

FLUOR W WODACH PODZIEMNYCH W REJONIE GDAŃSKA

**Bohdan Kozerski¹, Aleksandra Macioszczyk², Zdzisław Pazdro²
& Andrzej Sadurski¹**

¹*Wydział Hydrotechniki Politechniki Gdańskiej, 80-952 Gdańsk, ul. Majakowskiego 11*

²*Wydział Geologii Uniwersytetu Warszawskiego, 02-089 Warszawa, al. Żwirki i Wigury 93*

Kozerski, B., Macioszczyk, A., Pazdro, Z. & Sadurski, A., 1987. Fluor w wodach podziemnych w rejonie Gdańska. The fluorine in groundwater of the Gdańsk region. (In Polish, English summary). *Ann. Soc. Geol. Polon.*, 57: 349–374.

Abstract: In groundwaters of the Cretaceous and locally also Quaternary aquifers in the Vistula River delta (Żuławy) the anomalously high concentrations of fluorine are reported. Maximum values attain 6 mg F/dm³. The analysis of mineral composition of the water-bearing strata as well as of dynamics of groundwaters, allowed the authors to exclude anthropogenic impact or ascension of waters from beneath the exploited aquifer. The origin of the studied anomaly is due to leaching of the fluorine-bearing minerals or ionic exchange, i. e. to processes occurring within the Cretaceous horizon. Migration of fluorine compounds is facilitated by the bicarbonate-sodium type of groundwater in this horizon.

Key words: Gdańsk region, Cretaceous aquifer, fluorine in groundwater.

Manuscript received February 1986, revised accepted September 1986

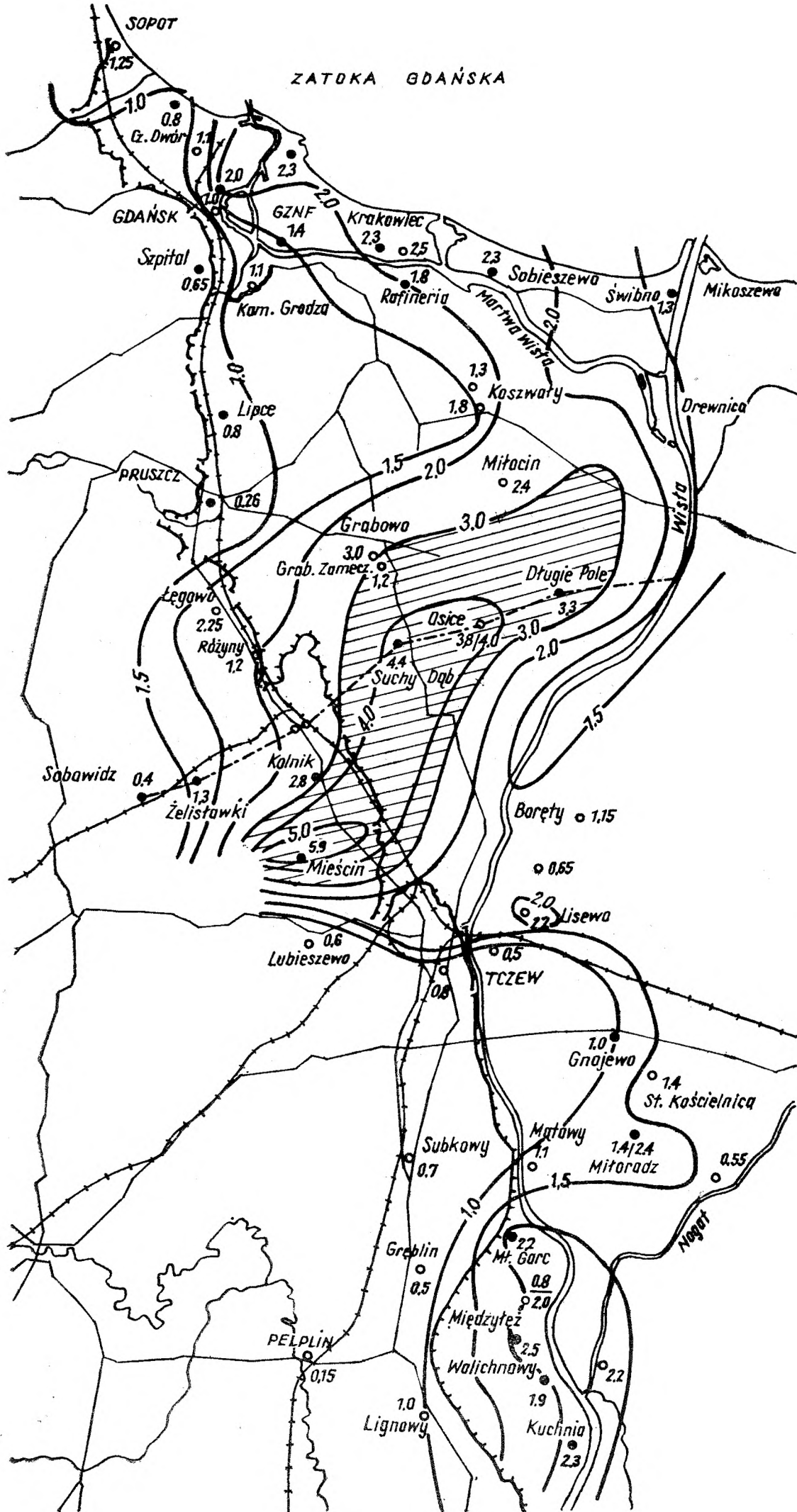
Abstrakt: W wodach podziemnych piętra kredowego i lokalnie czwartorzędowego na Żuławach stwierdzono występowanie rozległej anomalii fluorkowej. Maksymalne zawartości jonu F⁻ dochodzą do 6 mg/dm³. Analiza składu mineralnego warstw wodonośnych, a także dynamiki wód podziemnych pozwoliła wykluczyć antropogeniczne lub asecyjne pochodzenie związków fluoru w wykorzystywanych do zaopatrzenia w wodę poziomach wodonośnych.

Geneza rozpatrywanej anomalii związana jest z ługowaniem minerałów fluoronośnych bądź też wymianą jonową, a więc z procesami zachodzącymi w obrębie piętra kredowego. Migracja wodna związków fluoru ułatwiona jest dzięki wodorowęglanowo-sodowemu typowi wód podziemnych tego piętra.

WSTĘP

Występowanie anomalnie wysokich stężeń fluoru w wodach podziemnych w rejonie Gdańska znane jest już od ponad 30 lat (Geschwind & Jurkiewicz, 1952). Zwiększone ilości fluoru spotykano głównie w wodach piętra kredowego początkowo w Malborku, później również w kilku innych miejscowościach w delcie Wisły. W latach siedemdziesiątych zaobserwowano wzrost zarówno liczby studni o wodach z podwyższonym stężeniem fluoru, jak i zwiększenie się jego stężeń w wodzie. Problem ten nabrał szczególnej wagi z chwilą stwierdzenia w czwartorzędowych utwo-

ZATOKA GDAŃSKA



- 1.5- 1
- o 2
- 3
- ◌ 4
- - - 5

rach wodonośnych Żuław Gdańskich zawartości przekraczających nawet 5 mg F/dm^3 (Kozerski *et al.*, 1983). Ta wyraźna anomalia hydrogeochemiczna pojawiła się na niespotykaną w Polsce skalę, ograniczając możliwość użytkowania wód podziemnych. Obecnie już w ponad dziesięciu miejscowościach na terenie wschodniej części województwa gdańskiego zawartość fluoru przekroczyła stężenia dopuszczalne dla wód pitnych wynoszące $1,5 \text{ mg F/dm}^3$ (Fig. 1).

Szkodliwość dla zdrowia ludzkiego zwiększonych ilości fluoru w wodzie spowodowała konieczność podjęcia prac hydrogeologicznych celem wyjaśnienia obserwowanych anomalii. Prace te podjęto w 1984 roku z inicjatywy Wydziału Ochrony Środowiska, Gospodarki Wodnej i Geologii Urzędu Wojewódzkiego w Gdańsku. Celem ich było wskazanie miejsc występowania nadmiernych stężeń fluoru i określenie jego genezy w wodach podziemnych. Pracami objęto wschodnią część województwa gdańskiego, a więc obszar, na którym występują anomalne zawartości fluoru w wodach podziemnych. Obszar ten ograniczony jest od zachodu linią o przebiegu mniej więcej południkowym, ale sinusoidalnie wygiętą, przechodzącą od Gdyni przez Koszwały, Różyny, Stanisławie, Lisewo i Gniew, obejmującą Nizinę Walichnowską. Granicę wschodnią stanowi w zasadzie koryto Wisły. Uwzględniono jednak szereg punktów znajdujących się na Żuławach Wielkich.

Warunki hydrogeologiczne obszaru badań opracowano na podstawie materiałów publikowanych, jak i znajdujących się w archiwach różnych instytucji. Zebrano i przeanalizowano ponad 200 profili wierceń studziennych. Zgromadzono i zinterpretowano też ponad 150 wyników badań chemicznych wód podziemnych z oznaczeniami fluoru. Specjalnie, w ramach niniejszego opracowania, pobrano 39 prób wody do oznaczenia stężeń fluoru i wykonania rozszerzonej analizy chemicznej wody umożliwiającej przeprowadzenie bilansu jonowego rozpuszczonych substancji. Badania te wykonano w laboratorium Katedry Technologii Wody i Ścieków Wydziału Hydrotechniki Politechniki Gdańskiej. Zawartość jonu fluorkowego oznaczono potencjometrycznie przy użyciu elektrody jonoselektywnej. Badania analityczne w pełnym zakresie powtórzono dla próbek z 9 punktów.

Dane hydrogeochemiczne opracowano statystycznie określając tło wybranych jonów w poszczególnych piętrach wodonośnych. Stężenia fluoru zinterpretowano opierając się na hydrogeochemicznych przesłankach dotyczących występowania tego pierwiastka w wodach podziemnych na rozpatrywanym obszarze.

Fig. 1. Stężenia fluoru w wodach z utworów kredowych. 1 — izolinie stężeń fluoru, mg/dm^3 ; 2 — studnie ujmujące wody z utworów kredowych; 3 — studnie objęte opróbowaniem w 1984 roku, 4 — strefa anomalii fluorkowej ($F > 0,3 \text{ mg/dm}^3$); 5 — linia przekroju hydrogeologicznego. Wartości przy punktach poboru prób wody podano w mg/dm^3

Fluorine concentration in groundwater of the Cretaceous aquifer. 1 — line of equal fluorine concentrations, mg/dm^3 ; 2 — wells, 3 — sampling sites in 1984; 4 — the zone of fluorine anomaly ($F > 0.3 \text{ mg/dm}^3$); 5 — cross-section line. The values shown at the sampling sites are in mg/dm^3

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

PODŁOŻE PIĘTRA KREDOWEGO

Wschodnia część województwa gdańskiego obejmuje fragmenty dwu jednostek strukturalnych kraju. Żuławy Gdańskie i przyległa część wysoczyzny Pojezierza Kaszubskiego znajdują się w obrębie syneklizy perybałtyckiej, natomiast część obszaru położona na południe od Tczewa wraz z okolicami Starogardu znajduje się w zasięgu niecki brzeżnej.

Rozpatrywany teren należy w całości do basenu nadbałtyckiego. Wyróżnia się w nim 4 główne piętra wodonośne (Weil, 1981):

- kambryjskie,
- permskie,
- mezozoiczne, rozdzielone na poziomy wodonośne triasu, jury i kredy,
- kenozoiczne.

Znaczenie użytkowe ze względu na zaopatrzenie w wodę pitną mają jedynie wodonośne poziomy górnej kredy i poziomy występujące w nadległych osadach kenozoiku. W starszym podłożu występują solanki chlorkowo-sodowe o dużej zawartości jodu i bromu. W piaskowcach kambryjskich mineralizacja tych roztworów osiąga 160 g/dm^3 (Bojarski, 1978). W cechszynie (poza wodami formacji solonośnej o mineralizacji sięgającej 200 g/dm^3) oraz w triasie wyraźnie zmniejsza się ilość rozpuszczonych soli w wodach podziemnych: odpowiednio wynosi ponad 100 i około 60 g/dm^3 . Wody te występują w piaskowcach i iłowcach, a także lokalnie w wapieniach. Według Dowgiałły (1971) i Szpakiewicza (1983) solanki te są mieszaniną reliktowych wód morskich i roztworów postkrystalizacyjnych. Obszar syneklizy perybałtyckiej i niecki brzeżnej charakteryzuje się wysokim gradientem hydrogeochemicznym (Dowgiałło, 1971), przekraczającym $5 \text{ g/dm}^3/100$ metrów.

Powierzchnia piezometryczna wód triasu wznosi się od 20 m npm. w części zachodniej do 40 m npm. w części wschodniej, w pobliżu Elbląga. Temperatura wody tego poziomu przy wypływie wynosi 24°C (Bojarski, 1978).

Bezpośrednio pod osadami górnej kredy występują skały węglanowe jury. Tylko na obszarze niecki brzeżnej spotykana jest kilku lub kilkunastometrowa warstwa piaszczysto-ilasta sedymentów dolnej kredy.

Wody szczelinowe górnej jury i porowe dolnej kredy są solankami chlorkowo-sodowymi o mineralizacji $5\text{--}10 \text{ g/dm}^3$.

Różnica ciśnień między poziomami dolnego mezozoiku i czwartorzędu dochodzi do 40 m, co może być przyczyną powolnej ascenzji słonych wód reliktowych do warstw czwartorzędowych, zwłaszcza na Żuławach.

PIĘTRO KREDOWE

Utwory górnej kredy osadzone zostały na zerodowanej powierzchni jurajskiej. Osady początku transgresji (alb, cenoman) wykształcone są w facji piaszczysto-mułkowej. W turonie, w ślad za pogłębieniem się zbiornika morskiego zostały złożone

osady ilaste i mułowcowo-margliste z glaukonitem. We wschodnich i centralnych terenach syneklizy (Pasłek IG—1) powstały wtedy utwory krzemionkowe — gezy. Warstwy koniak i santonu są bardzo zróżnicowane pod względem litologii. W sąsiedztwie niecki brzeżnej osadzone zostały ility i mułowce, natomiast w części północnej zwiększa się udział frakcji piaszczystej. Materiał akumulowany w morzu górnokredowym dostarczany był z północnego wschodu (Sadurski, 1977). Wiąże się z tym rozkład uziarnienia facji piaszczystej górnej kredy. Średnioziarniste osady znajdują się w północnej części w rejonie Sopot—Gdańsk, natomiast w strefach brzeżnych uziarnienie staje się coraz drobniejsze, do mułkowej frakcji włącznie. Zasięg facji piaszczystej obejmuje obszar od Krynicy Morskiej poprzez Malbork, Starogard Gdański w kierunku Bytowa. Opisane osady nie występują na terenie wyniesienia Łeby (Jaskowiak-Schoeneich & Pożaryski, 1979).

Kolejna zmiana facji w analizowanym zbiorniku miała miejsce w kampanie. Powstały wtedy margle, opoki, gezy i wapienie. W licznych wierceniach w Gdańsku stwierdzono miąższość tych osadów od 50 do 60 metrów. Zwiększa się ona w kierunku południowym i liczy od 250 do 300 metrów na granicy z niecką brzeżną. Utwory kampanu zajmują największą powierzchnię w podłożu kenozoiku w regionie gdańskim. Na południu (Tczew—Gniew) i wschodzie (Malbork—Elbląg) sedimentacja utrzymała się aż do danomontu. Sytuacja taka była spowodowana przez epejrogeniczne wypiętrzenie części północno-zachodniej regionu. Wiązało się to z formowaniem parantyklinorium środkowopolskiego i przesuwaniem w kierunku wschodnim osi syneklizy perybałtyckiej (Wagner *et al.*, 1980).

Przedstawiony rozkład facji w osadach kredowych umożliwił powstanie basenu artezyjskiego. Zgodnie z kolejnością sedimentacji można wyróżnić w nim trzy zasadnicze serie osadów. Są to:

- seria mułowcowo-ilasta, podścielająca warstwy wodonośne i izolująca je od dopływu wód jurajskich i triasowych;
- seria piaszczysta, zdolna do gromadzenia i przewodzenia przesączających się od stropu wód;
- seria węglanowo-krzemionkowa, stanowiąca słabo przepuszczalny nadkład warstwy piaszczystej.

Ostatnia z wymienionych serii jest zróżnicowana facjalnie w części stropowej. Na Żuławach oraz na wysoczyźnie w strefie południowej (Tczew—Starogard Gdański) pojawiają się na gezach, wapieniach zsylikowanych i marglach warstwy drobno- i średnioziarnistych piasków glaukonitowych należące do mastrychtu lub nawet danu. Wspólnie ze strefami spękanych litych skał tworzą one oligoceńsko-kredowy lub plejstocieńsko-oligocieńsko-kredowy poziom wodny (Kozerski & Kwaterkiewicz, 1984). Nie ma on jednak regionalnego zasięgu.

Seria piaszczysta górnej kredy stanowi zasadniczy poziom wodonośny basenu gdańskiego, który od siedemdziesięciu lat jest eksploatowany na obszarze nizin nadmorskich i ma istotne znaczenie w zaopatrzeniu w wodę Trójmiasta (Fig. 3).

W gdańskim basenie artezyjskim, w utworach kredowych, występują wody o niskiej mineralizacji, od 250 do 500 mg/dm³, z wyjątkiem strefy od Starogardu Gdańskiego przez Tczew, Długie Pole do Nowego Dworu, gdzie lokalnie minerali-

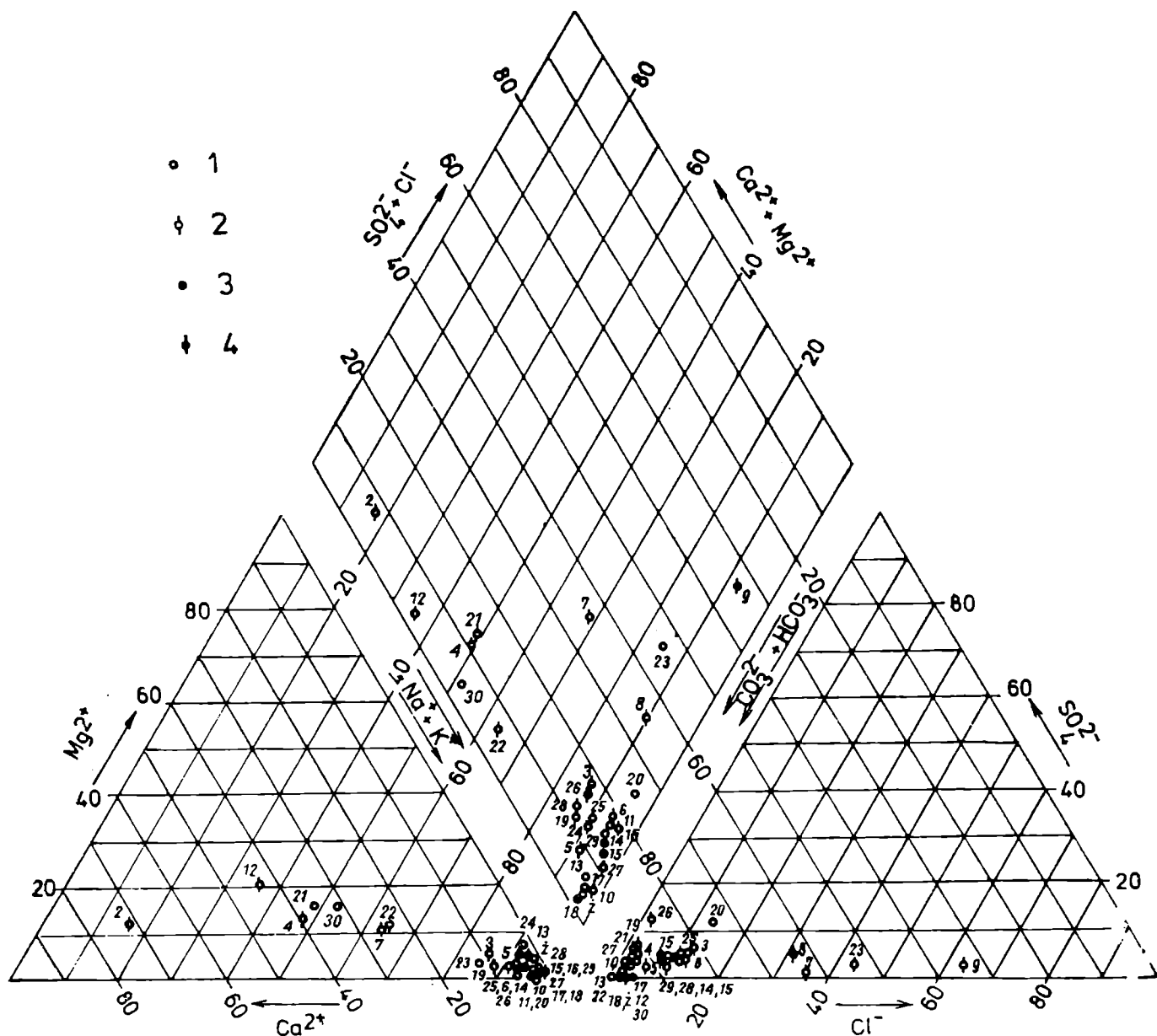
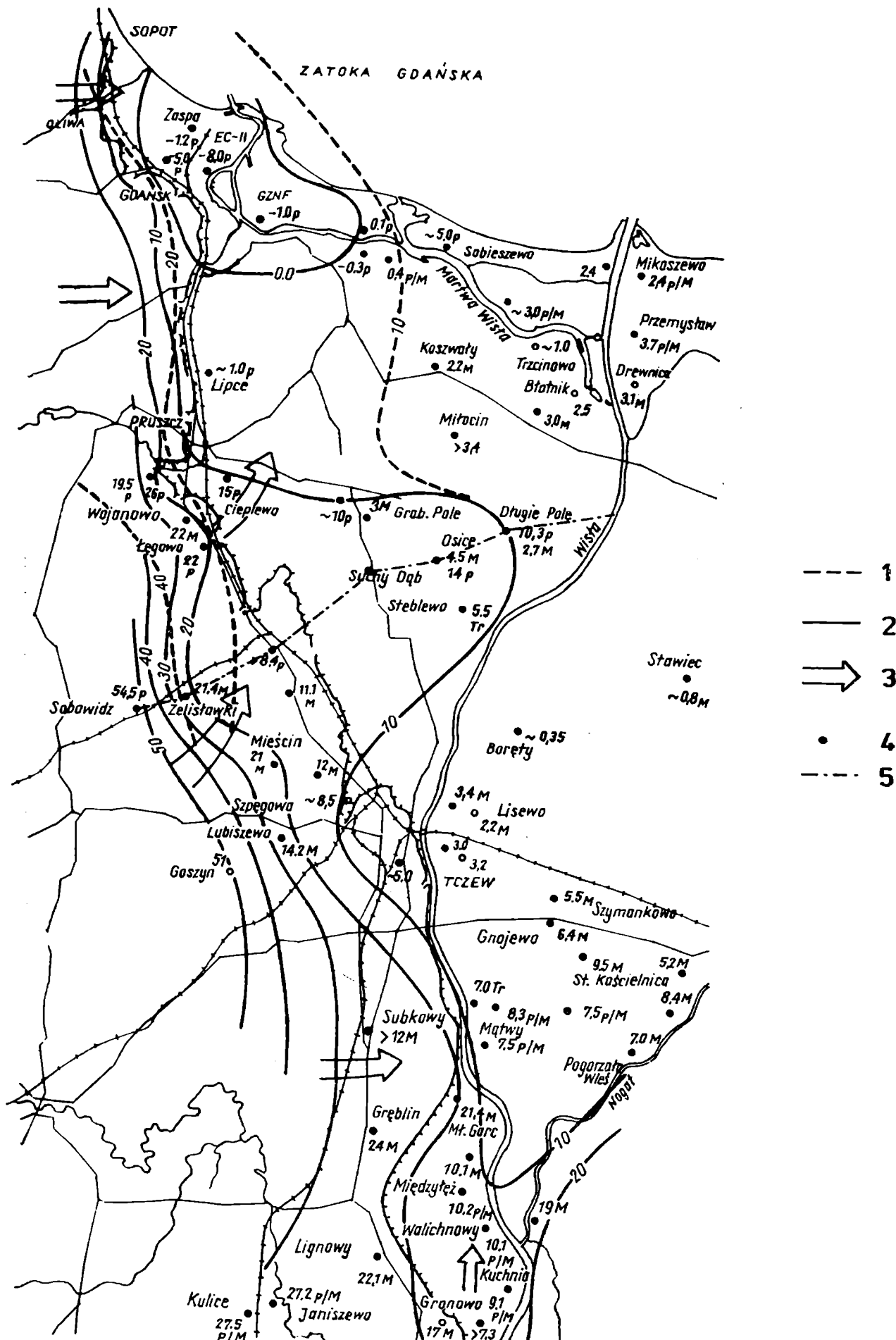


Fig. 2. Diagram Piper dla wód z utworów kredowych. 1 – wody z margli i wapieni (strop kredy); 2 – wody z serii piaszczystej; 3 – próbki w zakresie tła, < 3 mg F/dm³; 4 – fluor w stężeniu powyżej 3 mg/dm³ (anomalia)

Piper's diagram for groundwater from the Cretaceous aquifer. 1 – water from limestones and marls (the roof of the Cretaceous strata); 2 – water from the Cretaceous sandy series; 3 – samples within the chemical background of less than 3 mg/dm³ F⁻; 4 – fluorine of the concentration above 3 mg/dm³ (anomalous)

Oznaczenia punktów na diagramie – Assignment of points in the diagram: Ż – Żeliszawki, 2 – Janowa, 3 – Sopot, 4 – Gdynia, Sieradzka, 5 – Oliwa, 6 – Sobieszewo, 7 – Tczew, 8 – Osice, 9 – Dł. Pole, 10 – Różyny, 11 – Lipce, 12 – Sobawidz, 13 – Kamienica Królewska, 14 – Krakowiec I, 15 – Krakowiec II, 16 – Port Płn., 17 – Kalnik, 18 – Mieścín, 19 – Rafineria, 20 – Miłocin, 21 – Pruszcz Gdański, 22 – Gdańsk Szpital, 23 – Świbno, 24 – Gdańsk Fosfory, 25 – Gdańsk EC-II, 26 – Grabiny Zam., 27 – Zaspá, 28 – Czarny Dwór, 29 – Czarny Dwór K-3, 30 – Międzyzłęż

Fig. 3. Mapa hydroizohips serii piaszczystej górnej kredy; 1 – hydroizohipsy przed podjęciem eksploatacji wód kredowych; 2 – hydroizohipsy, stan aktualny (1984 r.); 3 – kierunki regionalnego odpływu wód serii kredowej; 4 – studnie kredowe; M – ujmujące margle i gezy stropu kredy, P – ujmujące piaski glaukonitowe pod marglami; 5 – linia przekroju hydrogeologicznego



Groundwater countour map of the Cretaceous sandy series; 1 — equipotential lines before exploitation; 2 — present equipotential lines (1984); 3 — directions of regional flow of the Cretaceous aquifer; 4 — wells, M — the well-screen in the limestones and marls, P — the well-screen in the sandy series below the marls; 5 — cross-section line

zacja wód przekracza 1000 mg/dm^3 . Odczyn wód zmienia się w granicach od 7,2 do 8,3. Średnia wartość pH wód z serii piaszczystej wynosi około 7,5. Wody szczelinowe są słabo alkaliczne i dominuje w nich pH około 8,0.

Twardość wody jest niska i zasadniczo zmienia się w przedziale 0,5 do 1,5 mval/ dm^3 . Tylko w centralnej części Żuław spotykane są wody szczelinowe o twardości ogólnej powyżej 5 mval/ dm^3 . Podobną zmienność przestrzenną wykazuje też zasadowość ogólna wahająca się zwykle w przedziale 5 do 6 mval/ dm^3 .

Żelazo i mangan występują w opisywanych wodach w ilościach śladowych. Stężenia głównych kationów są bardzo zróżnicowane i w przypadku serii piaszczystej zakresy ich zmienności podane w mg/dm^3 przedstawiają się następująco:

$$\begin{array}{ll} \text{Ca}^{2+}: 3,2 \text{ do } 66,5; & \text{Na}^+: 8,9 \text{ do } 487; \\ \text{K}^+: 2,9 \text{ do } 18,8; & \text{Mg}^{2+}: 0,49 \text{ do } 18,7. \end{array}$$

Szczególne zróżnicowanie stężenia w gdańskim basenie kredowym wykazują jony chlorkowe — od kilku mg/dm^3 w części północnej i centralnej do kilku tysięcy w części południowej i na Żuławach. Największe koncentracje jonu Cl^- zgodne są z występowaniem wód o maksymalnej mineralizacji i spotykane są w okolicach: Długiego Pola, Nowego Stawu, Nowego Dworu Gdańskiego. Ogólnie można stwierdzić, że wody kredowe należą do typu HCO_3-Na (Fig. 2). Jedynie w części północnej basenu wzrasta w nich udział jonu wapniowego, a w rejonie Gdyni eksploatuje się wody typu HCO_3-Ca (Sadurski, 1985).

PIĘTRO TRZECIORZĘDOWE

Warstwy trzeciorzędu w regionie gdańskim osadzone zostały w dwu fazach. Transgresja morza w górnym eocenie wkroczyła na speneplenizowaną powierzchnię kredową i osadziła warstwy piasków glaukonitowych, drobnoziarnistych i mułkowych, przeławiconych mułkami i iłami z soczewami węgla brunatnych. Po wycofaniu się morza w środkowym oligocenie, dominowała akumulacja w śródładowych zbiornikach słodkowodnych. Obszary jeziorzysk górnego oligocenu i częściowo miocenu zbliżone są pod względem litologii do utworów eoceno-oligoceno-oligoceno-oligoceno pochodzenia morskiego.

Serie miocenne wykształcone są w rejonie Gdańska w typowej dla Niżu Polskiego formacji brunatnowęglowej. Ich maksymalna miąższość przekracza na Pojezierzu Kaszubskim 150 metrów. Strop trzeciorzędu jest bardzo urozmaicony w wyniku erozji i egzaracji w plejstocenie. W północnej części Żuław osady trzeciorzędowe są całkowicie zniszczone.

Wody poziomu trzeciorzędowego mają w regionie gdańskim ograniczone znaczenie. Występują one głównie w piaszczystych przewarstwieniach formacji brunatnowęglowej. Ilość wód pobieranych z wodonośnych serii tego poziomu nie odgrywa większej roli w ogólnych zasobach regionu.

Utwory trzeciorzędu stanowią jednak ważne ogniwo w pośrednim i regionalnym obiegu wody. Są one również strefą tranzytu wód czwartorzędowych do warstw

kredowych na wysoczyźnie Pojezierza Kaszubskiego i z kredy do czwartorzędu na obszarze nadmorskim. Wodonośne utwory trzeciorzędu dostarczają także, poprzez lateralny dopływ znacznych ilości wody do warstw wodonośnych nizin nadmorskich.

Chemizm wód piętra trzeciorzędowego zróżnicowany jest regionalnie. Na obszarze delty Wisły, gdzie trzeciorzęd występuje w izolowanych płatach kilku lub kilkunastometrowej miąższości, wody tego piętra są zbliżone pod względem składu chemicznego do wód kredowych. Na Pojezierzu Kaszubskim, gdzie trzeciorzęd występuje powszechnie, jakość wód jest pod wyraźnym wpływem rozpuszczalnych substancji znajdujących się w osadach glacialnych i fluwioglacjalnych plejstocenu. Niemniej warstwy oligoceńskie, zawierające charakterystyczny dla utworów morskich kompleks sorpcyjny, mogą wyraźnie wpływać na zmiany stężenia głównych kationów w wodach w nich występujących. Przejawia się to adsorbowaniem jonów wapnia z krążących wód i desorbacją ze skał jonów sodu wzbogacających z kolei wody. Osady trzeciorzędu wpływają zatem w istotny sposób na skład chemiczny przepływających przez nie wód.

Omówione procesy decydują o tym, że wody z utworów trzeciorzędowych mają niską twardość od 2 do 3 mval/dm³, a zasadowość ich oscyluje w pobliżu 6 mval/dm³. Zawartość jonów żelaza i manganu jest znikoma i wynosi 0,1 do 0,3 mg/dm³. Również jony chlorkowe występują w niewielkich stężeniach około 10 do 20 mg/dm³. Wyjątkiem mogą być strefy intensywnej eksploatacji tego poziomu, gdzie lokalny wzrost zasolenia do kilkuset miligramów Cl⁻/dm³ związany jest z ingresją słonych wód z Martwej Wisły.

POZIOM CZWARTORZĘDOWY

Wysoczyzna Pojezierza Kaszubskiego pod względem geomorfologicznym uformowana została w plejstocenie, natomiast ostateczne cechy rzeźby terenu ukształtowały się u schyłku zlodowacenia bałtyckiego (Vistulian). Litologicznie jest to kompleks utworów złożonych głównie z glacialnych i fluwioglacjalnych naprzemianległych warstw piasków i glin zwałowych, lokalnie mułków zastoiskowych oraz interglacialnych osadów organicznych. Na rozpatrywanym terenie nie można wydzielić szerzej rozprzestrzenionego poziomu wód podziemnych. Jest ich zwykle kilka, niektóre o zasięgu lokalnym, inne mają kontakt z wodami głębszych jezior i z leżącymi głębiej utworami miocenu lub oligocenu (Kozerski & Kwaterkiewicz, 1984).

W obrębie wodonośnych utworów czwartorzędu spotyka się dużą różnorodność składu chemicznego wód podziemnych. Na Pojezierzu Kaszubskim są to wody wodorowęglanowo-wapniowe o mineralizacji od 100 do 500 mg/dm³, a nawet, lokalnie w seriach śródglinowych, do 1000 mg/dm³. Ich skład chemiczny zależy od procesów ługowania rozpuszczalnych substancji i wymiany jonowej w obecności rozpuszczonych w wodach gazów, głównie dwutlenku węgla. W obszarach bagiennych, podmokłych, płytko występujące wody czwartorzędowe wykazują w swym składzie znaczny udział substancji organicznych. Wody te są kwaśne i lokalnie za-

wierają duże ilości siarczanów, związków azotu, żelaza, a nawet chlorków i fosforanów.

Na obszarze delty Wisły, w utworach czwartorzędowych, obserwuje się mozaikową zmienność chemicznego składu wód. W głębszych poziomach, głównie dzięki ascenzyjnym dopływom wód z utworów kredowych, występują często wody wodorowęglanowo-sodowe. W partiach przypowierzchniowych dominują wody wodorowęglanowo-wapniowe. Wymienione typy wód wzbogacone są lokalnie słonymi wodami reliktowymi pochodzenia morskiego. Stąd mozaikowy chemizm oraz lokalne występowanie wód o złożonym składzie chemicznym np. typu $\text{HCO}_3\text{—Cl—Na—Ca}$.

Wody serii deltowej holocenu zawierają podwyższone ilości siarczanów, substancji organicznych, azotanów, mają obniżone pH i często dużą ilość rozpuszczonych gazów pochodzenia organicznego, jak metan i siarkowodór.

W ostatnich latach obserwuje się wzrastające zanieczyszczenia antropogeniczne wód czwartorzędowych, występujące zwłaszcza w sąsiedztwie ośrodków przemysłowych i obszarów zurbanizowanych.

SYSTEMY PRZEPLYWU WÓD PODZIEMNYCH

Naturalne warunki występowania wód podziemnych określone przez geomorfologię i budowę geologiczną pozwalają uznać rejon Gdańska za wyodrębniającą się jednostkę hydrogeologiczną wybrzeża. Wydzielenie to uzasadnione jest warunkami krążenia wód podziemnych i formowania się ich składu chemicznego (Pazdro, 1958).

Warunki hydrogeologiczne Pojezierza mają pierwszorzędne znaczenie dla wód podziemnych całego regionu. Na Pojezierzu odbywa się ich zasilanie i kształtuje się reżim hydrodynamiczny (Fig. 3). Istnieją przesłanki wskazujące, że znaczny odpływ wód podziemnych z wysoczyzny odbywa się przez pogrzebane doliny lodowcowe wypełnione utworami przepuszczalnymi, pozostającymi w kontakcie z seriami wodonośnymi przyległych nizinnych struktur geologicznych (Kozerski, 1983). Znaczna ilość wód (10—20 mm słupa wody rocznie) dostaje się też w strefie Pojezierza do kredowego basenu artezyjskiego w wyniku przesączania (Sadurski, 1977).

Przyjmując schemat krążenia wód Tótha (1963), w gdańskiej jednostce hydrogeologicznej wyróżnimy trzy systemy przepływu wód podziemnych: 1) lokalny, 2) przejściowy, 3) regionalny.

W lokalnym systemie przepływu biorą udział wody gruntowe i płytsze wody wgłębne (według klasyfikacji Pazdry, 1983). Wody tego systemu drenowane są na Pojezierzu przez dopływy Wierzycy, Kłodawy, Redy i Łeby, a także przez szereg jezior zasilanych wodami podziemnymi. Część przepływu lokalnego może trafić do wymienionych rzek i jezior przez lateralny dopływ do ich dolin. System lokalny może się również przejawiać występowaniem źródeł położonych powyżej lokalnych baz drenażu.

Na obszarze Pojezierza Kaszubskiego, w miejscach, gdzie poziom piezometryczny lokalnego systemu przepływu znajduje się wyżej niż sięgają ciśnienia pie-

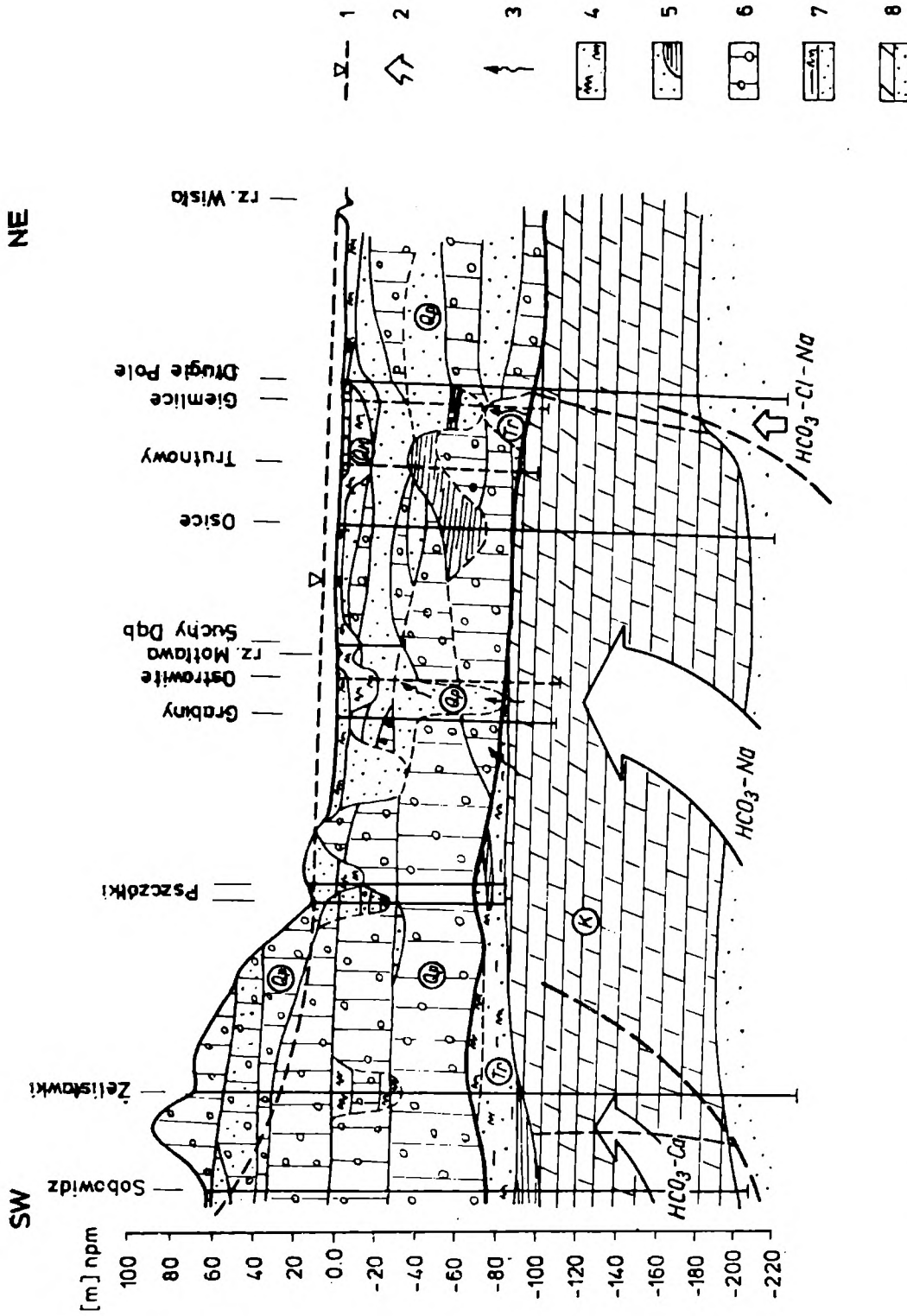


Fig. 4. Schematyczny przekrój hydrogeologiczny wg linii podanej na Fig. 1. 1 — zwiędziadło ustabilizowane wód piętra kredowego; 2 — kierunki regionalnego przepływu wód kredowych oraz wyróżnione typy wód; 3 — kierunki lokalnego przesączania się wód kredowych do młodszych warstw wodonosnych; 4 — mulki, piaski i torfy serii deltowej Żuław, holocen; 5 — piaski fluwioglacjalne; 6 — gliny zwałowe; 7 — formacja brunatnowęgłowa, trzyczorzędz; 8 — wapienie, gezy i margle podścielone piaskami glaukonitowymi, kreda górna

Schematic hydrogeological cross-section along the line given in Fig. 1. 1 — the hydraulic head of the Cretaceous aquifer, before exploitation; 2 — directions of the regional flow system and types of groundwater; 3 — local directions of seepage from Cretaceous aquifer into the younger aquifers; 4 — muds, sands and peats of the deltaic series — Holocene; 5 — fluvioglacial and glacial sands; 6 — tills; 7 — brown-coal formation — Tertiary; 8 — limestones, geizes and marls on the glauconitic sands — Upper Cretaceous

zometryczne w warstwach wodonośnych głębiej występujących, część wód pochodzących z infiltracji przesącza się lub przepływa do przejściowego systemu krążenia wód.

Można przyjąć, że przejściowy system przepływu wód odbywa się poniżej poziomu głównych rzek Pojezierza Kaszubskiego. W części system ten może być również drenowany przez te rzeki lub głębokie jeziora rynnowe na drodze pionowego ascenzyjnego przesączania. Zjawisko to zachodzi intensywnie w strefie przykrawędziowej Pojezierza, w miejscach głęboko wciętych dolin rzecznych. Natężenie drenażu wód w systemie przejściowym jest największe w strefach, w których występują w podłożu plejstocenijskiej doliny kopalne, wypełnione osadami o dużej przepuszczalności.

System przejściowy, podobnie jak i lokalny, jest układem otwartym. Część wód systemu przejściowego przesącza się do niżej położonych pięter wodonośnych, objętych regionalnym systemem przepływu. Zasięg systemu regionalnego wyznaczony jest rozprzestrzenieniem gdańskiego górnokredowego basenu artezyjskiego. Obszar występowania tego basenu, określony przez Sadurskiego (1977, 1984), pokrywa się również z wydzieloną gdańską jednostką hydrogeologiczną.

Kredowe piętro wodonośne spełnia główną rolę w regionalnym systemie przepływu, zapewniając drogę migracji wód od obszaru zasilania na Pojezierzu Kaszubskim do obszaru drenażu na terenie Żuław, Zatoki Gdańskiej i pradoliny Redy. Serie czwartorzędowe wymienionych nizin nadmorskich otrzymują wody wstępujące z regionalnego systemu przepływu, jak również w strefie przykrawędziowej z systemu przejściowego (Fig. 4).

Seria mułowcowo-ilasta górnej kredy, występująca w rejonie Gdańska od około 300 m poniżej poziomu morza, stanowi naturalną dolną granicę regionalnego systemu przepływu. Wyznacza ona również zasięg strefy intensywnej wymiany wód. Przemawia za tym głębokie wysłodzenie wód w osadach górnej kredy i gwałtowny wzrost mineralizacji do kilkunastu gramów na litr w utworach jurajskich, znajdujących się pod praktycznie nieprzepuszczalną serią mułowcowo-ilastą. W przyspągowych partiach regionalnego systemu przepływu znajdują się wody najstarsze, podlegające najwolniejszej wymianie. Są one częściowo drenowane na peryferiach gdańskiej jednostki hydrogeologicznej, a więc na obszarze ujściowego odcinka Wisły i pod Zatoką Gdańską na wysokości Helu.

Formowanie się składu chemicznego wód w analizowanej jednostce związane jest z wydzielonymi systemami przepływu wód. Chemizm wód zależy bowiem od tempa ich wymiany i składu mineralnego skał. W systemach lokalnym i pośrednim dominują wody typu $\text{HCO}_3\text{—Ca}$. W systemie regionalnym występują głównie wody typu $\text{HCO}_3\text{—Na}$.

Ze środowiskiem hydrogeochemicznym piętra kredowego związane są podwyższone zawartości jonu fluorkowego. W młodszych formacjach wodonośnych fluor w anomalnie wysokich ilościach pojawia się jedynie w wyniku ascenzyjnego do nich wód z serii wodonośnych kredy. Jon ten, obok zasolenia mierzonego zawartością jonu Cl^- i zasadowością wody, traktowany może być jako hydrogeochemiczny wskaźnik krążenia wód podziemnych.

WYSTĘPOWANIE FLUORU W WODACH PODZIEMNYCH

ZARYS HYDROGEOCHEMII FLUORU

Fluor w porównaniu z innymi mikroskładnikami wód podziemnych jest pierwiastkiem występującym dość powszechnie i to niekiedy w stosunkowo dużych ilościach. W strefie hipergenezy wykazuje wyraźną aktywność migrując wraz z cyklicznie krążącymi w przyrodzie wodami (np. Bredemann, 1956; Perelman, 1971; Posochow, 1975).

W wodach podziemnych powszechnym źródłem fluoru są fluoronośne minerały występujące zarówno w skałach pochodzenia magmowego, głównie w granitach, a zwłaszcza pegmatytach, jak i w skałach osadowych. Mogą to być fluoroapatyty ($3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{CaF}_2$), fluoryty (CaF_2), kriolity (Na_3AlF_6) oraz fluoronośne łyszczyki (głównie biotyt), hornblendy i turmaliny, w których dzięki bliskości promienia jonowego fluor podstawia grupę hydroksylową (OH^-) bądź jony Cl^- i O_2^- (Čadek & Malkowsky, 1966; Szmytówna, 1976; Hem, 1970; Krajnow, 1973 i inni). Wody podziemne, krążąc w skałach zawierających fluoronośne minerały, wzbogacają się wyraźnie w ten pierwiastek (m. in. Owczynnikow, 1970; Perelman 1971; Posochow, 1975).

W skałach osadowych fluor towarzyszy najczęściej złożom fosforytów. Podwyższone jego koncentracje związane też mogą być ze skałami ilastymi, gdzie może występować jako jon strukturalny w mikach i kaolinitach oraz jako jon adsorbowany. Desorpcja fluoru do wód ze skał wapiennych i ilastych może być zatem przyczyną wzrostu jego stężeń w wodach podziemnych.

Wody podziemne powszechnie są wzbogacane w niewielkie ilości fluoru dzięki opadom atmosferycznym. Obieg przyrodniczy fluoru obejmuje bowiem przechodzenie jego do atmosfery w czasie parowania wody i opad wraz ze śniegiem i deszczem. Lokalnie pewne ilości fluoru mogą przenikać do wód podziemnych w wyniku rozkładu szczątków organicznych (m. in. Samarina, 1977; Posochow, 1975).

Anomalne wzbogacanie wód podziemnych w związku fluoru może być związane z nagromadzeniem minerałów fluoronośnych oraz z procesami postmagnowymi (ekshalacjami wulkanicznymi, mofetami, zwłaszcza termalnymi źródłami mineralnymi). Anomalnie wysokie stężenia fluoru w wodach podziemnych nie przekraczają zwykle 80 mg F/dm^3 . Taki poziom stwierdzono w wielu mineralnych źródłach termalnych, np. na Kamczatce (Posochow, 1975). Niemniej jednak zupełnie lokalnie, np. przy eksploatacji górniczej masywu nefelinowych sjenitów, odnotowano w wodach podziemnych wyraźnie wyższe stężenia fluoru, przekraczające nawet $10\,000 \text{ mg F/dm}^3$ (Krajnow & Świec, 1980).

W naszych warunkach klimatycznych, zarówno w nisko zmineralizowanych wodach podziemnych jak i wodach powierzchniowych, fluor występuje najczęściej w niewielkich ilościach (Żurawlew, 1973; Szwarcew, 1978). Regionalne wzbogacenia wód gruntowych fluorem stwierdzone są powszechnie w klimatach gorących i suchych. W takich warunkach wyraźnie wzbogacane są we fluor ługi postkrystalizacyjne jezior sodowych, a wody gruntowe wykazują kilkakrotnie wyższe jego stężenia, niż w klimacie umiarkowanym i wilgotnym.

Odrębnym źródłem fluoru w wodach podziemnych są zanieczyszczenia antropogeniczne. Ekshalacje kominowe dostarczają go w formie gazowej do atmosfery, skąd wraz z opadami przenika do wód podziemnych. Nieco mniejsze ilości dostają się do wód podziemnych ze ścieków wzbogaconych we fluor oraz z ługowania odpadów stałych (m. in. Bolewski *et al.*, 1976; Szalonek, 1984; Pietras *et al.*, 1985).

Najpoważniejsze zanieczyszczenia fluorem związane są z hutnictwem aluminium, fabrykami nawozów fosforowych oraz eksploatacją fosforytów bądź apatytów. Mniejsze znaczenie mają zanieczyszczenia związane z niektórymi gałęziami przemysłu chemicznego i metalurgicznego, przemysłem szklarskim, emalierskim, a nawet z intensywnym nawożeniem nawozami fosforowymi (Piotrowska & Więcek, 1978; Macioszczyk, 1985). Rolnicze zanieczyszczenia wód gruntowych,

niebezpieczne ze względu na aeralny charakter, mogą być również w pewnym stopniu związane z przedawkowaniem środków ochrony roślin lub rolniczym wykorzystywaniem ścieków komunalnych, mogących zawierać nawet ponad 700 ppm fluoru (Kabata-Pendias & Pendias, 1979; Macioszczyk, 1985).

Na migrację wodną fluoru wpływa zróżnicowana, lecz zwykle słaba rozpuszczalność minerałów fluoronośnych, zwłaszcza wapniowych, różna ich odporność na wietrzenie oraz wyjątkowa zdolność fluoru do tworzenia kompleksów w trakcie migracji wodnej. Formy migracji fluoru wyraźnie zależą od warunków środowiska.

Najniższą rozpuszczalność wykazują związki fluoru przy pH w granicach 7–8. Migracja wodna jest wówczas ograniczona aktywnością wapnia (Čadek & Mal-kowsky, 1966). Korzystniejsze warunki migracji występują w wodach kwaśnych, zwłaszcza w środowisku utleniającym. Natomiast w środowisku zasadowym ($\text{pH} \geq 9$) aktywność fluoru może być podwyższona dzięki małej aktywności wapnia przy jednocześnie wysokiej aktywności jonów sodu i jonów OH^- .

Fluor może migrować w wodach podziemnych w formie obojętnych cząsteczek HF° , dominujących zwłaszcza w wodzie o pH ok. 3,5, w formie jonów F^- , HF^- oraz różnorodnych jonów kompleksowych. W wodach kwaśnych występują liczne kompleksy z żelazem, glinem, krzemem, borem itd. (np. $\text{AlF}_n^{(3-n)}$, $\text{FeF}_n^{(3-n)}$, itd.). W wodach o pH nieco niższym niż 7 występują powszechnie kompleksy z krzemem (np. SiF_n , SiF_6^{2-} — Hem, 1970),

Ilość występującego fluoru w wodach podziemnych wyraźnie uzależniona jest od chemizmu wód. Związane jest to z wyjątkowo niską rozpuszczalnością soli wapniowych. W wodach twardych zawierających wapń, nawet przy bardzo niskiej ich mineralizacji, zawartość fluoru jest znikoma, natomiast w alkalicznych, bogatych w sód, miękkich, nisko zmineralizowanych wodach podziemnych, stężenie fluoru może sięgać kilku mg/dm^3 .

Fluor jest pierwiastkiem o dużym znaczeniu fizjologicznym. Zarówno niedobory jego w pożywieniu, a zwłaszcza w wodach pitnych, jak i nadmiar wywołują szereg schorzeń. Dopuszczalna maksymalna zawartość fluoru w wodach pitnych wg obowiązujących w Polsce przepisów wynosi $1,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Powyżej tej granicy występuje fluoroza objawiająca się m. in. kruchością zębów. Podobne objawy szczególnie u dzieci wywołuje niedobór fluoru w wodzie pitnej poniżej $0,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

Przy dłuższym używaniu do picia wód o zawartości fluoru nie przekraczającej $0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ pojawia się demineralizacja kości. Schorzenia związane z nadmierną ilością spożywanego fluoru, dotyczą głównie zakłóceń metabolizmu wapnia w tkankach kostnych, ponadto wywołać mogą uszkodzenia nerek, schorzenia alergiczne, a nawet zaburzenia psychiczne.

Woda jest najistotniejszym źródłem fluoru w diecie człowieka. W ogólnym bilansie dostarcza organizmowi ponad 50% tego pierwiastka. Problem występowania fluoru w wodach pitnych ma więc ogromne znaczenie dla zdrowia człowieka.

WYSTĘPOWANIE FLUORU W WODACH PODZIEMNYCH POLSKI

Polska, zarówno ze względów geologicznych jak i ze względów klimatycznych, jest obszarem predysponowanym do występowania niskich stężeń fluoru w wodach podziemnych. Stąd powszechnie spotykane są niedobory tego pierwiastka w wodach podziemnych w stosunku do zapotrzebowania organizmu.

W wodach gruntowych z utworów czwartorzędowych oraz pochodzących z formacji starszych, lecz bezpośrednio zasilanych infiltracyjnie, stężenie fluoru nie przekracza zwykle $0,2 \text{ mg/dm}^3$. W wodach wglębnych, ujmowanych do celów komunalnych i przemysłowych, bardzo rzadko stężenie to przekracza $0,5 \text{ mgF/dm}^3$ (Dżułyńska & Just, 1949; Opieńska-Blauth & Duhl, 1956; Jurkiewicz, 1959; Paluch *et al.*, 1961; Józniakowska & Kwiatkowska, 1964; Bator & Jurkiewicz, 1967; Szkulcecka, 1967; Kotlicka & Kotlicki, 1975).

Stężenia sięgające 1 mg F/dm^3 stwierdzone są w wodach z utworów oligocen-skich centralnych części niecki mazowieckiej (Dżułyńska & Just, 1950; Jurkiewicz, 1959; Bator & Jurkiewicz, 1967). W strefach brzeżnych tej jednostki ilość fluoru w wodach podziemnych nie przekracza $0,2 \text{ mg F/dm}^3$ (Macioszczyk, 1979 i w druku). Lokalnie anomalne ilości fluoru, sięgające 2 mg/dm^3 , stwierdzono również w rejonie Lublińca (Kotlicka & Kotlicki, 1975).

Niskie ilości fluoru stwierdzane są zazwyczaj w wodach leczniczych: na niżu, w zapadlisku przedkarpackim i w Karpatach. Jediną wodą fluorkową w Karpatach jest solanka z Rabki zawierająca $1,6 \text{ mg F/dm}^3$, a pochodząca z głębokości 648–658 m (Szmytówna, 1970). W Sudetach natomiast fluor występuje powszechnie w wodach leczniczych, zwłaszcza w wodach termalnych. W Cieplicach i Łądku Zdroju stężenia jego przekraczają 10 mg/dm^3 (Szmytówna, 1970; Dowgiałło *et al.*, 1969). Interesujące pod tym względem są zwłaszcza wody lecznicze z Łądku Zdroju, gdzie udział fluoru w ogólnej mineralizacji wody może osiągać aż 27% mvali. Mamy więc w tym przypadku do czynienia z wodą wodorowęglanowo-fluorkowo-sodową (Ciężkowski, 1983). Sudety można uznać za rejon wyjątkowo bogaty we fluor, bowiem w pitnych wodach podziemnych często występują tu stężenia rzędu $0,5$, a nawet 1 mg F/dm^3 .

Najwyższe ilości fluoru w wodach pitnych Polski stwierdzone są w niektórych ujęciach rejonu gdańskiego. Zwrócono na to uwagę już w latach pięćdziesiątych (Geschwind & Jurkiewicz, 1952) stwierdzając stężenia rzędu $1,2+3,2 \text{ mg F/dm}^3$. Dalsze rozpoznanie chemizmu ujmowanych wód wskazuje na jeszcze wyższe stężenia, przekraczające lokalnie w wodach z utworów kredowych nawet 5 mg F/dm^3 (Kozerski *et al.*, 1983). Ostatnio uzyskane materiały wskazują także na znacznie rozleglejszy zasięg występowania anomalii fluorkowych w tym rejonie (Fig. 1).

CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU BADAWCZEGO

Występowanie fluoru w wodach podziemnych rejonu gdańskiego, jak wynika z wyżej przytoczonych uwag, ma charakter wyjątkowy, a przy tym ilości fluoru często przekraczają stężenia korzystne dla wód pitnych. Zjawisko to budzi więc żywe zainteresowanie i to zarówno ze względów użytkowych, jak i naukowych.

Oceniając pochodzenie fluoru występującego w wodach podziemnych rejonu gdańskiego posłużono się zarówno materiałami publikowanymi, jak i archiwalnymi. Szczególną rolę w interpretacji odegrało 39 analiz wód z utworów kredowych wykonanych w 1984 roku specjalnie dla rozwiązania opracowywanego problemu. Całość zinterpretowanego materiału, obejmująca niespełna 200 analiz wód podziem-

Tabela 1

Występowanie fluoru w wodach podziemnych rejonu gdańskiego (mg/dm³)
Fluorine occurrence in groundwater of the Gdańsk region (mg/dm³)

	Czwartorzęd Quaternary	Trzeciorzęd Tertiary	Kreda wapienno- -marglista Cretaceous (limy)	Kreda piaszczysta Cretaceous (sandy)
Liczba interpretowanych oznaczeń	79	10	10	28
Wartość minimalna	0,05	0,05	0,38	0,25
Wartość średnia*	0,373	0,68	2,402	1,72
Wartość maksymalna	1,3	1,6	5,87	3,75
Rozstęp	1,25	1,55	5,49	3,50
Najliczniejszy przedział	0,3-0,4*	0,3-0,4*	2,5-3,0**	0,5-1,0**
klasowy				
Modal interval	32,91	30	30	24,14
% oznaczeń z niedoborem fluoru w wodzie (0,5 mg F/dm ³)	97,47	60	10	10,34
Ustalony zakres tła hydrogeochemicznego	0,0-0,6	0,0-0,5***	0,3-3,0****	0,3-2,0
% oznaczeń anomalnie dodatnich	29,1	40	20	41,38
% oznaczeń ponadnormatywnych	0	10	50	48,28
1,5 mg F/dm ³				

* Przyjęte przedziały klasowe co 0,1.

** Przyjęte przedziały klasowe co 0,5.

*** Zakres ustalonego tła, ze względu na liczebność oznaczeń ma charakter orientacyjny.

**** W zestawieniu nie uwzględniono analiz z rej. ujęcia Suchy Dąb.

* Intervals at 0.1 mg/dm³.

** Intervals at 0.5 mg/dm³.

*** The value of background is only approximate due to scarcity of data.

**** The data from the Suchy Dąb well are not included.

nych z oznaczeniami fluoru, stanowi zbiór nieporównywalny zarówno ze względu na różnicowość oznaczeń, niejednakową dokumentację hydrogeologiczną ujęć, zakres i metodykę oznaczeń. Szczególnym utrudnieniem w interpretacji jest również nierównomierne przestrzenne opróbowanie wód występujących w poszczególnych poziomach stratygraficznych.

Dla zinterpretowania tak niejednolitego zbioru danych posłużono się prostymi metodami statystycznymi pozwalającymi na porównywanie chemizmu wód występujących w utworach różnych formacji (Tab. 1). Dla uzyskania możliwie pełnej i dokładnej charakterystyki wód występujących w utworach kredowych posłużono się 39 analizami wód wykonanymi w 1984 roku specjalnie dla niniejszego opracowania. Próby wód pobierane były w tym przypadku z odpowiednio wytypowanych ujęć, a oznaczenia zostały wykonane tą samą metodą w laboratorium Wydziału Hydrotechniki Politechniki Gdańskiej. W 9 przypadkach pobrano powtórnie próby z tych samych ujęć, co pozwoliło dokonać oceny stabilności w czasie składu chemicznego wód z utworów kredowych (Tab. 2).

Tabela 2

Porównanie stężeń fluoru w próbach wód pobieranych z tych samych ujęć w różnych okresach w roku 1984

The comparison of the fluorine concentration in the samples of water taken from the same wells at different time of 1984

Ujęcie Well	Litologia ujętej warstwy Aquifer lithology	Data pobrania próby — Sampling date			Różnice oznaczeń fluoru (mg F/dm ³) Deviation
		1984.04.25	1984.06.19	1984.08.29	
Krakowiec	piaski sand	—	2,65	2,33	0,32
Krakowiec K-3	piaski sand	—	2,95	2,47	0,48
Lipce	piaski sand	0,74	0,78	—	0,04
Kolnik	wapienie lst.	—	2,85	2,77	0,08
Mieścín	wapienie lst.	—	5,70	5,87	0,17
Międzyłęż	wapienie lst.	—	0,88	0,81	0,07
Osice	piaski sand	3,48	—	3,75	0,27
Sobieszewo	piaski sand	2,33	2,31	—	0,02
Długie Pole	piaski sand	3,26	3,28	—	0,02

Dla dokonania statystycznej charakterystyki występowania fluoru w wodach czwartorzędowych i trzeciorzędowych posłużono się materiałami archiwalnymi obejmującymi oznaczenia przeprowadzone w latach 1970—1984.

Należy podkreślić, że poddany interpretacji materiał jest wyraźnie niejednolity, a niewielka liczba oznaczeń sprawia, że prezentowane wyniki badań należy traktować jako wstępne. Przeprowadzona poniżej interpretacja materiałów pozwoliła jednak ustalić szereg istotnych prawidłowości.

FLUOR W WODACH Z UTWORÓW CZWARTORZĘDOWYCH

Wody czwartorzędowe w rejonie gdańskim, podobnie jak i w innych rejonach Polski, są na ogół ubogie we fluor. Górna granica tła hydrogeochemicznego osiąga tu najwyżej $0,6 \text{ mg F/dm}^3$ (Fig. 5), a wartość średnia wynosi $0,379$ (Tab. 1). Wyjątkowo wąski rozstęp zawartości fluoru w wodzie świadczy o względnie jednolitych warunkach migracji wodnej tego pierwiastka. Warunki migracji wodnej fluoru określane są tu głównie zawartością wapnia, dominującego kationu w wodach czwartorzędowych badanego regionu. Są to bowiem nisko zmineralizowane wody wodorowęglanowo-wapniowe. Jedynie wyjątkowo, na przykład w rejonie ujęcia

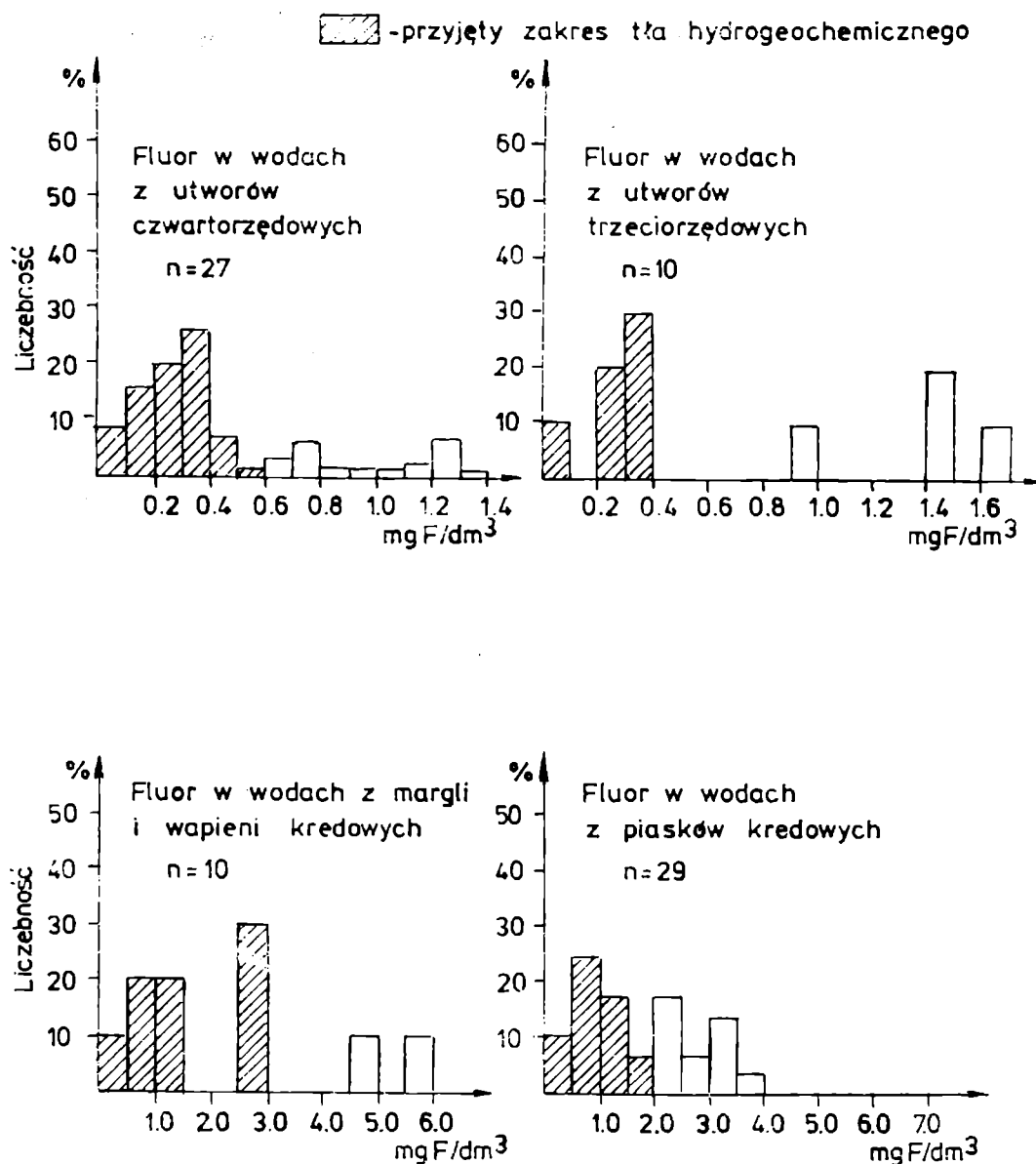


Fig. 5. Histogramy rozkładu stężeń fluoru w wodach z utworów czwartorzędowych, trzeciorzędowych i kredowych rejonu Gdańska

Histograms of the fluorine concentration distribution in the groundwater of Quaternary, Tertiary and Cretaceous aquifers

w Suchym Dębnie, spotykano wody innego rodzaju. Mamy tam bowiem do czynienia z wodami wodorowęglanowo-sodowymi o wyjątkowo wysokiej zawartości fluoru 3–4 mg F/dm³. Ten typ hydrogeochemiczny, jak też wysoka zawartość fluoru charakterystyczne są dla wód pochodzących z utworów kredowych. Należy podkreślić, że szczegółowe badania przeprowadzone w 1983 roku przez Politechnikę Gdańską, a dotyczące anomalnego chemizmu wód w rejonie Suchego Dębnu zdają się wykluczać możliwość pochodzenia fluoru w wodach czwartorzędowych z zanieczyszczeń antropogenicznych. Dostarczają natomiast interesujących informacji dotyczących niskich zawartości fluoru w czwartorzędowych wodach związanych. Badania te zdają się wskazywać, że tak wysokie zawartości fluoru pojawiły się w wolnych wodach stosunkowo niedawno. Nie obserwujemy bowiem określonej równowagi koncentracji w roztworach porowych (wodach związanych) i wodach wolnych. Można więc przypuszczać, że wysokie stężenia fluoru w wodach czwartorzędowych ujęcia Suchego Dębnu wywołane zostały intensywną eksploatacją pobudzającą ascencję wód z utworów kredowych, wód wodorowęglanowo-sodowych zawierających znaczne ilości fluoru. Sytuacja taka mogła jednak wystąpić jedynie w wyjątkowych warunkach: istnienia w bezpośrednim sąsiedztwie ujęcia okna hydrogeologicznego wśród glin zwałowych podścielających ujmowane piaski. Interesujące jest, że tak wysoka zawartość fluoru, z jaką mamy do czynienia w rejonie Suchego Dębnu, spotykana jest rzadko w wodach z utworów kredowych. Świadczy to o wyjątkowym charakterze dróg ascenzyjnego krążenia umożliwiających bezpośredni dopływ wód z utworów kredowych do warstw czwartorzędowych. Wskazuje to również na ograniczone zasoby wód w obrębie utworów czwartorzędowych. Nie obserwujemy bowiem praktycznie rozcieńczania wód kredowych wodami czwartorzędowymi oraz mieszania się obydwu rodzajów wód.

Interpretując statystyczne rozkłady fluoru w wodach z utworów czwartorzędowych stwierdzamy, że mamy do czynienia z niejednorodną populacją o typie rozkładów zbliżonym do normalnego (Fig. 5). Główna, najliczniejsza subpopulacja, obejmująca ok. 71% oznaczeń fluoru występuje w zakresie 0–0,6 mg F/dm³. Zakres ten przyjęto jako tło hydrogeochemiczne (Tabl. 1). Poza zakresem tła obserwuje się jeszcze co najmniej trzy anomalne subpopulacje występowania fluoru: w zakresie 0,6–0,9 mg F/dm³, 1,0–1,4 mg F/dm³ oraz wyraźnie wyodrębniającą się anomalię Suchego Dębnu o najwyższych stężeniach.

Podkreślenia wymaga fakt, że w wodach z utworów czwartorzędowych, z wyjątkiem rejonu ujęcia Suchego Dębnu, w ponad 97% analiz występują niedobory fluoru w wodzie (< 0,5 mg F/dm³). Zauważamy też, że niemal w 1/4 ujęć czwartorzędowych spotykamy stężenia fluoru poniżej 0,2 mg/dm³.

FLUOR W WODACH Z UTWORÓW TRZECIORZĘDOWYCH

W wodach z utworów trzeciorzędowych zakres stężeń fluoru jest bardzo zbliżony do obserwowanego w wodach czwartorzędowych. Charakter chemizmu wód z obydwu formacji, jak wyżej podano, jest również podobny. Wody eksploatowane

z utworów trzeciorzędowych nie mają jednak istotnego znaczenia dla zaopatrzenia regionu gdańskiego.

Na podstawie zinterpretowanych materiałów stwierdzić można, że utwory trzeciorzędowe nie są źródłem fluoru dla innych formacji. Mamy tu do czynienia z utworami słodkowodnej miocenijskiej formacji brunatnowęglowej, której wody na całym niżu są ubogie we fluor.

Chemizm wód z utworów trzeciorzędowych jest zależny od regionalnego systemu krążenia i podporządkowany chemizmowi wód formacji nadległych (czwartorzędowych), bądź leżących głębiej (kredowych). W wodach z miocenu związanych z lokalnym i częściowo pośrednim systemem przepływu obserwujemy występowanie wód wodorowęglanowo-wapniowych z niskimi stężeniami fluoru (do $0,5 \text{ mg/dm}^3$). Natomiast w utworach miocenijskich objętych ascenzyjnymi dopływami wód z utworów kredowych, a więc z przepływu regionalnego, pojawia się w wodach zdecydowanie więcej sodu (kosztem wapnia). Obserwujemy też w tych wodach wyższe stężenia fluoru.

Statystyczna ocena występowania fluoru w wodach formacji miocenijskiej pozwala wstępnie ustalić tło fluorkowe na około $0-0,5 \text{ mg F/dm}^3$ (Fig. 5). Niewielka liczba oznaczeń (10) nie pozwala na szczegółową interpretację. Średnia zawartość fluoru, ze względu na sporadyczne, lecz stosunkowo wysokie anomalie, wynosi $0,68 \text{ mg F/dm}^3$. Aż w 60 procentach ujęć występuje konieczność fluorkowania wody, a w 10 procentach ujęć występują stężenia ponadnormatywne (Tab. 1). Najwyższe stężenie fluoru w wodach z utworów miocenijskich ($1,6 \text{ mg F/dm}^3$) stwierdzone zostało w Steblewie koło Pszczółek (głębokość ujęcia wody $75,5-81,0 \text{ m}$).

Ogólnie stwierdza się stosunkowo duże podobieństwa chemizmu wód z utworów trzeciorzędowych i czwartorzędowych. Ten sam najliczniejszy przedział klasowy stężeń fluoru ($0,3-0,4 \text{ mg/dm}^3$) potwierdza wspomniane analogie (Tab. 1).

FLUOR W WODACH Z UTWORÓW KREDOWYCH

Utwory kredowe rejonu gdańskiego wykazują wyraźne zróżnicowanie litologiczne pociągające za sobą różnice krążenia i chemizmu wód. Stropowe partie kredy wykształcone są w facji wapienno-marglistej. Są one na ogół zdecydowanie słabiej zawodnione niż podścielające je piaski glaukonitowe, z których zbudowany jest główny zbiornik wód kredowych. W utworach wapienno-marglistych występują niewielkie ilości wód mających charakter szczelinowy. Ten typ krążenia decyduje o bardzo zróżnicowanym zawodnieniu utworów, ale i wyjątkowo dużym zróżnicowaniu chemizmu wód. W wodach ujmowanych z utworów wapienno-marglistych, pomimo nieznacznej liczby badań (10) stwierdzamy największy rozstęp stężeń fluoru. W tej też formacji konieczne było przyjęcie najszerszego zakresu tła fluorkowego (Tab. 1). Charakterystyczne jest, że wody z utworów wapienno-marglistych zawierają na ogół więcej fluoru niż wody z utworów piaszczystych. Wniosek ten oparto na zdecydowanie wyższym średnim stężeniu fluoru ($2,4$ wobec $1,7 \text{ mg/dm}^3$) oraz stwierdzeniu absolutnie najwyższych stężeń tego pierwiastka

(5,87 mg/dm³) właśnie w wodach pochodzących z utworów wapienno-marglistych. Wniosek ten nie przesądza jednak wyłączności związku genetycznego wysokich zawartości fluoru w wodach podziemnych rejonu gdańskiego ze składem mineralogicznym utworów wodonośnych. Wnioskowanie w tym zakresie nie może być jednoznaczne ze względu na małą liczbę oznaczeń. Wydaje się w pełni prawdopodobne, że wzbogacenie wód podziemnych we fluor może zachodzić w wyniku ługowania fluoronośnych minerałów (lub desorpcji fluoru) w obrębie utworów obydwu facji (wapienno-marglistej oraz piaszczystej).

Wyjaśnienie tego problemu wymaga jednak szczegółowego opróbowania hydrogeochemicznego wód z utworów kredowych. Badaniami tego typu nie dysponujemy do tej pory.

Rozkład statystyczny fluoru w wodach pochodzących z kredowych utworów wapienno-marglistych, podobnie jak w wodach z utworów trzeciorzędowych i czwartorzędowych, ma charakter zbliżony do normalnego, brak jest jednak wyraźnej dominacji najliczniejszego przedziału klasowego (Fig. 5). Niewyrównany rozkład może też wskazywać w tym przypadku na poligenetyczny charakter subpopulacji uznanej za tło. Tego typu sytuacje występują zresztą często w wodach krążących w utworach szczelinowych pozostających w więzi hydraulicznej z łatwo odnawialnymi poziomami wodonośnymi.

Na podstawie dziesięciu oznaczeń zawartości fluoru w wodach występujących w wapienno-marglistych utworach kredowych stwierdzamy, że tylko w jednym przypadku występuje stężenie fluoru nie osiągające 0,5 mg F/dm³. Natomiast w 50% oznaczeń stwierdza się występowanie stężeń przekraczających 1,5 mg F/dm³. Warto zauważyć, że odpowiada to wynikom analiz wód z utworów piaszczystych kredy (Tab. 1).

Główny kredowy poziom wodonośny, związany z piaskami glaukonitowymi, jest znacznie lepiej rozpoznany pod względem hydrochemicznym. Stężenia fluoru w ujmowanych wodach wykazują tu mniejszą rozpiętość (od 0,25 do 3,75 mg F/dm³) przy wartości średniej wynoszącej 1,72 mg F/dm³. Najliczniejszy przedział klasowy reprezentowany jest przez analizy wód o stężeniu 0,5–1 mg F/dm³, a więc najpowszechniej występują wody o optymalnych dla celów pitnych i gospodarczych stężeniach tego pierwiastka. Stężenia tego rodzaju występują w około 25% wszystkich ujęć (Tab. 1).

Rozkład statystyczny fluoru w wodach piaszczystego poziomu kredy, pomimo że zdecydowanie bardziej wyrównany niż w przypadku wód pochodzących z utworów wapienno-marglistych, wskazuje na zróżnicowanie stężenia tego pierwiastka. Zmienne stężenia fluoru w wodach występujących w stosunkowo jednolitych utworach piaszczystych mogą wskazywać na jego syngenetyczne pochodzenie, nie są jednak jednoznacznym dowodem na tego rodzaju związek.

W wodach występujących w utworach kredowych, podobnie jak pochodzących z utworów trzeciorzędowych i czwartorzędowych, daje się zaobserwować wspomniana już prawidłowość: wysokie stężenia fluoru w wodzie związane są z miękkimi wodami wodorowęglanowo-sodowymi o znacznej zasadowości alkalicznej, a niskie z twardymi wodami wodorowęglanowymi (Fig. 6).

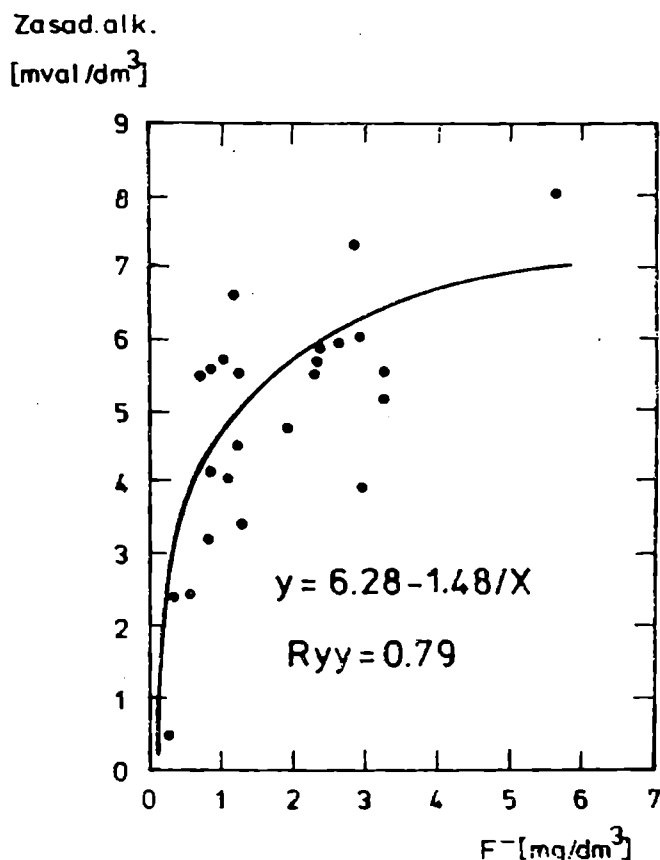


Fig. 6. Wykres stężeń jonu fluorkowego w wodach kredowych w zależności od zasadowości alkalicznej. R_{yy} — współczynnik korelacji

The graph of the fluorine concentration in the Cretaceous aquifer water versus alkaline basicity. R_{yy} — correlation coefficient

Interesujących danych dostarczyły oznaczenia fluoru w wodzie powtórnie pobranej z tych samych ujęć (Tab. 2). Rozbieżności oznaczeń sięgają maksymalnie 0,48 mg F/dm³, a w niemal połowie analiz różnice w ilości fluoru oznaczonego w wodzie pochodzącej z tego samego ujęcia przekraczają 0,15 mg F/dm³ i mają różny znak. Największe rozbieżności stężeń fluoru w różnoczasowych analizach stwierdzono w wodach z utworów kredowych, piaszczystych, o na ogół wolniejszym przepływie i zdecydowanie korzystniejszych warunkach mieszania się wód różnych typów niż w utworach szczelinowych.

Zaobserwowane zjawisko może wskazywać na niepokojące perspektywy związane z eksploatacją wód. Wahania takie, biorąc pod uwagę warunki przyrodnicze, nie są niczym uzasadnione i wskazują na istotne zaburzenia warunków krążenia wód wywołane eksploatacją. Szczególne znaczenie mają ujęcia, w których wraz ze wzrostem intensywności eksploatacji zwiększało się stężenie fluoru w wodzie. Strefy tych ujęć w aspekcie ujmowanej warstwy wodonośnej należy uznać za zagrożone dopływem związków fluoru i ustalić dla nich odpowiednio niski poziom eksploatacji nie doprowadzający do dopływu wód bogatych w związki fluoru.

Dla wyjaśnienia zaobserwowanego zjawiska należałoby przeprowadzić bardzo szczegółową interpretację dotyczącą rytmiczności eksploatacji ujęć, w których

zaobserwowano wahania stężeń przekraczające $1,5 \text{ mg F/dm}^3$, oraz w perspektywie powtórzyć badania i zorganizować sieć stacjonarnych obserwacji zawartości fluoru w charakterystycznych studniach.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Rozpoznanie warunków hydrogeochemicznych, a zwłaszcza występowanie fluoru w wodach podziemnych rejonu gdańskiego jest niedostateczne. Przyczyną tego stanu rzeczy jest istnienie stosunkowo niewielkiej liczby ujęć, nierównomiernie rozmieszczonych w terenie oraz nie zawsze właściwe opróbowanie hydrochemiczne.

Zbiór interpretowanych danych był więc niejednorodny, a dane miały częściowo charakter przypadkowy. Interpretacja takich materiałów, przeprowadzona na tle budowy geologicznej i warunków hydrogeologicznych obszaru pozwoliła jednak na ustalenie szeregu prawidłowości i wysunięcie sugestii dotyczących dalszych badań oraz gospodarowania wodami podziemnymi.

W rejonie gdańskim obserwuje się podwyższone zawartości jonu fluorkowego przede wszystkim w kredowym piętrze wodonośnym. W 10% ujęć tego piętra zawartość F^- przekracza ilość dopuszczalną dla wód pitnych tzn. $1,5 \text{ mg/dm}^3$. Maksymalne stężenie sięga tu 6 mg F/dm^3 , a tło hydrochemiczne obejmuje przedział od $0,1$ do $2,0 \text{ mg F/dm}^3$. Sporadycznie podwyższone stężenia fluoru występują też w wodach piętra czwartorzędowego i mogą przekraczać 4 mg/dm^3 przy ustalonym dla wód czwartorzędowych tle sięgającym $0,0-0,6 \text{ mg/dm}^3$.

Piętro kredowe stanowi główne ogniwo regionalnego przepływu, w którym skład chemiczny wód formuje się w ciągu tysięcy lat, sprawiając, że dominują w nim miękkie wody typu wodorowęglanowo-sodowego, sprzyjające migracji fluoru.

Nadmierne stężenia jonu fluorkowego notowane są we wschodniej części województwa gdańskiego i przywiązane są do obszaru delty Wisły, a więc do strefy intensywnego drenażu wód piętra kredowego. Największe stężenia fluoru występują w rejonie Mieścina i w pasie wyznaczanym przez miejscowości: Suchy Dąb, Długie Pole, Przegalina (Fig. 1).

Geneza anomalnie wysokich stężeń fluoru w wodach podziemnych regionu gdańskiego związana jest przypuszczalnie z ługowaniem minerałów fluoronośnych bądź też z wymianą jonową, a więc z procesami zachodzącymi lokalnie w obrębie danego piętra wodonośnego. Duże ilości fluoru mogą dostarczać do wód podziemnych skały kredowe, a jego migracja jest ułatwiona dzięki wodorowęglanowo-sodowemu typowi wód piętra kredowego.

Podwyższone stężenia fluoru spotykane w młodszych od kredy formacjach wodonośnych pochodzą z ascenzyjnie dopływających do nich wód z piętra kredowego. Wody młodszych formacji mają wówczas podobny do tych wód skład chemiczny i należą również do typu wodorowęglanowo-sodowego. Ma to miejsce na przykład w ujęciu Suchy Dąb.

Dotychczasowe badania i obserwacje nie pozwalają w pełni wyjaśnić sposobu formowania się składu chemicznego wód piętra kredowego, a tym samym określić naturalnych i wywołanych eksploatacją zmian hydrogeochemicznych, jakie zachodzą

dzą w tych wodach. Dotyczy to zwłaszcza stężenia fluoru, którego nadmierna zawartość ma i może mieć jeszcze większy wpływ na użytkowanie niezwykle wartościowych wód podziemnych. Konieczne jest zatem kontynuowanie prac badawczych, które zmierzałyby do:

— oznaczenia składu mineralnego i chemicznego skał oraz składu wód wolnych i związanych warstw wodonośnych kredy i trzeciorzędu;

— oceny stanu równowagi między roztworem wodnym a skałami kredowymi i trzeciorzędowymi (ocena przebiegu procesów rozpuszczania i wytrącania, adsorpcji, wymiany wód związanych itd.);

— ustalenia wpływu eksploatacji wód na zawartość jonu fluorkowego, a więc określenie zmian jego stężenia w czasie;

— ustalenia związku warunków hydrochemicznych piętra kredowego z odnawialnością i zasobami zbiornika.

Realizacja postulowanych prac pozwoli na bieżącą ocenę reżimu hydrogeologicznego gdańskiego basenu artezyjskiego, ochronę jego zasobów i prognozę zmian jakości wód.

LITERATURA CYTOWANA — REFERENCES

- Bator, M. & Jurkiewicz, J., 1967. Skład chemiczny wód oligoceńskich w Warszawie na przestrzeni lat 1960–1966. *Tech. Poszukiwań*, 3: 53–56.
- Bojarski, L., 1976. Charakterystyka warunków hydrochemicznych i hydrodynamicznych w utworach mezozoiku. In: S. Depowski (ed.), *Warunki występowania nagromadzeń węglowodorów w utworach mezozoiku Niżu Polskiego*, Materiały Inst. Geol., Warszawa, pp. 29–132.
- Bojarski, L., 1978. Solanki paleozoiku i mezozoiku w syneklizie perybałtyckiej. *Pr. Inst. Geol.*, 88: 67 pp.
- Bolewski, A., Fijał, J., Kłapyta, Z. et al., 1976. Zmiany geochemii naturalnego środowiska człowieka w strefie przemysłowej emisji związków fluoru. *Pr. Miner. PAN*, 50: 7–57.
- Bredemann, G., 1956. *Biochemie und Physiologie des Fluors*. Akademie Verlag, Berlin.
- Čadek, J. & Malkowsky, M., 1966. Transport of fluorine in natural waters and precipitation of fluorite at low temperatures. *Acta Univ. Carolinae, Geol.* 4.
- Ciężkowski, W., 1983. Wody termalne Łącka Zdroju. *Materiały II Ogólnopolskiego Symposium „Współczesne problemy hydrogeologii regionalnej” Łądek Zdrój, 1982*, pp. 30–40. Wyd. Uniw. Wrocław, Wrocław.
- Dowgiałło, J., 1971. Studium genezy wód zmineralizowanych w utworach mezozoicznych Polski Północnej. *Biul. Geol.*, 13: 133–224.
- Dowgiałło, J., Karski, A. & Potocki, I., 1969. *Geologia surowców balneologicznych*. Wyd. Geol., Warszawa, 285 pp.
- Dżułyńska, J. & Just, J., 1949. *Fluor w wodach wodociągowych w Polsce*. Wyd. PZH, Warszawa.
- Dżułyńska, J. & Just, J., 1950. Fluor w wodach województwa warszawskiego. *Gaz, Woda i Tech. Sanit.*, 5: 186–187.
- Geschwind, Z. & Jurkiewicz, J., 1952. Fluor w wodach województwa gdańskiego. *Gaz, Woda i Tech. Sanit.*, 4: 116–119.
- Hem, J. D., 1970. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. *Geological Survey Water-Supply Paper 1473*, U.S. Government Printing Office. 363 pp.
- Jaskowiak-Schoeneich, M. & Pożaryski, W., 1979. Kreda górna polskiej części Bałtyku. *Kwart. Geol.*, 23: 421–428.
- Jóźniakowska, J. & Kwiatkowska, J., 1963. Fluor w wodach woj. wrocławskiego. *Post. Higieny i Med. Dośw.*, 3: 581–584.

- Jurkiewicz, J., 1959. Chemizm wód wglębnych rejonu warszawskiego. *Gaz, Woda i Tech. Sanit.*, 11–12: 430–431.
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H., 1979. *Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym*. Wyd. Geol., Warszawa, 300 pp.
- Kotlicka, G. N. & Kotlicki, S., 1975. Występowanie fluoru w wodach triasowych Górnego Śląska. *Kwart. Geol.*, 19: 474–486.
- Kozerski, B., 1983. Problems of the salt water origin in the Vistula Delta aquifers. *Geol. Appl. e Idrogeol.*, 18: 325–333.
- Kozerski, B., 1984. Groundwater resources of Gdańsk region. *Proc. of Intern. Groundwater Symp.*, May 21–23, 1984, Montreal, pp. 386–394.
- Kozerski, B., Preizner, J. & Sukowski, T., 1983. Zmiany reżimu wód podziemnych północnej części delty Wisły. *Arch. Hydrotechn.*, 30: 303–314.
- Kozerski, B. & Kwaterkiewicz, A., 1984. Strefowość zasolenia wód podziemnych a ich dynamika w delcie Wisły. *Arch. Hydrotechn.*, 21: 231–255.
- Krajnow, S. R., 1973. *Gieochimija riedkich elementow w podziemnych wodach*. Nedra, Moskwa, 295 pp.
- Krajnow, S. R. & Świec, W. M., 1980. *Osnowy gieochimii podziemnych wod*. Nedra, Moskwa, 286 pp.
- Macioszczyk, A., 1985. Antropogeniczne zmiany tła hydrochemicznego obszarów zagospodarowanych rolniczo. *Mat. VI Symp. Nauk.-Techn. „Problemy Wykorzystania Wód Podziemnych w Gospodarce Komunalnej”*. Częstochowa, pp. 67–80.
- Macioszczyk, A. (w druku). Występowanie fluoru w wodach podziemnych Niecki Mazowieckiej. *Materiały Sesji Jubileuszowej Prof. Z. Pazdro*, Warszawa.
- Opieńska-Blauth, J. & Duhl, W., 1956. Fluor w wodach woj. lubelskiego. *Rocz. PZH*, 7: 241–252.
- Owczynn timer, A. M., 1970. *Gidrogieochimija*. Nedra, Moskwa, 202 pp.
- Paluch, J., Pielka, J. & Wnuk, K., 1961. Występowanie fluoru w niektórych wodach powierzchniowych i podziemnych woj. katowickiego. *Gaz, Woda i Tech. Sanit.*, 3: 82–85.
- Pazdro, Z., 1958. Wody podziemne regionu gdańskiego. *Prz. Geol.*, 6: 241–244.
- Pazdro, Z., 1983. *Hydrogeologia ogólna*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Perelman, A. I., 1971. *Geochemia krajobrazu*. PWN, Warszawa, 432 pp.
- Pietras, J. S., Ślęzak, A. & Witczak, S., 1985. Rozkład zawartości fluoru w wodach gruntowych w otoczeniu byłej Huty Aluminium w Skawinie. *Materiały III Ogólnopolskiego Sympozjum „Aktualne Problemy Hydrogeologii”*. Wyd. AGH, Kraków, pp. 453–463.
- Piotrowska, M. & Więcek, K., 1978. Wpływ wieloletniego nawożenia na zawartość niektórych mikroelementów w glebach i roślinach. *Rocz. Nauk Roln.*, 103, A: 7–17.
- Posochow, E. W., 1975. *Obszczaja gidrochimija*. Nedra, Leningrad, 268 pp.
- Sadurski, A., 1977. *Studium zasobów kredowego piętra wodonośnego w rejonie Gdańska w świetle metod paleohydrogeologicznych*. Maszynopis pracy doktorskiej, Politechn. Gdańska, 106 pp.
- Sadurski, A., 1984. Zasoby wód podziemnych piętra kredowego w rejonie Trójmiasta. *Tech. Poszukiwań Geol.*, 3: 28–32.
- Sadurski, A., 1985. Warunki hydrochemiczne utworów kredowych w rejonie Gdańska. *Kwart. Geol.*, 29: 405–418.
- Samarina, S., 1977. *Gidrogieochimija*. Izd. Lenin. Univer., Leningrad, 358 pp.
- Szalonek, J., 1984. Związki fluoru w rejonach dużych źródeł emisji oraz koncepcja biologicznej aktywacji rejonów skażonych. *Prace i Studia IPIS PAN*. Ossolineum, Wrocław, 124 pp.
- Szkułtecka, S., 1967. Fluor w wodach podziemnych woj. olsztyńskiego. *Rocz. PZH*, 4: 661–664.
- Szmytówna, M. (ed.), 1970. *Balneochemia — chemia wód mineralnych i peloidów w Polsce*. PZWL, Warszawa, 216 pp.
- Szpakiewicz, M., 1983. Formowanie się składu chemicznego solanek w basenach sedymentacyjnych Niżu Polskiego. *Kwart. Geol.*, 27: 657–668.
- Szwarczew, S. L., 1978. Średnie koncentracje chemicznych elementów w podziemnych wodach zony gipiergienia. *Akademia Nauk SSSR, Gieol. i Gieof.*, 4: 63–75.

- Tóth, J., 1963. A theoretical analysis of ground-water flow in small drainage basins. *J. Geophys. Res.*, 68: 4795–4812.
- Wagner, R., Pokorski, R. & Dadlez, R., 1980. Paleotektonika basenu permu na Niziu Polskim. *Kwart. Geol.*, 24: 553–569.
- Weil, W., 1981. Charakterystyka chemizmu wód wglębnych w utworach kompleksu mezozoicznego synklinorium warszawskiego. *Biul. Inst. Geol.*, 325: 89–156.
- Żurawlew, A. W., 1973. Razpriedielenije fluora w podziemnych wodach w swiazi s gidrogeochimiczeskoj zonalnostju. *Wopr. Hidrogeochimii, Tr. Min. Geol. SSSR*, 63: 149–157.

Summary

THE FLUORINE IN GROUNDWATER OF THE GDAŃSK REGION

B. Kozerski, A. Macioszczyk, Z. Pazdro & A. Sadurski

Increased fluorine ion concentration in the Cretaceous groundwater of the Gdańsk region has been known since more than 30 years. First, anomalously high concentrations of fluorine were ascertained in the southern part of the Vistula River delta (Żuławy). Presently, in various parts of Żuławy, increased fluorine concentrations are noted, often exceeding the maximum concentrations allowable for consumption by population (1.5 mg F/dm³). The maximum value recorded at Mieścín is 6 mg F/dm³ (Fig. 1 and 2).

The occurrence of fluorine anomaly is connected with the zone of drainage of the regional groundwater flow within the Gdańsk hydrogeological unit. This zone encompasses Żuławy and coastal areas of the Gulf of Gdańsk. Waters revealing increased concentrations of fluorine occur in the Cretaceous aquifer. Lithologic environment of this aquifer favours enrichment of water in fluorine ion. These are infiltration waters of HCO₃–Na type of an increased alkalinity. The discussed hydrochemical anomaly results most probably from the desorption of fluorine from the calcareous and clayey rocks. The fluorine ion activity is most probably increased due to low activity of calcium ion by the high concentration of Na⁺ and OH⁻ (Fig. 6).

The waters of the Cretaceous aquifer ascend up to the Tertiary and Quaternary aquifers, driven by hydraulic head. The upper limits of the hydrochemical background for individual aquifers in the study area are as follows (Table 1):

- the Quaternary aquifer: 0.6 mg F/dm³,
- the Tertiary aquifer: about 0.5 mg F/dm³,
- the Cretaceous aquifer: about 2 mg F/dm³.

In the histograms of the fluorine concentration in the Cretaceous waters the most numerous interval does not significantly dominate (Fig. 5). Irregular distribution suggests polygenetic character of the population accepted as a background. The differences in fluorine concentration and its frequency distribution were noted between the fissure waters from marls and pore waters of glauconitic sand. The further research will be aimed at providing the detailed explanation of the formation of the peculiar chemical composition of groundwater in the Gdańsk region.