

KREDA JEZIORNA WSKAŹNIKIEM ROZPOCZĘCIA HOLOCENŃSKIEJ WYMIANY WÓD PODZIEMNYCH

551.894:556.314:553.685(438 – 17)

W pracach z zakresu paleohydrodynamiki, paleohydrochemii, w analizie ewolucji zbiorników wód podziemnych oraz w ocenie wieku wód podziemnych, istotne jest określenie czasu, w którym po ostatnim zlodowaceniu rozpoczął się obieg wód. Zagadnienie to jest ważne w rozpatrywaniu odnawialności zasobów regionów hydrogeologicznych.

Istnienie zmarzliny pod łądolodem i na jego przedpolu nie jest obecnie kwestionowane. Spotyka się natomiast różnice zdań w ocenie jej miąższości oraz tempa jej zaniku w holocenie. Z punktu widzenia hydrogeologii, kilkudziesięciometrowa warstwa zmarzliny wyklucza wymianę wód i w zależności od czasu jej występowania „konserwuje” wody podziemne. Procesy wymrażania wpływają na zmianę składu chemicznego wody i jej mineralizację (4, 7). Wytapia-

nie się brył martwego lodu i zmarzliny odbywało się powoli. Od ustąpienia ciągłej pokrywy łądolodu bałtyckiego trwało ono kilka tysięcy lat.

Na podstawie analizy składu chemicznego osadów jeziornych w Polsce Północnej, podjęto próbę określenia czasu rozpoczęcia obiegu wód podziemnych. Materiały wykorzystane w artykule pochodzą z prac: J. Stasiak (17), Starkela (16), K. Kopczyńskiej-Lamparskiej (5), R. Gołębiewskiego (2), Z. Lamparskiego (6), B. Nowaczyka i K. Tobolskiego (8), A. Cieśli i B. Marciniak (1), P. Rzepeckiego (11) oraz publikowanych prac zagranicznych.

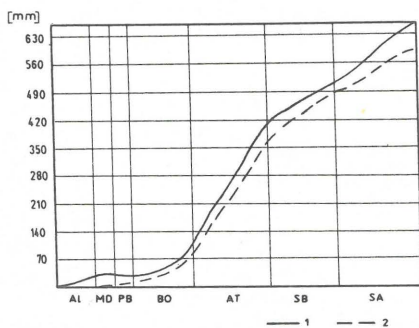
Punktem wyjścia w przyjętych rozważaniach była analiza zachowania się węglowego systemu wód podziemnych w zmieniających się warunkach temperatury, ciśnienia,

odczynu i potencjału rozpuszczalności, od momentu deglacjacji do czasów współczesnych.

HOLOCENSKIE OSADY JEZIORNE NA OBSZARZE PÓŁNOCNEJ POLSKI

W późnym glacie rynny i obniżenia terenu wypełnione były bryłami lodu. Według J. Stasiak (17), najstarsze wytopiska dające początek współczesnym jeziorom pojawiły się w allerødzie. Były one płytkie, miały większy zasięg, natomiast poziom ich wód znajdował się kilka metrów wyżej od obecnego. W ich otoczeniu istniała zmarzlina. Oziębienie klimatu w młodszym drysie powstrzymało wytapianie brył lodowych i zmarzliny. Na terenach sąsiadujących z jeziorami dominowała erozja fizyczna (ryc. 1). Stąd w osadach tego wieku znajdowane są szaroniebieskie iły i mułki składające się głównie z kwarcu, illitu i substancji organicznej (17). Od preboreału rozpoczęło się wytapianie lodów i zmarzliny. Tempo zaniku lodów i czas, od którego rozpoczął się transport rozpuszczonych przez wody podziemne węglanów do jezior stanowiących bazę drenażu, zależały od usytuowania morfologicznego zbiornika i wielkości martwego lodu. Na podstawie literatury dotyczącej ewolucji jezior (2, 6, 17), można przyjąć ostateczny zanik martwego lodu i zmarzliny w okresie borealnym. Wpłynęło to na uruchomienie odpływu podziemnego w skali regionalnej i obniżenie poziomu wód podziemnych, analogicznie do zmiany rzędnej zwierciadła wód w jeziorach, (ryc. 2). W osadach jeziornych preboreału i boreału w większości profilów obserwuje się kredy jeziorne i gytie wapienne o miąższości od kilkudziesięciu centymetrów do kilkunastu (czasem kilkudziesięciu) metrów. W złożu w miejscowości Orle k. Wejherowa miąższość kredy przekracza 30 m (11).

Od okresu borealnego rozpoczyna się w analizowanych osadach systematyczny wzrost zawartości substancji organicznej i stopniowe zmniejszanie się węglanów. Od okresu atlantyckiego, wskutek zwiększenia się opadów atmosferycznych (16) i prawdopodobnie podniesienia się bazy drenażu rzek Przymorza, podniósł się poziom wód podziemnych i powierzchniowych, powodując tym samym powstanie podmokłości i bagien w pradolinach i równinach nadmorskich.



Ryc. 1. Natężenie procesów denudacji dorzecza Raduni, wg R. Gołębskiego (2)

1 – całkowitej, 2 – chemicznej; AL – allerød, MD – młodszy dryas, PB – preboreał, BO – boreał, AT – okres atlantycki, SB – okres subborealny, SA – okres subatlantycki

Fig. 1. The graph of the denudation intensity of the Radunia River water catchment area, after R. Gołębski (2)

1 – total denudation, 2 – chemical denudation; AL – Allerød, MD – Younger Dryas, PB – Preboreal, BO – Boreal, AT – Atlantic, SB – Subboreal, SA – Subatlantic

Analiza profili holocenckich osadów jeziornych na obszarze zlodowacenia bałtyckiego pozwala dostrzec niewielkie różnice w czasie ich osadzania i w ich składzie chemicznym. Jeziora małe, położone na wysoczyznach morenowych, zawierają małej miąższości osady węglanowe lub nie zawierają ich wcale. Ponadto występujące tu gytie i kreda jeziorna są najstarsze (2, 5). Ich sedymentacja przypada już na boreał. Młodsze złoża, bardziej zasobne, występują na obszarach sandrowych i w dolinach dużych rzek, w jeziorach rynnowych. W tych ostatnich można zauważyć identyczne następstwo warstw: w spągu mułki i iły, poziom kredy jeziornej i w stropie osadów – gytie i torfy. Niewielkie zbiorniki wód powierzchniowych stanowią na terenach wysoczyznowych lokalne bazy drenażu lub podścielone glinami praktycznie odizolowane są od dopływu podziemnego i zasilane są przez opady atmosferyczne i spływ powierzchniowy. Stąd transport do nich rozpuszczonych substancji chemicznych przez wody podziemne jest niewielki lub praktycznie nie występuje. W osadach tu składanych dominują piaski, iły, gytie i torfy.

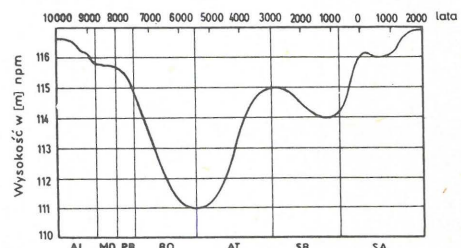
Im bliżej regionalnej bazy drenażu położone było jezioro i im większy był w jego zasilaniu udział wód podziemnych, tym większa była możliwość powstania dużych złóż kredy. Wiąże się to z istnieniem głębokich rynien glacialnych konserwowanych martwym lodem.

Wody podziemne należące do systemu regionalnego obiegu (18) mogły prowadzić do jezior największe ilości rozpuszczonych węglanów pochodzących z ługowania ziarn skał węglanowych rozproszonych w glinach i piaskach zwałowych. Jednocześnie regionalny obieg wód mógł nastąpić dopiero po ostatecznym wytopieniu brył martwego lodu i ustąpieniu zmarzliny, tj. na przełomie okresu preborealnego i borealnego.

WĘGLANOWY SYSTEM WÓD PODZIEMNYCH

Strefę intensywnej wymiany wód na obszarze młodoglacjalnym Polski Północnej można rozpatrywać z punktu widzenia hydrochemii jako węglanowy system wód. Wody podziemne w warstwach fluwioglacjalnych są głównie typu HCO_3-Ca o mineralizacji średnio $250 \div 500 \text{ mg/dm}^3$. Infiltrujące z powierzchni terenu wody zawierają rozpuszczony dwutlenek węgla w równowadze z atmosferycznym CO_2 . Przenikając w głąb warstw rozpuszczają one węglan wapnia, przy czym ustalają się warunki równowagi, odniesione do temperatury 25°C (10), według równań:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14} \quad [1]$$



Ryc. 2. Zmiany poziomu wód w jeziorach mazurskich w holocenie, wg J. Stasiak (17)

Objaśnienia jak do ryc. 1

Fig. 2. Changes of the water level in the Mazurian Lakeland, after J. Stasiak (17)

Explanations as given in Fig. 1

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7} \quad [2]$$

$$\frac{[H^+][HCO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11} \quad [3]$$

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = K_s = 4,82 \cdot 10^{-9} \quad [4]$$

Zmiany stężenia jonów węglanowych i dwutlenku węgla w zależności od odczynu wody podano na ryc. 3. Stężenie jonu wodorowęglanowego w analizowanym typie wód może być utożsamiane z zasadowością i jest kontrolowane przez równowagę z dwutlenkiem węgla. Zawartość CO₂ powyżej tzw. dwutlenku równowagi powoduje rozpuszczenie CaCO₃ według równania:

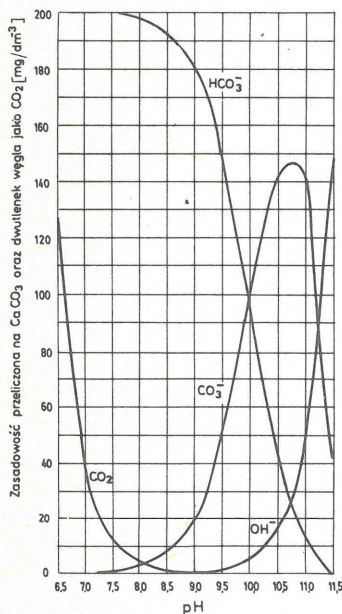


W temperaturze 10°C rozpuszczalność węglanu wapnia wynosi do 1,926 g/dm³ (13). Zgodnie z prawem Henry'ego wzrost ciśnienia w warstwach wodonośnych powoduje wzrost rozpuszczalności dwutlenku węgla. Jednocześnie wpływające na powierzchnię wody podziemne tracą nadmiar dwutlenku węgla. Zmiany stężenia jonów węglanowych oraz odpowiadających im równoważnych ilości rozpuszczonego CO₂ w zależności od odczynu wód podano na ryc. 3. Z punktu widzenia możliwości wytrącania się w zbiorniku wód powierzchniowych (jeziorze) rozpuszczonych w wodzie substancji, istotne jest określenie wskaźnika nasycenia (saturation index) – *I*, obliczonego na podstawie prawa działania mas, (10):

$$I = pH - pH_s \quad [6]$$

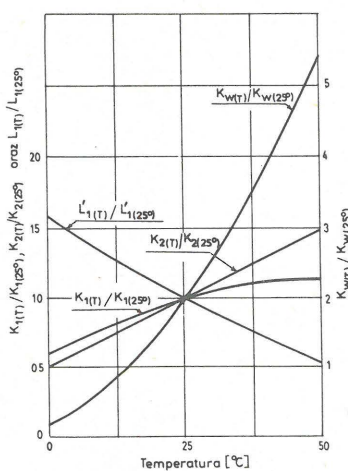
$$pH_s = 6,301 + \log(K_s/K_2) - \log[A] - \log[Ca^{2+}] + S \quad [7]$$

gdzie: pH – odczyn wód stwierdzony w zbiorniku (jeziorze),
pH_s – odczyn wód pozostających w równowadze węglanowej,
K_s, K₂ – stałe równowagi, określone z ryc. 4,



Ryc. 3. Zmiany stężenia jonów węglanowych i dwutlenku węgla w zależności od odczynu wody, wg L.G. Richa (10)

Fig. 3. The diagram concentration of carbonate ions versus pH of water, after L.G. Rich (10)



Ryc. 4. Wielkości stałych równowagi w zależności od temperatury roztworu, wg L.G. Richa (10)

Fig. 4. Relationship between the values of equilibria constants and temperature of solution, from L.G. Rich (10)

[A] – zasadowość węglanowa badanych wód w mval/dm³,

[Ca²⁺] – stężenie jonu wapniowego w mval/dm³,
S – wskaźnik zasolenia zależny od siły jonowej roztworu.

Dodatnie wartości *I* świadczą o roztworze przesyconym i możliwości wytrącania się CaCO₃, natomiast ujemne wskazują na brak nasycenia roztworu względem rozpatrywanej substancji.

Ocenę możliwości osadzania się węglanu wapnia na dnie jezior współczesnych dokonano na podstawie uśrednionych wartości stężenia składników wód czwartorzędowych Pojezierza Kaszubskiego (12): [Ca²⁺] ≈ 3 mval/dm³; [HCO₃⁻] ≈ 6 mval/dm³; siła jonowa roztworu μ = 5 · 10⁻³; temperatura T_{sr} = 10°C = 283°K; stąd: S = 0,2, K_s = 6,27 · 10⁻⁹ i K₂ = 3,28 · 10⁻¹¹, przy czym wartości stałych uwzględniają wielkości siły jonowej (ryc. 4). Na tej podstawie obliczono pH_s = 7,53. Jeżeli zatem w zbiorniku wód powierzchniowych odczyn rozpatrywanych wód jest słabo zasadowy pH = 8, to *I* > 0. Oznacza to możliwość wytrącania się węglanu wapnia na dnie zbiornika. Gdy wody jeziora mają odczyn obojętny, pH = 7, wskaźnik nasycenia analizowanych wód *I* < 0. Świadczy to o braku możliwości wytrącania się CaCO₃.

Sprawdzenie czy woda o stwierdzonych stężeniach [Ca²⁺] i [HCO₃⁻] jest w równowadze z CaCO₃ jest możliwe również na podstawie wyznaczenia wolnej energii Gibbsa – Δ*G*, według równania (14):

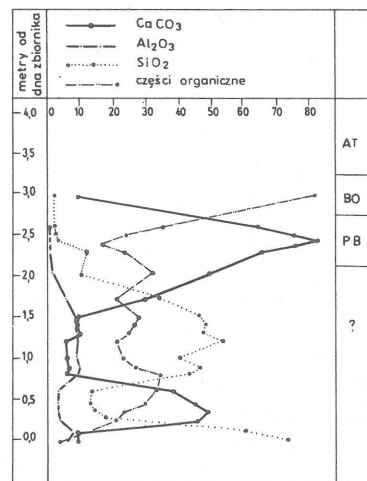
$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln Q \quad [8]$$

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K \quad [9]$$

gdzie: R – stała gazowa,
T – temperatura w °K,
K – stała równowagi,

Q – iloraz równowagi, równy $\frac{[HCO_3^-][Ca^{2+}]}{[H^+]}$,

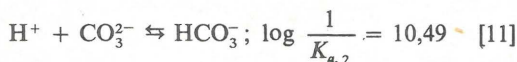
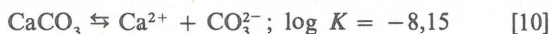
składniki uwzględniają efekt sił jonowych,
Δ*G*⁰ – energia substancji, w rozpatrywanym wypadku przy T = 283°K, Δ*G*⁰ = -3,02 kcal, (14).



Ryc. 5. Zmiany składu chemicznego holocenic osadów jeziornych na przykładzie profilu w Niechorzu (Pomorze Zachodnie), wg A. Cieśla i B. Marciniak (1)

Fig. 5. The vertical changes in the chemical composition of the Holocene lake sediments on the example of Niechorze profile (Western Pomerania), after A. Cieśla and B. Marciniak (1)

Wstawiając do równania uśrednione stężenia jonów $[Ca^{2+}]$ i $[HCO_3^-]$ badanych wód oraz przyjmując podane niżej stałe równowagi reakcji, otrzymujemy dla wód o $pH = 8$:



stad:

$$\Delta G = -3,02 + 1,987 \cdot 10^{-3} \cdot 283 \cdot \ln 12,56 \cdot 10^2 \cong 1 \text{ kcal}$$

Natomiast w tych samych warunkach, analizowane wody o odczynie obojętnym $pH = 7$:

$$\Delta G = -3,02 + 1,987 \cdot 10^{-3} \cdot 283 \cdot \ln 1,256 = -2,89 \text{ kcal}$$

Wartość $\Delta G < 0$ wskazuje na roztwór nienasycony względem $CaCO_3$, podczas gdy dodatnia $\Delta G > 0$ świadczy o przesyconiu roztworu i o możliwości wytrącania się węglanu z roztworu.

Ilościową ocenę nadmiaru dwutlenku węgla, która decyduje o równowadze węglanowej podano na podstawie równania według L.G. Richa (10):

$$[H_2CO_3] \text{ nadm.} = \frac{[A]}{10^3 \cdot K'_1} \left(H^+ - \frac{K'_2[A][Ca^{2+}]}{2 \cdot 10^3 \cdot K'_s} \right) \quad [13]$$

gdzie stałe z indeksem (') uwzględniają siłę jonową składnika w roztworze.

Według przyjętych stężeń $[Ca^{2+}]$ i $[HCO_3^-]$ przy $pH = 8$: $[H_2CO_3]$ nadm. wynosi: $-8,7 \text{ mg/dm}^3 \text{ CO}_2$, co oznacza możliwość wytrącania $CaCO_3$,

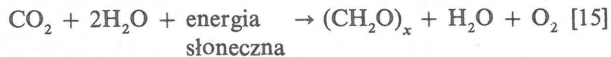
Natomiast przy $pH = 7$:

$[H_2CO_3]$ nadm. odpowiada: $+19,4 \text{ mg/dm}^3 \text{ CO}_2$ i wskazuje na nadmiar CO_2 oraz utrzymywanie się w wodzie kwaśnego węglanu wapnia.

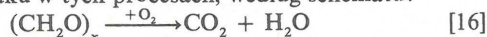
W warunkach naturalnych wody powierzchniowe są lekko zasadowe, z wyjątkiem obszarów bagiennych, gdzie pH obniża się w wyniku procesów rozkładu substancji organicznej. Ucieczka dwutlenku węgla z dopływających do jeziora wód podziemnych przesuwą równowagę reakcji zgodnie z równaniem:



Podobny wpływ na zmiany odczynu w warstwie przypowierzchniowej jeziora (epilimnion) mają organizmy fotosyntetyzujące. Ilość rozpuszczonego CO_2 w wodzie zmniejsza się w reakcji fotosyntezy:



Organizmy fotosyntetyzujące mogą ponadto wychwytywać jony wapnia do budowy swoich szkieletów, wydalnie przyczyniając się do wytrącania z nasyconego roztworu węglanu wapnia. Jeżeli natomiast na dnie jeziora nagromadzona zostanie substancja organiczna, wtedy w głębszej warstwie zbiornika (hipolimnion) zachodzą procesy rozkładu substancji organicznej oraz utleniania wytworzonego amoniaku w tych procesach, według schematu:



W warunkach obniżonego wtedy pH i nadmiaru CO_2 , węglan wapnia przestaje się osadzać na dnie jeziora. Odpowiada to zmianie facji geochemicznej w sedymentach jeziora (ryc. 5). Zmniejszeniu się ilości $CaCO_3$ w osadach odpowiada rosnąca ilość substancji organicznej obserwo-

wana w danym przykładzie na przełomie okresów: preborealnego i borealnego. Dlatego w górnym profilu osadów występują gytie i torfy. Sytuacja ta trwa do czasów współczesnych.

Wielkość wytworzonego złoża kredy jeziornej w wyniku przedstawionego sposobu można ocenić na przykładzie największego w kraju złoża w Wejherowie-Orlu. Według danych z wodowskazów rzeki Redy w miejscowości Zamostne i przed ujściem Bolszewki, dopływ podziemny na tym odcinku wynosi ok. $3000 \text{ m}^3/\text{h}$ tj. $2,6 \cdot 10^7 \text{ m}^3/\text{rok}$. Podobna ilość drenowana była w zagłębieniu wytopiskowym w młodszym holocenie (9). Jeżeli w wyniku utraty dwutlenku węgla równowagi z ilości ok. $20 \div 25 \text{ mg/dm}^3$ do ok. 5 mg/dm^3 musi wytrącić się $CaCO_3$ wskutek zmniejszenia się stężenia jonów HCO_3^- z ilości 270 mg/dm^3 do ok. 170 mg/dm^3 , to z jednego metra sześciennego dopływających tu wód podziemnych pozostanie na dnie zbiornika ok. $0,085 \text{ kg}$ osadu, (15). W skali roku odpowiada to ilości ok. 2200 t węglanu wapnia lub w przeliczeniu na masę złoża, w ciągu 1000 lat powstanie ok. $7 \div 8 \text{ mln t}$ kredy jeziornej i gytii wapiennej.

PODSUMOWANIE

Analiza holocenijskich osadów węglanowych jezior na tle ewolucji hydrogeologicznej obszarów z nimi sąsiadujących wskazuje na dużą rolę wód podziemnych w ich powstaniu. Wielkość złoża zależy od ilości drenowanych przez jezioro wód bogatych w rozpuszczone węglany wapnia. Wymiana wód podziemnych, zwłaszcza w systemie regionalnego obiegu, rozpoczęła się po ustąpieniu zmarzliny i brył martwego lodu. Proces ten zachodził na obszarze ostatniego zlodowacenia głównie na przełomie okresów: preborealnego i borealnego. Wody, które w tym czasie zaczęły uczestniczyć w obiegu podziemnym, były prawdopodobnie bardziej zasobne w wodorowęglany, wskutek procesów wymrażania $CaCO_3$ w plejstocenie (4, 7). Wytrącanie się węglanów w jeziorach wywołane było ulatnianiem się CO_2 , którego rozpuszczalność w wodach podziemnych wynosi kilkadziesiąt mg/dm^3 . Redukcja CO_2 w wodach powierzchniowych mogła zachodzić przy współudziale organizmów fotosyntetyzujących. Wzrost temperatury w okresie atlantyckim oraz nagromadzenie substancji organicznej w zbiornikach wód powierzchniowych oraz rozwój procesów jej rozkładu, w wyniku których dostarczany był dwutlenek węgla i obniżane było pH wody, wpłynęły na zmianę sedymentacji węglanów na gytie, namuły i torfy.

LITERATURA

1. Cieśla A., Marciniak B. – Rozwój późnoglacialnych zbiorników jeziornych z Niechorza (Pomorze Zachodnie) w świetle analizy diatomologicznej. Kwart. Geol. 1982 nr 1.
2. Gołębiowski R. – Kierunki i intensywność denudacji na obszarze zlewni górnej Raduni w późnym wurmie i holocenie. Zesz. Nauk. Uniw. Gd. 1981 nr 4.
3. Jahn A. – Zagadnienia strefy peryglacialnej. PWN 1970.
4. Jerszow E.D. – Kriolitogenez. Niedra 1982.
5. Kopczyńska-Lamparska K. – Radiocarbon datings of the Late Glacial and Holocene deposits of Western Pomerania. Acta Geol. Pol. 1976 no. 3.
6. Lamparski Z. – New radiocarbon datings of the Late Glacial and Holocene organic deposits of the Janoszyce furrow, Dobrzyń Lakeland. Ibidem.

7. Michalski T. — Miąższość strefy wód o małej mineralizacji w Polsce niżowej efektem wpływu zlodowaceń plejstocenijskich. *Mat. Sym. „Mat. bad. wód podziem. ich użyt. i ochr.”* Tuczno. WG Warszawa 1984.
8. Nowaczyk B., Tobolski K. — W sprawie późnoglacialnych osadów wapiennych akumulowanych w środowisku wodnym. *Bad. Fizjogr. nad Pol. Zach.* 1980 t. 23.
9. Petelski K., Sadurski A. — Charakterystyka geologiczna zbiornika wytopiskowego Orle. (w druku). *Folia Quaternaria*.
10. Rich L.G. — *Unit Processes of Sanitary Engineering*. John Wiley & Sons 1963.
11. Rzepecki P. — Jeziorne osady wapienne Polski Północnej między Łyną a Brdą. *Zesz. Nauk. AGH Geol.* (w druku).
12. Sadurski A. — Warunki hydrochemiczne kredowego piętrowania wodonośnego w rejonie Gdańska. *Kwart. Geol.* (w druku).
13. Schoeller H. — *Les Eaux Souterraines*. Masson & C^{ie} Paris. 1962.
14. Snoeyink V.L., Jenkins D. — *Water Chemistry*. John Wiley & Sons 1980.
15. Sokółow I.J. — Tablicy i nomogramy dla rozczynu rezultatów chemicznych analiz pirydnych wód. *Izd. II. Niedra* 1974.
16. Starckel L. — *Paleogeografia holocenu*. PWN 1977.
17. Stasiak J. — *Holocen Polski północno-wschodniej*. PWN 1971.
18. Tóth J. — A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. *Jour. Geophys. Res.* 1963 no. 68.

SUMMARY

The knowledge of time of onset of ground water circulation after the Last Glaciation is highly important for studies on paleohydrodynamics, paleohydrochemistry, and analysis of evolution of groundwater reservoirs. It is also needed in analysis of possibilities of renewal of groundwater resources in individual hydrogeological regions.

The paper presents an attempt to determine the time of beginning of groundwater circulation, made on the basis of analysis of chemical composition of lacustrine sediments from northern Poland. The starting point for this study was the analysis of behaviour of carbonate system of groundwaters under conditions of changing temperature, pressure, reaction of water and potential of solvability from the time of deglaciation up to the present.

РЕЗЮМЕ

В работах в области палеогидродинамики, палеогидрохимии, в анализе эволюции бассейнов подземных вод, а также в оценке возраста подземных вод, существенно определены времени, когда после последнего оледенения началась циркуляция вод. Этот вопрос является важным при рассмотрении восстанавливаемости ресурсов гидрогеологических районов.

Попытка определения времени начала циркуляции подземных вод была проведена на основании анализа химического состава озерных осадков в северной Польше. Исходной точкой принятых рассуждений был анализ поведения карбонатной системы подземных вод в изменяющихся условиях температуры, давления, реакции и потенциала растворимости, с момента отступления ледника до настоящего времени.