

## W SPRAWIE WĘGLANOWEGO SYSTEMU WÓD PODZIEMNYCH I WARUNKÓW POTENCJALNYCH DEPOZYCJI KREDY JEZIORNEJ\*

UKD 556.314:553.685

W „Przeglądzie Geologicznym” (nr 3) z 1987 r. ukazał się artykuł K. Petelskiego i A. Sadurskiego pt. „Kreda jeziorna wskaźnikiem rozpoczęcia holocenijskiej wymiany wód podziemnych” (13). Zagadnienie genezy kredy jeziornej interesuje zarówno geologów, paleomorfologów, hydrochemików, limnologów, jak i przedstawicieli wielu innych nauk przyrodniczych. Dlatego ukazanie się artykułu na ten temat było odpowiedzią na oczekiwania tego środowiska – w szerokim sensie – geologicznego.

Jednym z głównych problemów w tej pracy jest zagadnienie ewolucji cech fizyczno-chemicznych wód współcześnie nasyconych węglanami w podziemnej fazie ich obiegu, a następnie zdrenowanych poprzez dopływy podziemne lub sieć rzeczną do jezior. Badania stacjonarne osadów dennych jezior wskazują, że w części zbiorników istnieją pokaźnych rozmiarów depozycje węglanów wapnia w postaci kredy jeziornej (2, 13, 16, 18). W poszukiwaniu przyczyn tych depozycji wykorzystano w pracy argumentację z zakresu chemii węglanów łącznie z termodynamiką chemiczną.

W odbiorze czytelnika jest to jednak tekst prowokujący do dyskusji. We wspomnianym artykule jest wiele interesujących wywodów i wniosków, jednak akcentowanie ich wydaje się w tym miejscu niepotrzebne. Dlatego w podjętej dyskusji główna uwaga będzie zwrócona na tematy kontrowersyjne, a dla pewnego porządku ujęto je w trzy grupy:

- uwagi na temat nieścisłości merytorycznych lub technicznych,
- dyskutowanie poglądów dotyczących węglanowego systemu wód podziemnych i ewolucji cech fizyczno-chemicznych tych wód drenowanych (dopływających) do zbiorników jeziornych,
- potencjalne warunki depozycji węglanów i powstania złóż kredy jeziornej.

### WSTĘPNE UWAGI

Nieścisłości i skróty myślowe w omawianej pracy utrudniają w kilku przypadkach śledzenie toku rozumowania. Odnoszą się one do następujących zagadnień.

1. Niezrozumiałe jest operowanie w obliczeniach śre-

dnimi wartościami stężenia wapnia i wodorowęglanów w wodach podziemnych przy dwukrotnym zróżnicowaniu ich mineralizacji. W tekście podano średnie wartości mineralizacji:  $250 \div 500 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  (13).

2. Poprawny zapis równania drugiego stopnia dysocjacji kwasu węglowego jest następujący:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2 \quad [1]$$

3. Z treści artykułu wynika, że średnia zawartość jonów wapnia wynosi ok.  $3 \text{ mval} \cdot \text{dm}^{-3}$  (ok. 61 mg), natomiast wodorowęglany występują w ilości dwukrotnie wyższej, ok.  $6 \text{ mval} \cdot \text{dm}^{-3}$ . W odczuciu czytelnika jest tu jakaś poważna luka informacyjna, gdyż w innym miejscu Autorzy podają, że „Wody podziemne w warstwach fluwioglacjalnych są głównie typu  $\text{HCO}_3 - \text{Ca}$ ...” (13, s. 144). Z myślą o takich wodach są wykonywane obliczenia określające stany równowag węglanowych. Tymczasem, 50% jonów  $\text{HCO}_3^-$  równoważą inne (?) kationy, poza wapniem. Wiadomo, że np. produkty dysocjacji  $\text{MgCO}_3$  i  $\text{CaCO}_3$  zmieniają znacząco warunki równowagi węglanowej w roztworze wodnym (14).

4. Pisząc o wodach grawitacyjnie przenikających z powierzchni terenu do podłoża, koniecznie należy zaakcentować wielokrotne – w stosunku do  $p\text{CO}_2$  atm. – wzbogacanie tych wód w bezwodnik kwasu węglowego w czasie infiltracji przez warstwę gleby, zgodnie ze wspomnianym w artykule prawem Henry’ego. Zagadnienie to jest przekonywająco zreferowane m.in. przez P. Deinesa, D. Langmuira i R.S. Harmona (5), a w polskiej literaturze wyczerpująco dokładną syntezę na ten temat przedstawił M. Pulina (19).

5. Przyjęta przez Autorów temperatura  $10^\circ\text{C}$  jest dla rozważań wartością racjonalną, ale w pewnym stopniu teoretyczną. Przedział zmienności temperatur wód w jeziorach Polski wynosi od ok.  $0^\circ$  do  $25^\circ\text{C}$ . Konsekwencją przyjęcia temperatury wzorcowej  $10^\circ\text{C}$  powinna być zmieniona wartość stałej iloczynu jonowego wody ( $K_w$ ), gdyż nieuwzględnienie efektu temperaturowego zaniża rzeczywistą wartość pH o ponad 0,25 jednostki. Wynika to z wartości stałej iloczynu jonowego wody  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$  w różnych temperaturach. Według B.E. Conwaya (4) ujemne logarytmy tych wartości wynoszą:

\* Artykuł wpłynął do redakcji 1988.05.27.

0°C	$pK_w = 14,9435$
5°C	$pK_w = 14,7338$
10°C	$pK_w = 14,5346$
15°C	$pK_w = 14,3463$
20°C	$pK_w = 14,1669$
25°C	$pK_w = 13,9965$

6. Wzór:



jeżeli nawet ma obrazować przebieg procesu w skróconym zapisie, nie może być nazwany równaniem ( $L \neq P$ ). Gdy w równaniu tego typu substrat jest założeniem, to produktami są  $Ca^{2+} + 2HCO_3^-$ , wymienione zaś w wyrażeniu produkty pochodzą z dysocjacji  $H_2CO_3$ , a nie kwaśnego węglanu wapnia.

7. Wartość siły jonowej  $\mu$  roztworu nie została określona zadowalająco poprawnie. Udział 3 mval  $Ca^{2+} \cdot dm^{-3}$  (0,0015 mola) i 6 mval  $HCO_3^- \cdot dm^{-3}$  do siły jonowej wynosi nie  $5 \times 10^{-3}$ , ale  $6 \times 10^{-3}$ . Wartości siły jonowej roztworu można poprawnie określić — przy znanym składzie jonowym — z nomogramu J.D. Hema (7) lub za pomocą równania Lewisa i Randalla:

$$\mu = 0,5 \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad [3]$$

w którym:  $c_i$  oraz  $z_i$  oznaczają stężenie i wartościowość  $i$  jonu ( $i$ ). Nieścisłość w obliczeniach wartości  $\mu$  nie ogranicza się wyłącznie do podanych wyżej różnic. Wody naturalne nie są pojedynczymi elektrolitami, ale mieszaniną (roztworem) elektrolitów. Dlatego należy poznać (co najmniej) brakujące ok. 3 mval  $\cdot dm^{-3}$  kationów ( $i$ ), które zrównoważą pozostałe ok. 3 mval  $HCO_3^- \cdot dm^{-3}$  i wtedy obliczyć siłę jonową ( $\mu$ ) „średniej” wody czwartorzędowego piętra wodonośnego Pojezierza Kaszubskiego, której wartość powinna wynosić ok.  $9 \times 10^{-3}$  ( $mol \cdot dm^{-3}$ ).

8. H. Schoeller (21) podaje istotnie rozpuszczalność równą  $1,926 g \cdot kg_{H_2O}^{-1}$  (nie:  $g \cdot dm^{-3}$ ) w temperaturze 10°C, z tym tylko, że wartość ta nie dotyczy węglanu wapnia ( $CaCO_3$ ) — jak podano w artykule — lecz siarczanu wapnia ( $CaSO_4$ ). Na kolejnej stronie (s. 265) autor ten podaje również rozpuszczalność różnych form  $CaCO_3$  w wodzie chemicznie czystszej (w  $t = 25^\circ C$ ), ale stałe te są o wiele niższe i wynoszą:

$$\text{dla kalcytu} - 1,433 \times 10^{-2} g \cdot kg_{H_2O}^{-1},$$

$$\text{dla aragonitu} - 1,528 \times 10^{-2} g \cdot kg_{H_2O}^{-1},$$

$$\text{a dla amorficznej odmiany } CaCO_3 - 1,445 \times 10^{-2} g \cdot kg_{H_2O}^{-1}.$$

Oczywisty jest fakt znacznego wzrostu rozpuszczalności  $CaCO_3$  w wodzie przy udziale  $CO_2$  (vide: 21 s. 283), ale w warunkach naturalnych nigdy takich wartości nie osiąga w strefie hipergenicznej. Pogląd taki znajduje swój wyraz na wykresach krzywych rozpuszczalności kalcytu i dolomitu w zależności od pH i  $pCO_2$  (12, s. 96 i 97). Przy takiej okazji należy przypomnieć, że minerały, w skład których wchodzi wapń, mają bardzo zróżnicowaną rozpuszczalność w wodzie. Przykładowo, rozpuszczalność antarktycytu ( $CaCl_2 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2Cl^- + 6H_2O$ ) w  $t = 25^\circ C$  wynosi aż  $7,46 mol \cdot kg^{-1}$  (W.F. Linke, *vide* 22).

## WĘGLANOWY SYSTEM WÓD PODZIEMNYCH

Zagadnienie równowag chemicznych w wodach drenujących zbiorniki węglanowe jest problemem złożonym. Wynika to m.in. z trudności określenia przewagi układu, w jakim wody nasycają się węglanami. P. Deines, D. Langmuir i R.S. Harmon (5) wyodrębniają dwa główne

systemy. System otwarty (open system), w którym rozpuszczanie skał węglanowych odbywa się w obecności fazy gazowej o stałym  $pCO_2$ , zbiornik w założeniu jest duży i jednorodny, rozpuszczanie substratów powoduje ciągłą zmianę składu chemicznego wody, co wyraża się we wzroście pH podczas tego procesu. Względne proporcje  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$  i  $CO_3^{2-}$  zmieniają się w zależności od pH (poprawnie: pH jest wskaźnikiem względnych proporcji tych składników zawartych w wodzie). Dla układu zamkniętego (closed system) przyjmuje się, że pH inicjalne wody jest wskaźnikiem poziomu zrównoważenia zawartości bezwodnika kwasu węglowego z rezerwuarem o ciśnieniu  $pCO_2$ , lecz woda jest odizolowana od tego rezerwuaru zanim rozpoczęło się rozpuszczanie węglanów. Jednocześnie w systemie tym zakłada się, że rozpuszczalność kalcytu jest „wywołana” tylko zmianami pH.

W odniesieniu do omawianych w artykule wód podziemnych czwartorzędowego piętra wodonośnego Pojezierza Kaszubskiego, wskazanie przewagi układu, w którym wody nasyciły się węglanami, jest szczególnie utrudnione. Aby nie komplikować i tak już złożonego zagadnienia, należy pominąć wpływ wapnowania zakwaszonych gleb północnej Polski na poziom zdysocjowania węglanów we współczesnych wodach strefy hipergenicznej, które są podstawą do rozważań warunków w układzie:  $H_2O - CO_2 - CaCO_3$ .

Przyjęta przez Autorów koncepcja (Rich; *vide* 13), aby wskaźnik nasycenia wód kalcytem określić z wyrażenia:

$$I = pH - pH_s \quad [4]$$

w którym: pH jest odczytem wód stwierdzonym w zbiorniku jeziornym,  $pH_s$  zaś — odczytem wód pozostającym w równowadze węglanowej, jest wysoce dyskusyjna. Wzór ten może być — z zastrzeżeniem — stosowany w odniesieniu do wód jezior w pionierskim stadium sukcesji. W miarę rozwoju ekosystemu jeziornego, odczyn wód w zbiorniku ulega poważnym zmianom w wyniku procesów fotosyntezy, oddychania, utleniania związków organicznych, obecności fulwokwasów itp. oraz wzrastającej antropopresji. Niektóre z wymienionych zagadnień są dyskutowane w końcowej części pracy, chociaż w nieco innym kontekście.

W celu określenia wskaźnika nasycenia wody kalcytem —  $SI_c$  (saturation index calcite), D. Langmuir (11) zaproponował formułę:

$$SI_c = \log \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_s} \quad [5]$$

w której wydaje się rozsądne przyjęcie wartości stałej iloczynu rozpuszczalności kalcytu  $K_s$  jako średniej z wyników H. Roquesa (20), R.L. Jacobsona-Langmuira (8) i R.G. Picknetta (15). Dla temperatury 10°C  $K_s = 3,9355 \times 10^{-9}$  ( $mol \cdot dm^{-3}$ ). Propozycja rozważenia takiego sposobu określenia wskaźnika nasycenia wód kalcytem (wzór 5) wynika z potrzeby uwzględnienia stężenia (aktywności) tych jonów, które o tym nasyceniu decydują. Zdaniem D. Langmuira (11), wody naturalne mające wskaźniki  $SI_c$  w granicach  $0,0 \pm 0,1$  są zauważalnie nasycone kalcytem.

Najpoprawniejsze określenie wskaźnika  $SI_c$  nie wyjaśnia jednak zjawiska depozycji  $CaCO_3$  przy słabo zasadowym odczynie wody (np.  $pH \approx 8,0$ ). Wynika to z faktu, że wody węglanowe mogą istnieć, a w przyrodzie dosyć często występują, jako roztwory przesycone (1,16).

Przykładem są m.in. wody rzeki Sanny na Roztoczu Zachodnim (tab. I), zasilanej — przy odpływie podziemnym — wyłącznie punktowo, przez źródła drenujące

WYBRANE PARAMETRY FIZYCZNO-CHEMICZNE WÓD TYPU  $\text{HCO}_3^-$ -Ca  
POCHODZĄCYCH ZE ŹRÓDEŁ DRENUJĄCYCH KREDOWE (Cr) I TRZECIORZĘDOWE (Tr) PIĘTRA WODONOŚNE  
ORAZ Z RZEKI SANNY, ZASILANEJ PRZEZ TE ŹRÓDŁA (ROZTOCZE ZACHODNIE)

Nr obiektu*	Stężenie $\text{mval} \cdot \text{dm}^{-3}$		Współczynnik Mg/Ca	Przewodność właściwa w $10^\circ\text{C}$ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Siła jonowa $\mu \cdot \text{dm}^{-3}$	Współczynnik aktywności		pH		$SI_c$
	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{HCO}_3^-$				$\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$	$\gamma_{\text{HCO}_3^-}$	Pomiar	Obliczone (6)	
1 (Cr)	4,59	5,50	0,207	377	$8,635 \times 10^{-3}$	0,698	0,911	7,16	7,11	+0,045
2 (Cr)	4,50	5,39	0,205	372	$8,450 \times 10^{-3}$	0,700	0,912	7,19	7,19	+0,109
3 (Cr)	4,72	5,48	0,165	380	$8,650 \times 10^{-3}$	0,698	0,911	7,14	7,16	+0,106
4 (Tr)	4,00	4,47	0,145	318	$7,200 \times 10^{-3}$	0,717	0,917	7,26	7,31	+0,101
5 (Tr)	4,18	4,34	0,111	327	$6,810 \times 10^{-3}$	0,723	0,919	7,25	7,31	+0,048
6	4,44	5,08	0,160	351	$8,210 \times 10^{-3}$	0,703	0,913	7,97	7,22	+0,859

\* 1-3 – źródła kredowe górnej Sanny w Wierzchowiskach na Roztoczu Zachodnim, 4-5 – źródła w Wolicy, drenujące miocenne piętro wodonośne, 6 – rzeka Sanna w profilu Kol. Wolica (powyżej Modliborzyc).

zbiorniki węglanowe kredy (kampanu) i trzeciorzędu (miocenu). Wskaźniki nasycenia kalcytem ( $SI_c$ ) wód tych źródeł wynoszą od +0,045 do +0,109. Przy podziemnym zasilaniu rzeki, kolejne źródła (od 1 do 5 w tab. I) dają odpowiednio 9, 14, 43, 26 i 8% wody w tej rzece. Średnia ważona wartość pH w wodach Sanny powinna wynosić 7,19 jedn., obliczona według wzoru J.D. Hema (6) na podstawie empirycznie uzyskanych parametrów (tab. I)  $\text{pH} = 7,22$ , natomiast średnia wartość z pomiarów pH-metrycznych wynosi 7,97 jedn. pH. Zarówno odczyn, jak i obliczony  $SI_c$ , wynoszący dla Sanny +0,859, wskazują na przesylenie wody kalcytem. Jednak nie obserwuje się jakichkolwiek śladów depozycji  $\text{CaCO}_3$  na roślinach i przedmiotach podwodnych w tej rzece. Łatwo też można stwierdzić, że wartości przewodności właściwej i zawartości jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$  w wodach rzecznych przy odpływie podziemnym są zbliżone lub identyfikują się z wartościami średnich ważonych tych oznaczeń w źródłach.

Przesycone węglanami są również jeziora Pojezierza Łęczyńsko-Włodawskiego, które są obficie zasilane wodami z Wieprza poprzez Kanał Wieprz-Krzna (10), jednak depozycji węglanów w postaci kredy jeziornej lub innych wytrąceń  $\text{CaCO}_3$  nie zaobserwowano w tych zbiornikach.

Zwracając uwagę na brak widocznych depozycji węglanu wapnia w wodach oraz zmian w ich składzie chemicznym w rzece Sannie, w jeziorach – zbiornikach retencyjnych Pojezierza Łęczyńsko-Włodawskiego, jak również włączając się do dyskusji na temat możliwości wytrąceń w wodach jezior Pojezierza Kaszubskiego, autor niniejszego tekstu nie kwestionuje depozycji  $\text{CaCO}_3$  w ogóle, a wątpliwości dotyczą przede wszystkim zagadnień ilościowych, trudno dostrzegalnych (lub nieuchwytnych) stosowanymi metodami badawczymi. Wydaje się, na podstawie badań laboratoryjnych i obserwacji terenowych, że na ogół w wodach naturalnych (rzecznych i jeziornych) zjawisko depozycji  $\text{CaCO}_3$  łatwiej określić potencjalnie (wylizyć), niż stwierdzić empirycznie.

Jako kolejny przykład wątpliwych wytrąceń węglanu wapnia mogą służyć wody Wieprza, które opuszczają Wyżynę Lubelską po przepłynięciu ponad 160 km (przełom łęczyński). W ciągu całego roku – przy odpływie podziemnym – zawierają one ok. 5  $\text{mval} \text{Ca}^{2+} \cdot \text{dm}^{-3}$  i ponad 5  $\text{mval} \text{HCO}_3^- \cdot \text{dm}^{-3}$ , przy średniej wartości odczynu  $\text{pH} \approx 8,0$ . Określona dla tych wód zmiana potencjału termodynamicznego  $\Delta G$  uzyskuje wartości dodatnie, świadczące o możliwości potencjalnych wytrąceń  $\text{CaCO}_3$ .

Argument dodatnich wartości  $\Delta G$ , jako wskaźnik depozycji  $\text{CaCO}_3$  przytaczany jest również w artykule, który dał asumpt do dyskusji. Problem jednak jest w tym, że w pierwszym przypadku porównanie składu chemicznego wód górnego Wieprza i opuszczających Wyżynę Lubelską nie daje racjonalnych podstaw do uznania wytrąceń węglanu wapnia i zauważalnej zmiany składu chemicznego badanych wielokrotnie wód. W drugim zaś przypadku rozważania mają charakter teoretyczny, w których dopuszcza się możliwość depozycji  $\text{CaCO}_3$  w jeziorach i rzekach Pojezierza Kaszubskiego.

Znaczenia wyliczonej wartości termodynamicznej  $\Delta G$  nie można kwestionować w odniesieniu do pojedynczego elektrolitu, który jest efektem dysocjacji węglanu wapnia w układzie „idealnym” –  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{CaCO}_3$ . Wody naturalne są – co należy jeszcze raz podkreślić – mieszaniną elektrolitów i mogą w przyrodzie występować jako roztwory przesycone. Ewentualny argument, że posługiwanie się stałymi aktywnościowymi (np.  $K'_1$ ,  $K'_2$ ,  $K'_3$ ) zwalnia od uwzględnienia składu badanego roztworu – zdaniem dyskutanta – jest uproszczeniem sprawy. Ponadto współczesna hydrochemia wód węglanowych wyróżnia w systemie  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{CaCO}_3$  9 espcjów:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2^0$  (lub  $\text{pCO}_2$ ),  $\text{CaCO}_3^0$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$  oraz  $\text{H}^+$ , które są zdefiniowane ośmioma równaniami (9, 12, 15). Pięć z nich określa wartości stałych  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$  oraz  $K_5$ . Dla temperatury  $10^\circ\text{C}$  i przy sile jonowej  $\mu = 0,0$  wartości tych stałych wynoszą:

$$\begin{aligned} \log K_1 &= -6,491 \\ \log K_2 &= -10,490 \\ \log K_3 &= -0,8861 \\ \log K_4 &= -3,9586 \\ \log K_5 &= -8,4050 \end{aligned}$$

Z iloczynu rozpuszczalności  $\text{CaCO}_3$  ( $K_s$ ) określono rozpuszczalność węglanu wapnia, która odpowiada wartości 6,27  $\text{mg} \text{CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ . Wartość ta jest wyraźnie zaniżona w porównaniu z podanymi przez H. Schoellera (21), M. Pulinę (19), czy T. Muxarta, P. Birota (12) i nie może być wynikiem różnic temperatur ( $10 - 25^\circ\text{C}$ ). Wiadomo jednak, że w wyniku rozpuszczania kalcytu w wodzie wartość  $[\text{Ca}]_{\text{total}}$  jest większa od  $[\text{Ca}^{2+}]$ . Zatem, z przekształcenia równań  $K_3$  i  $K_4$  (15) oraz  $K_s$ , określono dwie pozostałe składowe, kształtujące poziom  $[\text{Ca}]_{\text{total}}$ , czyli  $\text{CaCO}_3^0$  oraz  $\text{CaHCO}_3^+$ . Wynoszą one odpowiednio: 3,58  $\text{mg}$  i 5,67  $\text{mg}$ . Łączna wartość rozpuszczonego  $\text{CaCO}_3$  wynosi więc w  $t = 10^\circ\text{C}$  ok.  $1,547 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , czyli ok. 15,5  $\text{mg} \text{CaCO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$ .

KONCENTRACJA  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$  I  $\text{CaCO}_3^0$  W WODZIE W WYNIKU ROZPUSZCZANIA WĘGLANU WAPNIA W ZALEŻNOŚCI OD TEMPERATURY (WG R.G. PICKNETTA, 15)

t°C	[Ca] <sub>total</sub>	[Ca <sup>2+</sup> ]	[CaHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup> ]		[CaCO <sub>3</sub> <sup>0</sup> ]	
	mmol × dm <sup>-3</sup>		mmol · dm <sup>-3</sup>	% [Ca] <sub>total</sub>	mmol · dm <sup>-3</sup>	% [Ca] <sub>total</sub>
10	1	0,949	0,011	1,1	0,040	4,0
10	3	2,870	0,090	3,0	0,040	1,3
25	1	0,954	0,037	3,7	0,009	0,9
25	3	2,720	0,270	9,0	0,009	0,3

R.G. Picknett (15) w wyniku swoich rozważań określił koncentrację  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$  i  $\text{CaCO}_3^0$  m.in. dla stężeń 1 i 3 mmoli  $\text{Ca}_{\text{total}}$  w temp. 10 i 25°C. Ze względu na fakt, że są to najczęściej występujące wartości Ca w wodach naturalnych obszarów węglanowych, przedstawiono je w tab. II. Prezentowane informacje mogą mieć znaczenie teoretyczne i praktyczne również w rozważaniach na temat potencjalnych i rzeczywistych warunków depozycji  $\text{CaCO}_3$  z wód powierzchniowych nasyconych węglanami, w tym również wód jeziornych.

### WARUNKI DEPOZYCJI WĘGLANÓW I POWSTANIE ZŁOŻ KREDY JEZIORNEJ

Z dotychczasowych wypowiedzi może pozornie wynikać, że biorący udział w dyskusji nad zagadnieniem depozycji  $\text{CaCO}_3$  z wód przesyconych węglanami wyklucza możliwość zaistnienia takiego zjawiska. W rzeczywistości tak nie jest, gdyż przeczyłoby to faktom stwierdzanym nie tylko w jaskiniach, ale również w niektórych jeziorach, a nawet źródłach. Przyczyny tych depozycji są złożone, dlatego szukanie wyjaśnienia wyłącznie w zmianach warunków równowag węglanowych jest dyskusyjne. Wniosek taki – być może – znajduje uzasadnienie w poniższym przykładzie.

Bystrzycę Lubelską, w górnym jej biegu zasilają 4 zespoły źródeł: jeden zespół w Sulowie, dwa w Zakrzówku Wsi i czwarty w Zakrzówku Osadzie (źródła obudowane). Podstawowe cechy fizyczno-chemiczne wód tych wypływów zestawiono w tab. III. Siły jonowe tych wód wynoszą od  $9,025 \times 10^{-3}$  w źródle nr 1, do  $7,396 \times 10^{-3}$  mol · dm<sup>-3</sup> w źródle nr 4, a współczynniki aktywności mają odpowiednio wartości:  $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$  od 0,693 do 0,714 i  $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$  w przedziale 0,909–0,916. Wśród czterech zespołów wypływów, źródło w Zakrzówku Osadzie (nr 4) cechuje najniższy wskaźnik nasycenia kalcjtem ( $SI_c$ ), wynoszący +0,032. Ponadto wody tego źródła zawierają mniej wodorowęglanów i wapnia, w porównaniu z wodami pozostałych źródeł. Przy tym poziomie  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$ , również odczyn pH = 7,28 wskazuje na stan równowagi węglanowej.

Staranny przegląd wszystkich czterech wypływów pozwolił ustalić, że w pierwszych trzech źródłach nie ma najmniejszych śladów depozycji  $\text{CaCO}_3$ , natomiast na obudowie źródła w Zakrzówku Osadzie są wyraźne wytrącenia amorficznej odmiany węglanu wapnia (warstewka do 20 mm).

Informację tę podaje się jednak jako tymczasową, gdyż nie można z całą pewnością wykluczyć pewnych wpływów natury antropogenicznej na powstanie tych depozycji. Przypuszczać należy, że problem ten byłby rozwiązany przez przebadanie i porównanie wartości delty węglowej <sup>13</sup>C w osadzie wytrąconego  $\text{CaCO}_3$  i w związkach węgla w wodzie tego źródła.

Zdaniem K. Petelskiego i A. Sadurskiego (13), zmiany poziomu równowag węglanowych w dwu kolejnych fa-

zach przyrodniczego obiegu wody – podziemnej i powierzchniowej – oraz wyliczone teoretycznie ilości współczesnych depozycji  $\text{CaCO}_3$  wyjaśniają genezę osadów kredy jeziornej. Argumentacja ta dotyczy zarówno okresu współczesnego, jak również, starszego holocenu. Przebieg zjawisk w ubiegłych okresach geologicznych może być rekonstruowany m.in. przez analizę zjawisk współcześnie zachodzących. W artykule nie ma jednak analizy parametrów uzyskanych empirycznie, które dokumentowałyby konsekwencje wynikające z przesylenia wód w zbiornikach współczesnych jezior lub rzek Pojezierza Kaszubskiego. Wymiernym dowodem depozycji  $\text{CaCO}_3$  byłyby zmiany stężeń jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{HCO}_3^-$ . Problemu tego nie wyjaśniają jednak rozważania teoretyczne, mające swój wyraz m.in. w obliczeniach potencjalnych depozycji węglanu wapnia w rzece Redzie, wynoszących w granicach 85 mg z każdego dm<sup>3</sup> wody (ok. 0,085 kg · m<sup>-3</sup>).

Zagadnienie tworzenia się kredy jeziornej, której złoża odpowiadają głównie okresowi pre- i borealnemu w starszym holocenie (2, 16, 18) należy wiązać co najmniej z czterema zjawiskami.

1. Pierwszym jest wytrącenie  $\text{CaCO}_3$  w wyniku zmian w układzie węglanowym (degazacja  $\text{CO}_2$ ). Z przeprowadzonej dyskusji wynika jednak, że znaczenie tych depozycji w ogólnym bilansie wytrąceń  $\text{CaCO}_3$  jest podrzędne, z powodu możliwości istnienia trwałych roztworów przesyconych.

2. Przy wysokim natężeniu fotosyntezy, nadmierne pobieranie dwutlenku węgla powoduje alkalizację środowiska wodnego, tworzenie się przesyconego roztworu węglanu wapnia, co w konsekwencji prowadzi do wytrącenia i depozycji  $\text{CaCO}_3$ . Zwraca jednak uwagę fakt znikomej zawartości substancji organicznej w kredzie jeziornej, np. w Borach Tucholskich (W. Słowański; *vide* 18).

3. Pewne ilości osadów węglanu wapnia mogły powstawać w nasyconych roztworach wód jeziornych w wyniku cyklicznego ich zamarzania. W warunkach klimatu borealnego było możliwe tworzenie się lodu o znacznie większych miąższościach niż obecnie. Lód ma strukturę tetraedryczną i – jak każdy inny minerał – cechuje się ściśle określonym składem chemicznym. W sieci krystalicznej lodu cząsteczki wody łączą się między sobą mostkami wodorowymi, w wyniku czego każdy atom tlenu w lodzie jest otoczony czterema atomami wodoru. Struktura taka gwarantuje zamarzanie wody (niemal) chemicznie czystej. Nasycony węglanami roztwór poniżej tafla lodu nie jest w stanie „przyjąć” dodatkowych ilości  $\text{CaCO}_3$  wydzielonych z zamarzniętej części wody, w wyniku czego opada on na dno zbiornika.

4. W przekonaniu autora, znaczne ilości węglanu wapnia mogły wytrącić się w zbiornikach niektórych jezior – zwłaszcza w starszym holocenie – w wyniku istnienia w roztworze wodnym elektrolitów o wspólnym

WAŻNIEJSZE CECHY JAKOŚCIOWE WÓD ŹRÓDEŁ KREDOWYCH  
GÓRNEGO ODCINKA BYSTRZYCY LUBELSKIEJ W ROKU 1987

Nr źródła*	Przedziały wydajności $\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	Twardość niewęglan. $\text{mval} \cdot \text{dm}^{-3}$	Przewodność właściwa w $10^\circ\text{C}$ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	pH (pomiar)	$SI_c$
		$\text{mval} \cdot \text{dm}^{-3}$						
1	35–40	5,34	4,79	0,94	0,39	397	7,12	+0,059
2	80–100	4,90	4,35	0,65	0,10	363	7,25	+0,115
3	0,0–20	4,60	4,32	0,57	0,29	344	7,27	+0,105
4	20–35	4,15	3,95	0,47	0,27	311	7,28	+0,032

\* 1 – źródło Bystrzycy Lubelskiej w Sulowie, 2 – źródło w Zakrzówku Wsi (z dwoma przepustami betonowymi), 3 – źródło w Zakrzówku Wsi (jeden przepust), 4 – źródło obudowane w Zakrzówku Osadzie.

Tabela IV

PRZYKŁADOWE ZMIANY STĘŻENIA WAPNIA I MAGNEZU W WODACH DWUWĘGLANOWO-WAPNIOWYCH  
WYWOŁANE DODANIEM WĘGLANU SODU. WYNIKI EKSPERYMENTU

Nr próbki	Stężenie $\text{Na}_2\text{CO}_3$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Zasadowość ogólna	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	Przewodność właściwa w $10^\circ\text{C}$ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Wytrącenia (osad)
		$\text{mval} \cdot \text{dm}^{-3}$				
1	0,0	5,50	5,06	1,10	457	niewidoczne
2	0,001	7,50	4,90	1,10		niewidoczne
3	0,005	13,00	3,22	0,98		słabo widoczne
4	0,0	3,60	3,64	0,48	293	niewidoczne
5	0,001	3,90	2,37	0,29		widoczne
6	0,005	10,20	0,24	0,29	258	wyraźnie widoczne
7	0,0	2,95	2,64	0,64		niewidoczne
8	0,001	5,20	2,55	0,60		niewidoczne
9	0,005	12,00	0,50	0,32		widoczne

\* 1–3 – woda wodociągowa (kranowa) z Lublina, 4–6 – ze źródła w Janowie Lub. – miocenijskie piętro wodonośne, 7–9 – z Jeziora Czarnego Sosnowickiego (Pojezierze Łęczyńsko-Włodawskie) z głęb. 3 m.

jonie; w tym przypadku  $\text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{2-}$  oraz  $\text{Na}^+ - \text{CO}_3^{2-}$ . Podwyższone zawartości węglanu wapnia w wodach starszego holocenu były związane z procesami nasilonego odwapnienia osadów lodowcowych. Z tymi też procesami należy wiązać obecność węglanu sodu w wodach. Zdaniem A. Polańskiego i K. Smulikowskiego (17), w procesie wietrzenia sól najłatwiej ze wszystkich potasowców przechodzi do roztworu wodnego w postaci krzemianu sodu, a następnie przy udziale  $\text{CO}_2$  w węglan sodu według równania:



Węglan sodu następnie dysocjuje na  $2\text{Na}^+$  oraz  $\text{CO}_3^{2-}$ . W teoretycznym składzie skalenia sodowo-potasowych, takich jak albit, oligoklaz zawartość  $\text{Na}_2\text{O}$  wynosi odpowiednio 11,82 i 10,58% wagowych (3). Poza skaleniami, sól zawierają również glinokrzemiany przestrzenne. Zatem nie ulega wątpliwości, że w utworach plejstocenijskich zasobnych w te minerały, sól występował w ilościach znaczących.

Względna łatwość przechodzenia węglanu sodu do hydrosfery w postaci  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  implikuje obecność w wodzie produktów dysocjacji tego węglanu nawet w znacznych ilościach, zwłaszcza w początkowych okresach odwapniania utworów glacialnych. Sprzyjającą okolicznością jest wysoki poziom rozpuszczalności węglanu sodu, wynoszący w temperaturze  $10^\circ\text{C}$  ponad 1 mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$  ( $107 \text{ g} \cdot \text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ ; 21).

Konsekwencje wynikające z mieszania się wód nasyconych węglanem wapnia z innymi wodami, zawierającymi podwyższone ilości jonów  $\text{Na}^+$  i  $\text{CO}_3^{2-}$ , ilustruje poniższy przykład. Dla uproszczenia rozumowania przyjmuje się, że siła jonowa mieszających się elektrolitów ma wartość 0,0.

W teoretycznym eksperymencie zakłada się, że do wody, w której  $SI_c \approx 0,0$ , dopływa w równej objętości inna woda o stężeniu  $2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ , wynoszącym  $0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Po wymieszaniu się tych wód stężenie jonu  $\text{CO}_3^{2-}$  jest praktycznie równe  $5,63 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (1/2 sumy zawartości tego jonu w obydwu elektrolitach).

Stwierdzono wyżej, że w temperaturze  $10^\circ\text{C}$

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K_s = 3,9355 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [7].$$

Jednocześnie, w wodzie o innej – nowej jakości

$$\text{Ca}^{2+} = \frac{3,9355 \times 10^{-9}}{5,6300 \times 10^{-4}} = 6,994 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [8].$$

Zwraca uwagę fakt, że w roztworze tym stężenie jonu  $\text{Ca}^{2+}$ , a tym samym i stężenie węglanu wapnia uległo prawie dziewięciokrotnemu obniżeniu ( $6,273 \times 10^{-5}$ ;  $6,994 \times 10^{-6} = 8,97$ ). Następnym tych zmian muszą być depozycje  $\text{CaCO}_3$  w zbiorniku, w którym kontaktują się wody o wspólnym jonie.

Należy jednak pamiętać o tym, że rozważania teoretyczne nie zawsze można w pełni ekstrapolować na zjawiska zachodzące w środowisku naturalnym, a zwłaszcza dotyczy to obliczeń ilościowych. Inercja środowiska przyrodniczego jest zjawiskiem powszechnie znanym.

Aby nieco zbliżyć teorię do możliwości zdarzeń w hydrosferze, wykonano prosty eksperyment.

Do doświadczenia użyto: 1) wodę wodociągową z Lublina (kredowe piętro wodonośne), 2) wodę ze źródła w Janowie Lubelskim, pochodzącą z miocenijskiego piętra wodonośnego oraz 3) wodę z Jeziora Czarnego Sosnowickiego – z zachodniej części Pojezierza Łęczyńsko-Włodawskiego – z głęb. 3 m. Niektóre cechy jakościowe tych wód zestawiono w tab. IV.

Do przebadanych wód dodano roztworu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  w ilości  $0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , tworząc jeden zestaw oraz drugi, w którym stężenie węglanu sodu wynosiło  $0,005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Po upływie 5 godzin ponownie określono we wszystkich wodach zasadowość ogólną, stężenie jonów  $\text{Ca}^{2+}$  oraz  $\text{Mg}^{2+}$ . Wyniki oznaczeń przedstawiono w tab. IV. Eksperyment potwierdza rzeczywiste depozycje  $\text{CaCO}_3$ , które są efektem mieszania się wód o wspólnym jonie. Niezgodności dotyczą – o czym była już mowa – zagadnień ilościowych względem obliczeń teoretycznych. Swoista reakcja na mieszanie się każdej z badanych wód jest bardzo ważnym akcentem tego doświadczenia. Informacja ta może być bowiem wykorzystana przy interpretacji zróżnicowanych depozycji kredy jeziornej w różnych zbiornikach lub zupełnie jej brak.

#### PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Produkty dysocjacji węglanu wapnia są głównymi jonami niemal wszystkich wód strefy hipergenicznej w Polsce. W warunkach ekstremalnych wody przesycone węglanami mogą tworzyć depozycje  $\text{CaCO}_3$ . W dyskusji nad artykułem „Kreda jeziorna wskaźnikiem...” (13) zakwestionowano teorię o głównym wpływie przesylenia wód węglanami wapnia w wyniku degazacji  $\text{CO}_2$  z układu  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$  (wzrost pH), na powstanie złóż kredy jeziornej. Głównym argumentem jest możliwość istnienia w środowisku naturalnym roztworów przesyconych, przy najczęściej spotykanych wartościach pH w tych wodach. Jednocześnie nie wykluczono podrzędnego wpływu tych depozycji na ogólny bilans złóż kredy jeziornej. Zwrócono uwagę na złożoność zjawiska tych depozycji. Zauważono, że pewien wpływ na tworzenie się kredy jeziornej powinny mieć procesy cyklicznego zamarzania zbiorników, zwłaszcza w okresie wczesnego holocenu, kiedy poziom węglanów w wodach jeziornych był prawdopodobnie wyższy. Wśród znanych obecnie realnych przyczyn depozycji  $\text{CaCO}_3$  w jeziorach, największą rolę należy przypisać mieszanemu się wód o wspólnym jonie. Według rozpoznania środowiska geochemicznego zlewni jezior Polski, taką rolę spełniały mieszające się wody o podwyższonych zawartościach węglanów wapnia i sodu. Przy takiej interpretacji, najlepsze potencjalne warunki powstania złóż kredy jeziornej przypadają na początkowe okresy odwapniania – drenowania utworów połodowcowych. Wiąże się to z okresem preborealnym i borealnym.

#### LITERATURA

1. A l e k i n O.A. — Osnovy gidrochimii. Gidromietizd. Leningrad, 1970.
2. B a r t o s z T.D. — Geologija i riesursy priesnowodnych izwiestkowych otlozenij gołocena. Izd. Zinatnie Ryga, 1976.
3. B o l e w s k i A. — Mineralogia szczegółowa (wyd. 2). Wyd. Geol., 1975.
4. C o n w a y B.E. — Some Aspect of the Thermodynamics and Transport Behavior of Electrolytes. Physical Chemistry an Advanced Treatise New York, 1970, vol. 9A nr 1.
5. D e i n e s P., L a n g m u i r D., H a r m o n R.S. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1974 vol. 38 s. 1147–1165.
6. H e m J.D. — Calculation and Use of Ion Activity. U.S. Geological Survey Water Washington, 1961 Supply Paper 1535-C.
7. H e m J.D. — Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water (Third Edition). Ibidem, 1985 Supply Paper 2254.
8. J a c o b s o n R.L., L a n g m u i r D. — An Accurate Method for Calculating Saturation Levels of Ground Waters with Respect to Calcite and Dolomite. Transactions of the Cave Research Group of Great Britain, 1972 vol. 14.
9. J a c o b s o n R.L., L a n g m u i r D. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1974 vol. 38 s. 301–318.
10. J a n i e c B. — [W:] Naturalne i antropogeniczne przemiany jezior i mokradeł w Polsce (red. Z. Chmurski). Toruń, 1988 s. 140–146.
11. L a n g m u i r D. — Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 35 s. 1023–1045.
12. M u x a r t T., B i r o t P. — L'alteration meteorique des roches. Paris, 1977.
13. P e t e l s k i K., S a d u r s k i A. — Kreda jeziorna wskaźnikiem rozpoczęcia holocenijskiej wymiany wód podziemnych. Prz. Geol., 1987 nr 3 s. 143–147.
14. P i c k n e t t R.G. — The pH of Calcite Solutions with and without Magnesium Carbonate Present and the Implications Concerning Rejuvenated Aggressiveness. Transactions of the Cave Research Group of Great Britain, vol. 14 nr 2.
15. P i c k n e t t R.G. — Saturated Calcite Solutions from 10 to 40°C. A Theoretical Study Evaluating the Solubility Product and their Constants. Ibidem, 1973 vol. 15 nr 2.
16. P o k o j s k a U., P r u s i n k i e w i c z Z. — Wybrane zagadnienia z chemizmu epigeosfery. PWN, 1982.
17. P o l a ń s k i A., S m u l i k o w s k i K. — Geochemia. Wyd. Geol., 1969.
18. P r u s i n k i e w i c z Z., N o r y ś k i e w i c z B. — Acta Univ. N. Coper., Geografia, 1975 nr 35 s. 115–127.
19. P u l i n a M. — Denudacja chemiczna na obszarach krasu węglanowego. Pr. Geogr. IG PAN, 1974 nr 105.
20. R o q u e s H. — Contribution a l'etude statique et cinétique des systèmes gas carbonique-eau-carbonate, these. Ann. de Speleologie, 1964 vol. 19.
21. S c h o e l l e r H. — Les eaux souterraines. Masson & Cie. Paris, 1962.
22. W o o d J.R. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 1975 vol. 39 s. 1147–1163.