku Suchego znajduje się w południowym skrzydle niecki Podhala. Z wydzielonych przez Watychę (1968) serii fliszowych, w obrębie tej struktury na powierzchni terenu osłaniają się dolne i górne warstwy chochołowskie (ryc. 1).

Pod względem litologicznym zlewnia potoku Suchego w całości jest zbudowana z piaskowców kwarcowych, drobno- i średnioziarnistych o spoiwie ilasto-kalcytowym (rzadziej ilasto-krzemionkowym), przelawionych pakietami łupków (Poprawa i in., 1991; Skulich, 1995a, b; Chowaniec i in., 1999). W północno-zachodniej części zlewni występują warstwy chochołowskie górne, a na pozostałym obszarze warstwy chochołowskie dolne (ryc. 1).

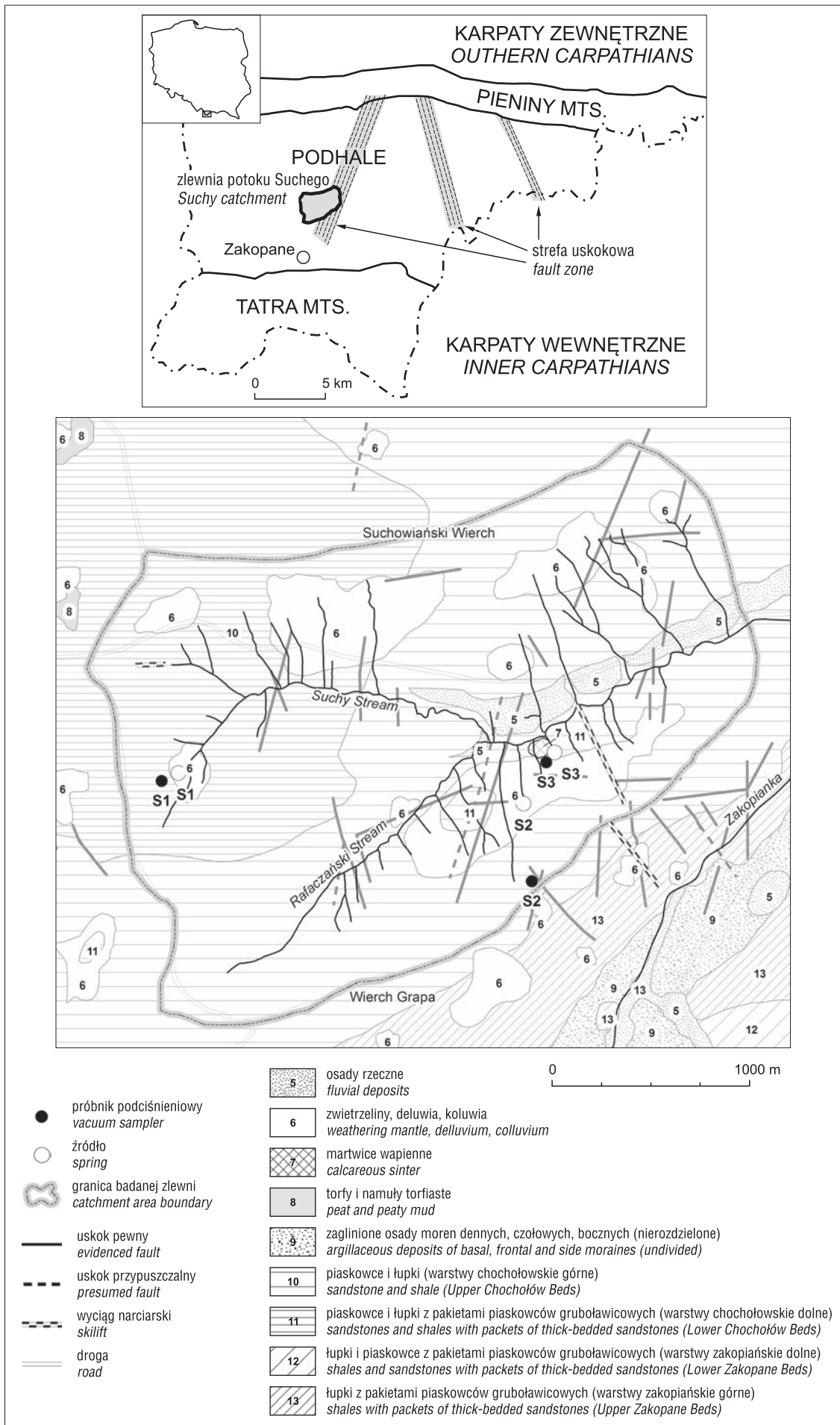
Stoki Suchowiańskiego Wierchu i Wierchu Grapa są pokryte płatami glin zwietrzelinowych. Na lewym brzegu potoku, osadziły się utwory akumulacji rzecznej (ryc. 1). Miąższość rumoszu w korycie rzeki jest zmienna. Osady aluwialne maksymalnie osiągają tu kilka metrów.

Na północnym stoku Wierchu Grapa stwierdzono występowanie martwicy wapiennej (ryc. 1). Jest to martwica typu trawertynowego. Na podstawie analizy danych izotopowych przypuszcza się, że osady te zaczęły się tworzyć (tak jak inne tego typu utwory na Podhalu) w czasie ostatniego glaciału (Pazdur i in., 1988; Mastella & Rybak-Ostrowska, 2012).

METODY BADAŃ

W latach 2007–2009 oraz 2012–2014, w zlewni potoku Suchego przeprowadzono w cyklu kwartalnym pomiary właściwości fizyczno-chemicznych: temperatury, pH, przewodności elektrolitycznej właściwej, potencjału redox oraz składu jonowego wód opadowych, wód podziemnych strefy aeracji i wód podziemnych strefy saturacji drenowanych przez trzy źródła (S1, S2 i S3) (ryc. 1). Wody strefy aeracji pobierano za pomocą klasycznych pionowych próbników podciśnieniowych. Próbniki umieszczono w strefach wododziałowych, na działach wodnych ograniczających zlewnię lub na lokalnych działach znajdujących się w obrębie badanego obszaru. Taka lokalizacja, minimalizująca dopływ lateralny, pozwoliła na określenie zmian chemizmu wód w czasie pionowego przesączania przez strefę aeracji. Próbkę wód przesiekowych pobierano ze strefy kontaktu zwietrzliny ze skałami podłoża.

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



Ryc. 1. Lokalizacja terenu badań. Wykonano na podstawie Watychy (1974), Piotrowskiej (1999), Mastelli i in. (2012) oraz badań własnych

Fig. 1. Study area location. Performed based on Watycha (1974), Piotrowska (1999), Mastella i in. (2012) and author's own studies

WYNIKI BADAŃ

W trakcie instalacji próbników podciśnieniowych pobrano próbki zwietrzelin do laboratoryjnych oznaczeń parametrów filtracyjnych strefy aeracji oraz ich składu mineralnego. Właściwości filtracyjne gleb i skał, z których jest zbudowana strefa aeracji, oznaczono w Pracowni Hydrogeologicznej Zakładu Hydrogeologii Instytutu Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. W badaniach wykorzystano przepuszczalnościomierz laboratoryjny ICW (ICW Laboratory Permeameters for Determination of Water Permeability of Soil Samples) produkcji holenderskiej firmy Eijkelkamp. Ponadto w próbkach zwietrzelin w Centralnym Laboratorium Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego metodą Mehlicha określono skład kompleksu sorpcyjnego (Hach, 1992).

W pobranych do analiz próbkach wód opadowych, przesiąkowych i podziemnych oznaczono stężenia głównych makroskładników oraz wybranych mikroskładników wód (Fe, Mn, Si i Al). Wyboru określonych składników wód dokonano na podstawie analizy składu mineralnego utworów, z których są zbudowane badane zlewnie. W wodach oznaczono stężenia pierwiastków występujących również w skałach poligonu. Dane te wraz ze składem mineralnym wodonośca były niezbędne do wykonania modeli hydrochemicznych.

W celu dokładniejszego rozpoznania minerałów warstwy wodonośnej pobrano ze zlewni potoku Suchego 15 próbek skał. Z 13 z nich wykonano płytki cienkie do badania mikroskopowego, umożliwiającego identyfikację i ilościową ocenę zawartości poszczególnych faz stałych. Próbki skał klastycznych (łupków i piaskowców) oraz próbki zwietrzelin poddano badaniu derywatograficznemu w Laboratorium Badań Właściwości Reologicznych i Analizy Składu Mineralnego Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Dodatkowo wytypowano dwie próbki piaskowców do szczegółowych badań mikrosondą elektronową w Międzyinstytutowym Laboratorium Mikroanalizy Mineralów i Substancji Syntetycznych Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego w celu dokładniejszego określenia ich składu mineralnego.

Wyniki badań terenowych i laboratoryjnych posłużyły do wykonania modeli numerycznych w programie PHREEQC v. 2.1 z bazą danych termodynamicznych phreeq.dat (Parkhurst & Appelo, 2013).

Dane wyjściowe z modeli pozwoliły na jakościowe i ilościowe określenie procesów zachodzących w strefie zwietrzelin oraz ich znaczenie w powstawaniu martwicy węglanowej. Na podstawie wyników modelowania oszacowano również intensywność wytrącania się węglanów. Tego typu badania mają charakter nowatorski, ponieważ klasycznie tempo przyrostu martwicy węglanowej ocenia się na podstawie pomiarów miąższości wytrąconego węglanu na pastylkach, wykonanych z wapieni lub na płytkach miedzianych (Liu i in., 1995; Bono i in., 2001; Graziński, 2010).

SKŁAD MINERALNY ZWIETRZELIN I SKAŁ LITYCH

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz danych archiwalnych stwierdzono, że zarówno w warstwach chochołowskich dolnych, jak i górnych dominują: kwarc (>44%) oraz węglany (kalcyt i dolomit). Podrzędnie występują skalenie sodowe i potasowe, piryt, tlenki manganu, syderyt, muskowit i illit (Bromowicz & Rowiński, 1965; Kamiński i in., 1967; Sikora, 1967; Watycha, 1976; Kulka i in., 1991; Poprawa i in., 1991; Skulich, 1995a, b; Chowaniec i in., 1999).

Litologia utworów, z których jest zbudowana warstwa wodonośna oraz ich skład mineralny są czynnikami warunkującymi podatność skał na rozpuszczanie. Ponadto dane te stanowią jeden z głównych elementów służących do konstrukcji modelu geochemicznego. Badania petrograficzne i mineralogiczne mają istotne znaczenie w pracach nad określeniem roli strefy aeracji w kształtowaniu chemizmu płytkich wód podziemnych (Małecki, 1998).

Dotychczasowy stopień rozpoznania badanego poligonu okazał się niewystarczający do realizacji planowanego zadania. Z tego względu wykonano szczegółowe badania składu mineralnego i petrograficznego skał, z których są zbudowane warstwy wodonośne.

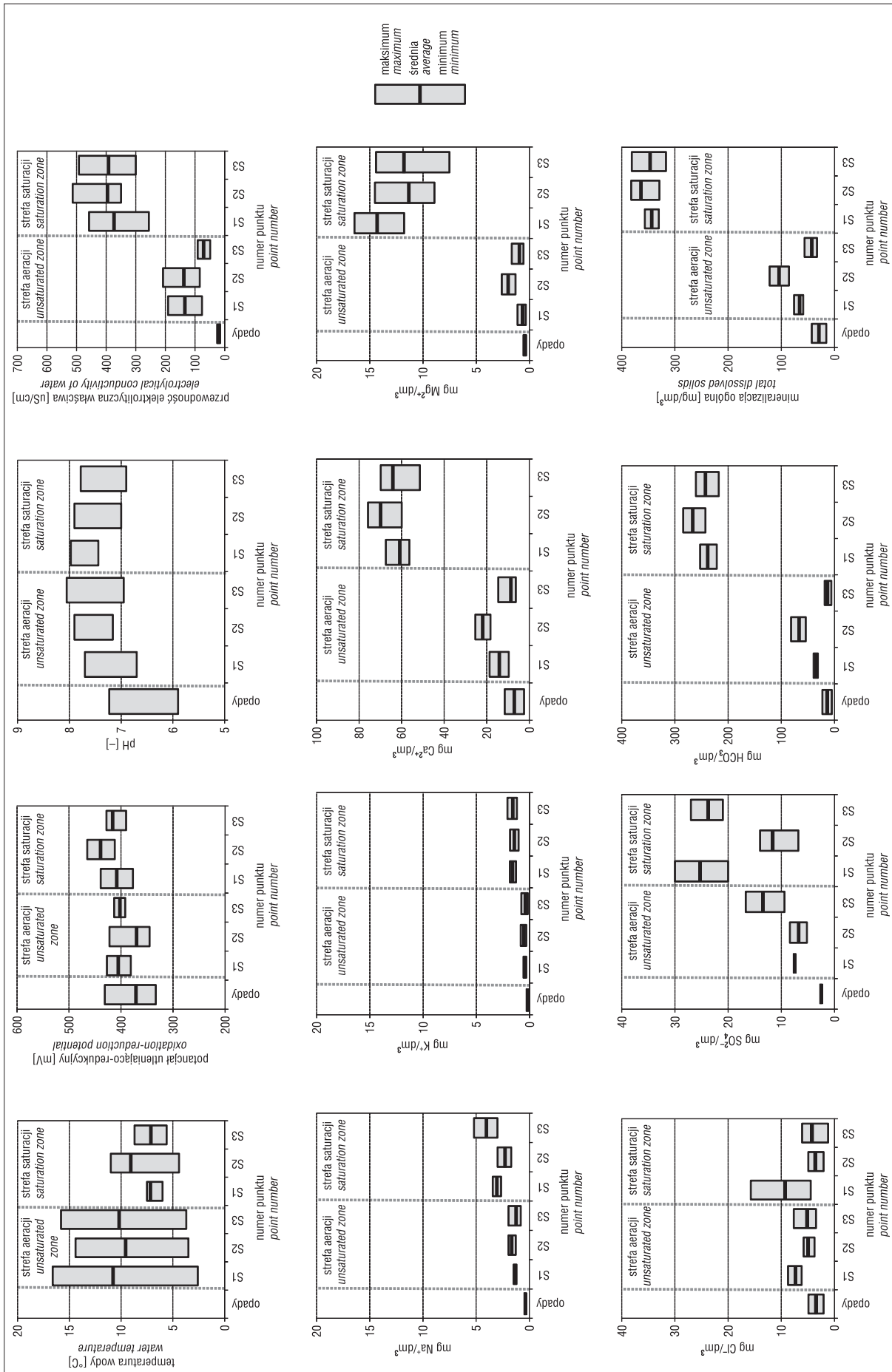
Stwierdzono, że w piaskowcach dominuje kwarc (72–89%), ponadto występują domieszki: dolomitu, kalcytu (do 27%), albitu, krzemionki amorficznej, muskowitu, syderytu, plagioklazów, skaleni, łuszczyków, cyrkonu, granatów, apatytu, pirytu, hematytu, rutylu. Piaskowce charakteryzują się niewielką zawartością minerałów ilastych (do 4,8%) lub ich całkowitym brakiem, natomiast w łupkach zawartość minerałów ilastych jest znaczna 40–59%. Drugim dominującym składnikiem, oprócz minerałów ilastych, są minerały nieaktywne termicznie (skaleni). W składzie mineralnym wszystkich próbek tej grupy dominuje illit (37,1–53,2%). Podrzędnie występują: kaolinit (0,0–3,1%) i beidelit (0,8–5,9%). Próbki łupków charakteryzują się niską zawartością getytu 0,0–2,0% oraz znaczną zawartością węglanów (głównie kalcytu) 6,2–27%, z domieszkami dolomitu i syderytu, przede wszystkim widocznymi we frakcjach drobniejszych. We wszystkich próbkach stwierdzono niewielkie ilości substancji organicznej nieprzekraczające 1%.

Zwietrzeliny charakteryzują się zmienną zawartością minerałów ilastych 19–45% oraz znaczną zawartością minerałów nieaktywnych termicznie. Przeważającym minerałem ilastym jest beidelit, którego zawartość waha się w granicach 11–36%. W próbkach stwierdzono również występowanie illitu w ilościach 3,8%, kaolinitu do 9,0%, geothytu 5,6–9,6%. Wszystkie próbki zawierają niewielkie domieszki substancji organicznej 0,8–3,0%.

Warto również dodać, że znaczący udział minerałów ilastych w składzie zwietrzelin, warunkuje ich stosunkowo słabą wodoprzepuszczalność. Wartości współczynników filtracji badanych osadów zawierają się w przedziale $6,3 \cdot 10^{-6}$ – $1,1 \cdot 10^{-7}$ m/s.

HYDROCHEMICZNA CHARAKTERYSTYKA WÓD

Charakterystykę właściwości fizyczno-chemicznych i składu jonowego wód przedstawiono zgodnie z ich obiegiem: wody opadowe – wody podziemne strefy aeracji – wody podziemne strefy saturacji.



Ryc. 2. Chemizm badanych wód (n = 52)
Fig. 2. The groundwater chemistry (n = 52)

Odczyn wód opadowych zawiera się w przedziale 5,9–7,4 a potencjał utleniająco-redukcyjny – 300–500 mV (ryc. 2). Wody opadowe charakteryzują się niewielką mineralizacją ogólną. Ich przewodność elektrolityczna właściwa (będąca wskaźnikiem sumy substancji rozpuszczonych) nie przekracza 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$, natomiast mineralizacja ogólna zawiera się w przedziale 15–50 mg/dm^3 (ryc. 2).

W składzie chemicznym wód opadowych dominują jony wapniowe i wodorowęglanowe. Stężenia poszczególnych makroskładników są bardzo zmienne (ryc. 2), natomiast mikroskładników i składników podrzędnych są bliskie granicy ich oznaczalności z wyjątkiem glinu, którego zawartość wynosi 0,01–0,06 mg/dm^3 .

Wody strefy aeracji są ujmowane za pomocą próbników podciśnieniowych. Temperatura wód podziemnych strefy aeracji jest silnie uzależniona od temperatury powietrza. Amplituda wahań przekracza 10–12°C (ryc. 2). Odczyn tych wód zawiera się w przedziale 6,5–8,0. Taki odczyn wraz z wartościami potencjału utleniająco-redukcyjnego przekraczającymi 300 mV, wskazuje na występowanie w badanych wodach warunków silnie utleniających. Mineralizacja ogólna wód podziemnych strefy aeracji zawiera się w przedziale 50–150 mg/dm^3 . Są to wody ultrasłódkie i słodkie. W składzie jonowym (podobnie jak i wód podziemnych strefy saturacji) dominują jony: wapniowe, magnezowe i wodorowęglanowe (ryc. 2).

Wody strefy saturacji ujmowane ze źródeł, charakteryzują się odczynem słabo zasadowym charakterystycznym dla wód obszarów wapiennych. Wartości potencjału utleniająco-redukcyjnego są większe niż 300 mV, co w połączeniu z zasadowym odczynem wód dokumentuje warunki utleniające (ryc. 2) (Macioszczyk & Dobrzyński, 2002). Ich mineralizacja ogólna zawiera się w przedziale 300–400 mg/dm^3 . W składzie jonowym dominują kationy wapnia i magnezu oraz aniony wodorowęglanowe. Zgodnie z klasyfikacją Szczukariewa i Prikłofskiego (Pazdro, 1983) są to wody typu $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ i $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$ z dominacją wód dwujonowych (ryc. 2).

UZYSKANE WYNIKI BADAŃ

W pierwszym etapie badań określono znaczenie procesów w kształtowaniu chemizmu wód podziemnych w podziale na: ładunki wnoszone z wodami opadowymi, ewapotranspirację, reakcje zachodzące w strefie aeracji oraz reakcje zachodzące w strefie saturacji. Ładunki wnoszone z wodami opadowymi oznaczono na podstawie analiz składu jonowego wód opadowych. Wartość ewapotranspiracji i zateżenia wód opadowych określono, wykorzystując elementy bilansu wodnego badanych poligonów (tab. 1) (Małecki & Matyjasik, 2002; Małecki & Szostakiewicz, 2006).

Na podstawie badań laboratoryjnych prowadzonych przez Małeckiego (1998), wykazano współzależność pomiędzy stopniem zmineralizowania próbki a ilością odparowanej wody. Mineralizacja ogólna próbek wód wzrasta wprost proporcjonalnie do stopnia ich zateżenia.

Na podstawie wyników doświadczeń, wzrost mineralizacji wód wynikający z fizycznego ich zateżenia w skutek parowania terenowego obliczono, mnożąc sumę składników stałych rozpuszczonych w wodach opadowych przez stopień zateżenia. Od wyniku tego działania odjęto sumę składników stałych rozpuszczonych w wodach opadowych, uzyskując wartość zmian mineralizacji ogólnej wód w wyniku parowania terenowego (tab. 2).

Ocenę znaczenia reakcji zachodzących w strefie aeracji, umożliwiły wyniki analizy składu jonowego wód pobranych z próbników podciśnieniowych, umieszczonych na kontakcie zwietrzelin i skał podłoża. Od mineralizacji wód strefy aeracji odjęto ładunki wnoszone z wodami opadowymi oraz wartość wzrostu mineralizacji wód wynikającą z ich fizycznego zateżenia w wyniku parowania terenowego (tab. 2).

Rolę procesów zachodzących w strefie saturacji określono, wykorzystując analizy składu jonowego wód podziemnych, drenowanych przez źródła. Od mineralizacji tych wód odjęto: ładunki dostarczone z opadami, wzrost mineralizacji ogólnej wynikający z fizycznego zateżenia wód w skutek parowania terenowego oraz ładunki pochodzące z rozpuszczania strefy aeracji (tab. 2).

Przeprowadzone obliczenia wykazały, że największe znaczenie mają procesy zachodzące w strefie saturacji oraz aeracji. Pozostałe czynniki, czyli: ładunki wnoszone z wodami opadowymi i zateżenie wód w wyniku parowania, mają mniejsze znaczenie (tab. 2).

Na podstawie tych wstępnych szacunkowych obliczeń stwierdzono, że w przypadku punktu pomiarowego S3 (ryc. 1), zlokalizowanego w pobliżu martwicy węglanowej, w strefie aeracji z infiltrujących wód, wytrącają się jony wapniowe i wodorowęglanowe, powodując spadek mineralizacji ogólnej wody, co wskazuje na potencjalne możliwości tworzenia się martwic wapiennych.

W celu weryfikacji tej szacunkowej oceny wykonano modelowanie hydrochemiczne. Modele wykonywano w programie PHREEC v. 2.1 z bazą danych termodynamicznych phreeq.dat (Parkhurst & Appelo, 2013). W pierwszym etapie prac wykonano modele stanu roztworu, umożliwiające określenie zmian wskaźników nasycenia. W następnym etapie prac stworzono modele odwrotne, na drodze wody opadowe – wody przesiąkowe w zwietrzelinach – wody podziemne strefy saturacji (tab. 3). Uwzględniono w nich procesy rozpuszczania lub wytrącania faz stałych i gazowych, rozkładu glinokrzemianów, zateżenie roztworu w wyniku parowania terenowego i reakcje temperaturowe.

Tab. 1. Stopień zateżenia wód opadowych w wyniku parowania terenowego w latach 2008–2009

Table 1. The degree of increasing of concentration due to evapotranspiration in 2008–2009

Średnie opady rzeczywiste [mm/rok] Average annual precipitation [mm/a]	Średnie roczne parowanie* [mm/rok] Average annual evapotranspiration [mm/a]	Średnia roczna infiltracja efektywna [mm/rok] Average annual recharging infiltration [mm/a]	Stopień zateżenia Degree of increasing of concentration
1190,5	452,6	737,9	1,6

* Obliczone wzorem Turca (Soczyńska, 1993).

Calculated using the Turc formula (Soczyńska, 1993).

Tab. 2. Udział czynników kształtujących stężenia wybranych elementów chemizmu wód**Table 2.** The factors affecting some parameters of chemical composition of waters

Proces Process	Składnik Element	Na ⁺ [%]	K ⁺ [%]	Ca ²⁺ [%]	Mg ²⁺ [%]	SO ₄ ²⁻ [%]	HCO ₃ ⁻ [%]	M* [%]
punkt S1								
Ładunki wnoszone z opadem <i>Loads introduced with precipitation</i>		12,5	11,4	11,5	3,1	1,2	5,8	8,4
Parowanie <i>Evaporation</i>		7,5	6,9	6,9	1,8	0,7	3,5	5,1
Reakcje w strefie aeracji <i>Reactions in the vadose zone</i>		24,6	9,0	4,7	-0,6	27,8	5,0	5,5
Reakcje w strefie saturacji <i>Reactions in the saturation zone</i>		55,4	72,7	76,9	95,7	70,3	85,7	81,0
punkt S2								
Ładunki wnoszone z opadem <i>Loads introduced with precipitation</i>		16,7	12,7	10,0	3,9	2,6	5,2	8,0
Parowanie <i>Evaporation</i>		10,0	7,6	6,0	2,3	1,5	3,1	4,8
Reakcje w strefie aeracji <i>Reactions in the vadose zone</i>		46,2	16,9	15,3	11,3	53,8	16,6	15,8
Reakcje w strefie saturacji <i>Reactions in the saturation zone</i>		27,1	62,8	68,7	82,5	42,1	75,1	71,4
punkt S3								
Ładunki wnoszone z opadem <i>Loads introduced with precipitation</i>		9,4	11,6	10,9	3,7	1,3	5,7	8,4
Parowanie <i>Evaporation</i>		5,7	6,9	6,5	2,2	0,8	3,4	5,0
Reakcje w strefie aeracji <i>Reactions in the vadose zone</i>		15,8	6,4	-4,0	1,9	54,6	-3,8	-1,1
Reakcje w strefie saturacji <i>Reactions in the saturation zone</i>		69,1	75,0	86,6	92,1	43,4	94,7	87,7

* Mineralizacja ogólna. / Total dissolved solids.

Ponadto w strefie aeracji uwzględniono procesy sorpcyjne przez wprowadzenie do modelu odwrotnego wymiennych faz. We wszystkich próbkach w kompleksie sorpcyjnym dominowały jony wapniowe (65–78%). Zawartość jonów magnezowych (12–20%), potasowych (5–8%) i sodowych (4–8%) była zdecydowanie mniejsza.

Dane wejściowe do modeli stanowiły właściwości fizyczno-chemiczne wód opadowych i podziemnych oraz

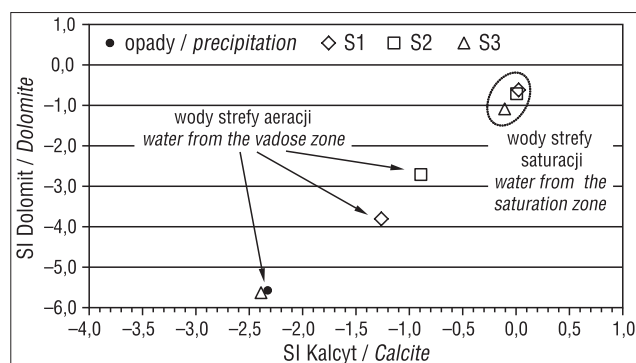
oznaczony skład mineralny wodonośca. Wody opadowe pobrane z badanego terenu zrównoważono z atmosferycznym tlenem oraz dwutlenkiem węgla, którego ciśnienie parcjale ($p\text{CO}_2 = 10^{-3,5}$) odpowiada wartości charakterystycznej dla współczesnej atmosfery ziemskiej (Appelo & Postma, 2005).

Wykonywano modele odwrotne, w których błąd stężeń składników w obu roztworach był mniejszy niż 10%. Modele weryfikowano ilościowo i jakościowo.

W punktach S1 i S2 (ryc. 1) stwierdzono wzrost, na drodze wody opadowe – wody strefy aeracji – wody strefy saturacji, wartości wskaźników nasycenia względem węglanów (kalcytu i dolomitu) (ryc. 3). Świadczy to o rozpuszczaniu w wodach podziemnych tych minerałów i stopniowym wysycaniu się względem nich roztworu. W przypadku punktu S3 wskaźniki nasycenia wód (SI kalcytu i SI dolomitu) ze strefy aeracji były mniejsze niż w wodach opadowych (ryc. 3). Taką zależność można tłumaczyć wytrącaniem się węglanów z roztworu w strefie niepełnego nasycenia.

Weryfikację tej tezy umożliwiły wykonane modele hydrochemiczne na drodze wody opadowe – wody przesiąkowe w zwietrzelinach – wody podziemne strefy pełnego nasycenia (tab. 3).

We wszystkich trzech punktach (S1, S2 i S3) chemizm wód strefy saturacji był kształtowany przede wszystkim



Ryc. 3. Zmiany średnich wartości wskaźników nasycenia względem kalcytu i dolomitu na drodze filtracji (n = 52)

Fig. 3. Changes of average values of saturation indices for calcite and dolomite due to percolation (n = 52)

Tab. 3. Schemat modelu hydrochemicznego (punkt S3 – wrzesień 2008 r.)

Table 3. Hydrochemical model scheme (point S3 – September 2008)

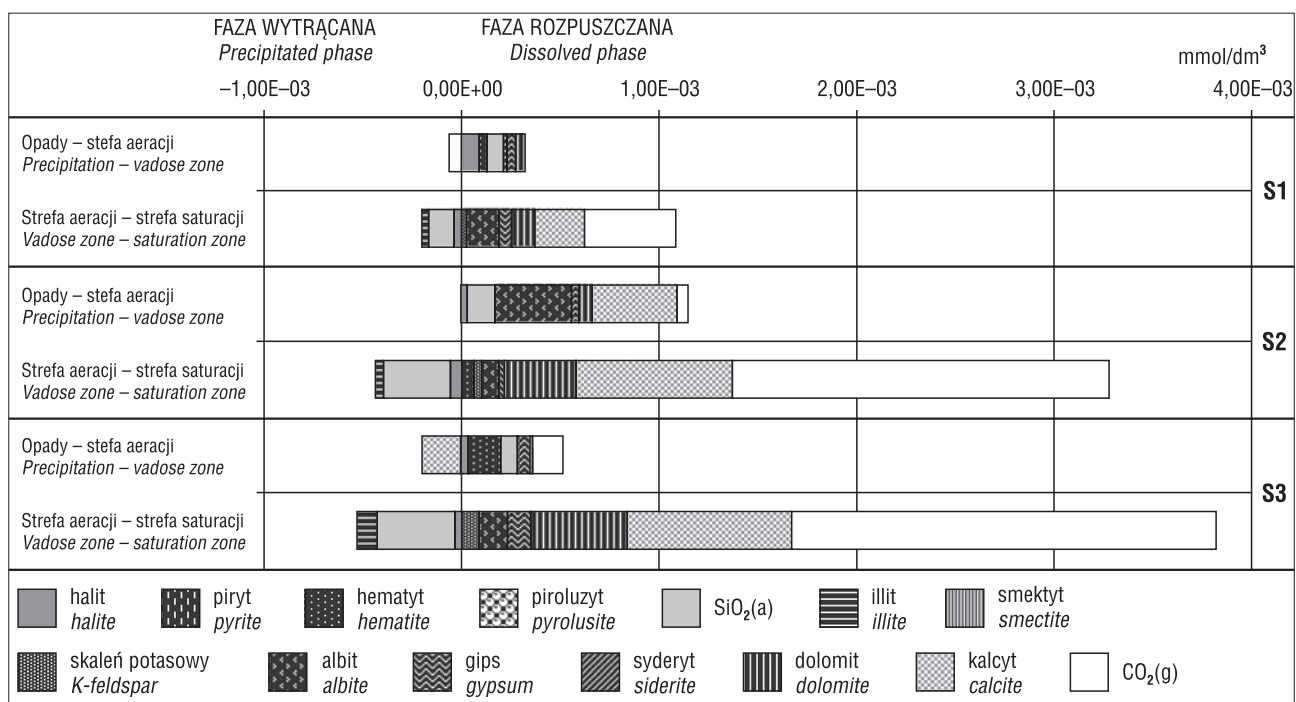
Woda ze strefy aeracji Water from the vadose zone				Woda ze strefy saturacji Water from the vadose zone				Błąd* Error*
		Faza rozpuszczana Dissolved phase		Parametry fizyczno-chemiczne symulowane Simulated physico-chemical parameters		Parametry fizyczno-chemiczne obserwowane Observed physico-chemical parameters		
	[mol/dm ³]		[mol/dm ³]		[mol/dm ³]		[mol/dm ³]	[%]
Na	4,57E-05	kalcyt / calcite	1,05E-03	Na	1,59E-04	Na	1,59E-04	0,00
K	8,18E-06	dolomit / dolomite	4,27E-04	K	3,30E-05	K	3,30E-05	0,00
Ca	3,63E-04	CO ₂ (g)	2,18E-03	Ca	1,84E-03	Ca	1,67E-03	-4,90
Mg	6,87E-05	gips / gypsum	7,21E-05	Mg	4,76E-04	Mg	4,76E-04	0,00
Fe	2,15E-07	skaleń potas. K-feldspar	7,23E-05	Fe	8,24E-07	Fe	8,24E-07	0,00
Mn	5,46E-07	albit / albite	1,11E-04	Mn	1,82E-08	Mn	1,82E-08	0,00
Al	7,83E-07	halit / halite	2,28E-06	Al	1,83E-06	Al	1,83E-06	0,00
SiO ₂	1,54E-04	hematyt / hematite	8,32E-07	SiO ₂	3,29E-05	SiO ₂	3,29E-05	0,00
Cl	9,79E-05	piroluzyt / pyrolusite	5,28E-07	Cl	1,00E-04	Cl	1,00E-04	0,00
SO ₄	1,74E-04			SO ₄	2,60E-04	SO ₄	2,60E-04	0,00
HCO ₃	3,02E-04	Faza wytrącana Precipitated phase		HCO ₃	4,21E-03	HCO ₃	4,21E-03	0,00
		illit / illite	7,92E-05					
pH	6,95	SiO ₂ (a)	3,93E-04	pH	7,60	pH	7,60	
		syderyt / siderite	1,06E-06					

* Obliczony jako (dane obserwowane – dane symulowane) / (dane obserwowane + dane symulowane) · 100%.
Calculated as (observed data – simulated data) / (observed data + simulated data) · 100%.

przez rozpuszczanie węglanów, w obecności dwutlenku węgla (ryc. 4). Podrzędne znaczenie ma rozkład glinokrzemianów. W punktach S1 i S2 procesy zachodzące w strefie aeracji są podobne do tych w strefie pełnego nasycenia. Tu również dominuje rozpuszczanie węglanów w obecności dwutlenku węgla. W punkcie S3 zaobserwowano zachowanie

odwrotnego procesu. Zgodnie z symulacją modelem węglanów ulega wytrącaniu (ryc. 4).

Na podstawie wyników modelowania hydrochemicznego, podjęto próbę oszacowania wielkości depozycji osadów węglanowych w punkcie S3. Średnio z jednego decymetra sześciennego roztworu wytrąca się 0,0191433 mg CaCO₃.



Ryc. 4. Wytrącanie lub rozpuszczanie faz stałych i gazowych z roztworu
Fig. 4. Precipitation or dissolution of solid and gaseous phases from solution

Znając wartość rocznej infiltracji efektywnej (tab. 1), obliczono ilość wytrąconego w ciągu roku węglanu wapnia na jednostkowej powierzchni. Wartość ta jest równa $0,0014 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{rok}$.

Przeprowadzone przez autorów analizy modelowe pozwalają stwierdzić, że w strefie aeracji (punkt S3) wytrącanie węglanów zachodzi nieprzerwanie od wiosny do jesieni, z największą intensywnością późną wiosną ($2,73 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$), natomiast najmniejszą latem, w lipcu ($1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mmol/dm}^3$). Zimą następuje zahamowanie filtracji wody w strefie niepełnego nasylenia.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Warstwa zwietrzliny w fliszowych zlewniach górskich w ma istotne znaczenie w kształtowaniu chemizmu płytkich wód podziemnych. Przeprowadzone badania wykazały, że procesy zachodzące w strefie niepełnego nasylenia, w rejonie występowania martwic węglanowych, zachodzą odmiennie niż na pozostałym obszarze zlewni potoku Suchego. Na obecnym etapie badań wykazano, że zwietrzelina istotnie modyfikuje chemizm wód podziemnych oraz ma znaczny udział w powstawaniu martwicy węglanowej.

Autorzy serdecznie dziękują za pomoc przy oznaczeniach składu mineralnego skał i zwietrzelin dr Magdalenie Sidorczuk i dr. Ireneuszowi Gawriuczenkowowi.

Pracę zrealizowano w ramach projektu finansowanego ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N N307 2641 33 oraz Narodowego Centrum Nauki NCN nr 2011/03/D/ST10/05382.

LITERATURA

- APPELO C.A.J. & POSTMA D. 2005 – Geochemistry groundwater and pollution. A.A. Balkema Publishers.
- BONO P., DREYBRODT W., ERCOLE S., PERCOPO C. & VOSBECK K. 2001 – Inorganic calcite precipitation in Tartare karstic spring (Lazio central Italy): field measurements and theoretical prediction on depositional rates. *Environmental Geology*, 41: 305–313.
- BROMOWICZ J. & ROWIŃSKI Z. 1965 – Kilka uwag o piaskowcach fliszu podhalańskiego. *Kwart. Geol.*, 9 (4): 837–856.
- CHOWANIEC J., KĘPIŃSKA B., MAZUREK J., PAWLIKOWSKI M. & POPRAWA D. 1999 – Badania mineralogiczno-petrograficzne skał zbiornikowych wód termalnych z otworu Bukowina Tatrzańska PIG/PNiG-1. *Prz. Geol.*, 47 (12): 1096–1100.
- GRADZIŃSKI M. 2010 – Factors controlling growth of modern tufa: results of a field experiment. *Geol. Soc., London, Special Publications*, 336: 143–191.
- HACH 1992 – Hach – siw-1 soil and irrigation water manual. Hach Company, Printed in USA.
- KAMIENSKI M., PESZAT C. & RUTKOWSKI J. 1967 – Zmienność petrograficzna piaskowców karpaccich i zagadnienie ich klasyfikacji. *Rocz. PTG*, 37 (4): 499–514.
- KULKA A., RAĆKOWSKI W., ŻYTKO K. & PAUL Z. 1991 – Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski w skali 1 : 50 000, arkusz Szczawnica–Krościenko. *Wyd. Geol., Warszawa*.
- LIU Z., SVENSSON U., DREYBRODT W., DAOXIAN Y. & BUHMANN D. 1995 – Hydrodynamic control of inorganic calcite precipitation in Huanglong Ravine, China: Field measurements and theoretical prediction of deposition rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (15): 3087–3097.
- LU G., ZHENG C., DONAHOE R.J. & BERRY LYONS W. 2000 – Controlling processes in a CaCO_3 precipitating stream in Huanglong Natural Scenic District, Sichuan, China. *J. Hydrology*, 230: 34–54.
- MACIOSZCZYK A. & DOBRZYŃSKI D. 2002 – Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. *Wyd. Nauk. PWN, Warszawa*.
- MAŁECKI J.J. 1998 – Rola strefy aeracji w kształtowaniu składu chemicznego płytkich wód podziemnych wybranych środowisk hydrochemicznych. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 381.
- MAŁECKI J.J. & MATYJASIK M. 2002 – Vadose zone – challenges in hydrochemistry. *Acta Geol. Pol.*, 52 (4): 440–458.
- 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.
- MASTELLA L. & RYBAK-OSTROWSKA B. 2012 – Tectonic control of tufa occurrences in the Podhale Synclinorium (Central Western Carpathians, southern Poland). *Geol. Quart.*, 56 (4): 733–744.
- MASTELLA L., LUDWINIAK M. & KLIMKIEWICZ D. 2012 – Budowa geologiczna doliny Białego Dunajca. *Prz. Geol.*, 60 (9): 496–505.
- PARKHURST D.L. & APPELO C.A.J. 2013 – Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 – A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey, Denver, Colorado.
- PAZDRO Z. 1983 – Hydrogeologia ogólna. *Wyd. Geol., Warszawa*.
- PAZDUR A., PAZDUR M.F. & SZULC J. 1988 – Radiocarbon dating of holocene calcareous tufa in southern Poland. *Radiocarbon* 30 (2): 133–151.
- PIOTROWSKA K. 1999 – Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski w skali 1 : 50 000, arkusz Tatry Zachodnie. *Wyd. Geol., Warszawa*.
- POPRAWA D., CHOWANIEC J., OLSZEWSKA B., SKULICH J., SMAGOLICZ M. & SZCZUROWSKA T. 1991 – Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów wód podziemnych – wody termalne otwór Furmanowa PIG-1, Kraków.
- SIKORA W. 1967 – Bentonity, ilolupki bentonityczne w polskich Karpatach. *Kwart. Geol.*, 11 (1): 131–150.
- SKULICH J. 1995a – Wyniki badań petrograficznych w otworze Chocholów PIG 1. [W:] Posiedzenia Naukowe PIG za okres 1 stycznia–31 grudnia 1994. *Wyd. Geol.*, 51 (3): 78–81.
- SKULICH J. 1995b – Wyniki badań petrograficznych w otworze Bukowina Tatrzańska PIG 1. [W:] Posiedzenia Naukowe PIG za okres 1 stycznia–31 grudnia 1994. *Wyd. Geol.*, 51 (3): 81–84.
- SOCZYŃSKA U. 1993 – Podstawy hydrologii dynamicznej. *Wyd. UW, Warszawa*.
- WATYCHA L. 1968 – Wstępna ocena warunków i możliwości powstawania ropy naftowej w utworach wschodniej części fliszu podhalańskiego. *Kwart. Geol.*, 12 (4).
- WATYCHA L. 1974 – Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski w skali 1 : 50 000, arkusz Czarny Dunajec. *Wyd. Geol., Warszawa*.
- WATYCHA L. 1976 – Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski w skali 1 : 50 000, arkusz Nowy Targ. *Wyd. Geol., Warszawa*.