

**DYSKUSJA O ZWIĄZKACH ZŁÓŻ KREDY JEZIORNEJ
Z WĘGLANOWYM SYSTEMEM WÓD PODZIEMNYCH**

UKD 553.685:556.314:551.894(438—17)

Kopię maszynopisu artykułu „W sprawie węglanowego systemu wód podziemnych i warunków potencjalnych depozycji kredy jeziornej” Bronisława Jańca otrzymałem w końcu lutego br i dlatego z opóźnieniem może być wydrukowana moja odpowiedź.

W „Przeglądzie Geologicznym” nr 3 z 1987 r. przed-

stawiłem wspólnie z dr K. Petelskim hipotezę dotyczącą związku między powstawaniem złóż kredy jeziornej w obszarze ostatniego zlodowacenia a rozpoczęciem wymiany wód po deglacjacji vistulianu i wytopieniu wieloletniej zmarzliny (19).

Zlodowacenie podziemne prowadziło do kriogenicz-

nego przeobrażenia wód (12, 15, 18). Drenaż tych wód przez jeziora „w pionierskim stadium sukcesji” znajdujących się w głębokich obniżeniach morfologicznych, obejmował nie tylko warstwy wodonośne czwartorzędu leżące, jak to miało miejsce w przypadku wytopiska w Orlu, również stropowe warstwy mezozoiku. Pradolina Redy—Łeby jest regionalną bazą drenażu wód podziemnych systemów wodonośnych Pobrzeża Kaszubskiego i Pojezierza Kaszubskiego. Do wytopiska w Orlu dopływały wody z warstw o miąższości 300–400 m. Z warstw trzeciorzędu i kredy górnej są drenowane wody wzbogacone w jon Na^+ . W znacznych ilościach występują w nich również jony Mg^{2+} i K^+ . W sumie jony sodu, magnezu i potasu stanowią ok. 50% sumy kationów wód dopływających w rejonie wytopiska.

Depozycja dużej ilości węglanu wapnia w zbiorniku wytopiskowym trwała krótko, biorąc pod uwagę czas geologiczny i naszym zdaniem została zakończona w okresie atlantyckim. Od tego okresu obserwuje się gromadzenie osadów bogatych w materię organiczną — namuły i torfy. Nasuwa się pytanie o zmiany w składzie chemicznym wód i zmiany warunków termodynamicznych, skoro nie obserwujemy obecnie w jeziorach Polski Północnej powszechnego tworzenia się złóż kredy jeziornej i gytii wapiennej? W naszym artykule podjęliśmy próbę określenia przyczyn powstania złóż kredy jeziornej w holocenie oraz ich związku ze zmianami w węglanowym systemie wód podziemnych. Punktem wyjścia do rozważań było przyjęcie uśrednionych, zbliżonych do współczesnych stężeń jonów Ca^{2+} , HCO_3^- , średniej siły jonowej i temperatury wód. Stopień nasycenia wód węglanem wapnia określono według powszechnie znanego sposobu (indeksu Langeliera) oraz na podstawie wolnej energii Gibbsa reakcji rozpuszczania — wytrącania kalcytu. Wykazano przy tym, że nawet zbliżone do współczesnych stężenia węglanów i wapnia, mogą prowadzić do przesycenia roztworu jakim jest woda drenowana przez rzekę Redę. W sprzyjających warunkach, na początku holocenu, z drenowanych wód bogatych w rozpuszczony węglan wapnia, gdyż nasyconych w zamkniętym systemie węglanowym poniżej zmarzliny, mogło powstać w „krótkim” okresie czasu złożo kredy w Wejherowie—Orlu. Nie obserwuje się „przesycenia wód CaCO_3 we współczesnych jeziorach lub rzekach Pojezierza Kaszubskiego”, co sugeruje nam Autor. Nie wspominaliśmy nawet o tym w artykule. Wręcz odwrotnie, staraliśmy się wykazać dlaczego już w okresie atlantyckim warunki sprzyjające depozycji węglanów musiały ustać w wyniku akumulacji materii organicznej i procesów jej rozkładu.

Nie było celem naszego artykułu wyjaśnienie wszystkich kwestii panującego obecnie systemu węglanowego wód Pojezierza Kaszubskiego i nie mogło nim być, skoro do rozważań przyjęto procesy zachodzące w okresie ostatnich 10 tysięcy lat.

Jesteśmy bardzo wdzięczni Autorowi polemiki za rozszerzenie zakresu naszego artykułu. Czytelnikom zainteresowanym kredą jeziorną ułatwi to prześledzenie równowag chemicznych systemu węglanowego. Wiele jednak uwag jest kontrowersyjnych i zachęca do obrony poglądów. Porządek w dyskusji przyjęto za Autorem polemiki.

W naszym artykule z 1987 r. pojawiły się nieścisłości merytoryczne. W części są one jednak wynikiem braku korekty autorskiej. Przykładem jest równanie drugiego stopnia dysocjacji kwasu węglowego lub wzór (6) na stronie 145. Błędnie natomiast podano w artykule rozpuszczalność kalcytu, co zostało nam wytknięte i spros-

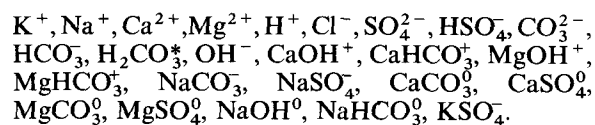
owane w odniesieniu do cytowanej literatury. Należy jednak uzupełnić, że rozpuszczalność tego minerału bardzo zależy od ciśnienia parcjalnego P_{CO_2} . Przy odczynie wód $\text{pH} = 7$, w temp. 25°C wynosi ona 100 mg/dm^3 jeżeli $\text{P}_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ bara, natomiast przy ciśnieniu $\text{P}_{\text{CO}_2} = 10^{-1}$ bara rozpuszcza się $500 \text{ mg CaCO}_3/\text{dm}^3$ (7).

Autor zarzuca nam posługiwanie się zbyt prostym modelem równowag systemu węglanowego w ocenie możliwości powstania złoża kredy jeziornej podając wyniki badań wód Lubelszczyzny, których wskaźnik nasycenia SI_C obliczono według wzoru Hema (10). Trudno o bardziej uproszczony model niż zaproponowany przez J.D. Hema. Prawdopodobnie inne wartości wskaźnika nasycenia wód w węglan wapnia byłyby uzyskane w przypadku zastosowania dostępnych w kraju programów jak: WATEQ, SALT, GEOCHEM lub innych (6, 16).

W rozważaniach na temat „współczesnej hydrochemii wód węglanowych” autor cytuje wartości stałych, które prawdopodobnie dotyczą następujących równowag w temperaturze 10°C (22):

1. $\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{aq})}$; $\text{pK}_H = 1,27$
2. $\text{H}_2\text{CO}_3^* \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$; $\text{pK}_1 = 6,46$
3. $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$; $\text{pK}_2 = 10,49$
4. $\text{CaCO}_{3(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$; $\text{pK}_s = 8,15$
5. $\text{CaCO}_{3(\text{s})} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$; $\text{p}(K_s/K_2) = -2,34$

Wartości stałych różnią się od podanych w artykule polemicznym. W bardziej złożonych modelach równowag, o których stosowanie dopomina się Autor należało rozpatrywać chociażby poniższe składniki:



Jest to całkowicie możliwe do oceny równowag chemicznych współczesnych systemów wód powierzchniowych, na przykład Lubelszczyzny, zwłaszcza gdy będą zastosowane do tego wspomniane programy komputerowe.

W polemice zadano nam pytanie dlaczego nie obserwuje się obecnie depozycji CaCO_3 w zbiornikach powierzchniowych mimo obliczonych dla nich $\text{SI}_C > 0$, gdzie SI_C oznacza indeks nasycenia wody kalcytem. Podane w tab. 3 wartości SI_C wskazują na stan zbliżony do nasyconego (6, 13, 14). Ponadto gromadzenie osadów następuje w kilku fazach; nukleacja — wzrost kryształków — aglomeracja — dojrzewanie osadu. Nukleacja jest związana z poborem energii i dlatego roztwór musi mieć znacznie przekroczony SI_C jeżeli nastąpić ma wytrącenie osadu. Najczęściej w wodach powierzchniowych ma miejsce głównie nukleacja heterogeniczna, która polega na adsorpcji związku na centrach krystalizacyjnych. Wytrącenie osadu ułatwiają enzymy produkowane przez organizmy w środowisku wodnym (11, 22, 23).

Należałoby również brać pod uwagę obecność par jonowych i związków kompleksowych w roztworze. Obliczenia udziału kompleksów w badanych wodach Lubelszczyzny nie wzbudzają zaufania. Z iloczynu rozpuszczalności kalcytu K_s autor określił rozpuszczalność CaCO_3

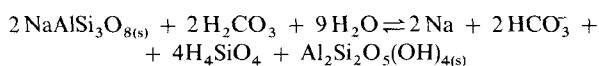
* H_2CO_3 — hipotetyczna forma obejmująca H_2CO_3 i $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, (g) — stan gazowy, $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ — rozpuszczony w wodzie CO_2 , (s) — indeks oznaczający stan stały, $\text{pK} = -\lg K$ (ujemny logarytm stałej równowagi reakcji), $\text{CaCO}_{3(\text{aq})}$, KSO_4 — pary jonowe i kompleksy, biernie lub obdarzone ładunkiem.

w ilości 6,27 mg/dm³ (2,5 mg Ca²⁺/dm³), nie podając przy tym ciśnienia P_{CO₂}. Całkowita ilość wapnia w roztworze jest oczywiście większa o jego udział w kompleksach, jak na przykład: CaCO₃⁰ i CaHCO₃⁺. W wodach Lubelszczyzny Autor obliczył stężenia wapnia w tych kompleksach. Wynoszą one odpowiednio: 1,43 i 2,48 mg Ca/dm³. Oznacza to, że w związkach kompleksowych badanych wód występuje łącznie ponad 150% więcej wapnia, niż w postaci jonu Ca²⁺. Trudno to pogodzić z cytowanymi w tab. 2 wynikami badań Picknetta z 1973 r. Takie proporcje stężenia związków kompleksowych wapnia i jonów Ca²⁺ nie występują nawet w solankach (8, 17, 22, 23).

W artykule polemicznym powstanie złóż kredy jeziornej upatruje się w wyniku następujących procesów:

- „degazacji CO₂”,
- fotosyntezy w zbiorniku wodnym,
- periodycznym zamarzaniu jezior,
- dopływie elektrolitów o wspólnym jonie, tzn. wód typu CO₃²⁻ – Na⁺.

Wody podziemne są zdaniem Autora wzbogacone w jon Na⁺ w procesie „wietrzenia skałeni i glinokrzemianów przestrzennych”. Jako przykład tego procesu podaje on reakcję hydrolizy Na₂SiO₃. Może lepiej byłoby podać ogólnie znaną reakcję „wietrzenia” albitu (7):



Jest to reakcja wietrzenia skałeni w obszarach wychodni skał krystalicznych. Natężenie jej zależy głównie od temperatury i P_{CO₂}. Udział skałeni w utworach plejstoceniowych, nawet lokalnie nie przekracza kilku procent. Gdyby reakcja ta decydowała o składzie chemicznym wód z warstw czwartorzędu, jak sugeruje Autor, to współczesne wody przypowierzchniowych poziomów byłyby najbardziej wzbogacone w Na⁺. Tymczasem obserwuje się odwrotną zależność. Dopiero w głębokich warstwach trzeciorzędu i kredy stężenie sodu w wodach jest wysokie. Wynika to jednak z wymiany jonowej Ca²⁺ ⇌ Na⁺ w warstwach zawierających glaukonit (4, 21). Ponadto wietrzenie minerałów dostarczających w tym samym miejscu i w tych samych warstwach kationy: Na⁺ i Ca²⁺, powodowałoby przekroczenie iloczynu rozpuszczalności K_s i w efekcie wytrącanie się CaCO₃ w warstwach wodonośnych a nie dopiero po upływie setek lat w zbiorniku w Orlu. Czas przepływu wód podziemnych w plejstoceniowych warstwach wodonośnych Pobrzeża Kaszubskiego i Kaszub był dokładniej rozpatrywany w pracach K. Burzyńskiego i A. Sadurskiego (2, 3).

Opisany przez Autora eksperyment mieszania różnych wód spreparowanych w laboratorium ma znaczenie jedynie „teoretyczne”. W próbkach wód, w których sprawdzono zachowanie się rozpuszczonych węglanów, pominięto pomiar odczynu wód i zmiany P_{CO₂} w źródłach i w laboratorium (*vide* tab. 4). Nie wyznaczono również kinetyki reakcji i nie wiadomo czy właściwie wybrano czas 5 godzin do chwili zakończenia eksperymentu. Zapewne dlatego „swoista reakcja na mieszanie się każdej z badanych wód jest bardzo ważnym akcentem tego doświadczenia” – jak pisze Autor w podsumowaniu.

Oddzielną kwestią pozostaje sugestia w polemice odnosząca się do wpływu zamarzania jeziora na sedymentację CaCO₃ w wyniku przesylenia roztworu pod pokrywą lodową. K. Kelts i K.J. Hsü (11) podają warunki sedymentacji CaCO₃ w J. Zurychskim oraz cytują badania Brunskilla, Stronga, Eadie'go i innych z Wielkich

Jezior w USA. W warstwowanych, współczesnych osadach jeziornych, właśnie w okresach letnich jest akumulowany węglan wapnia. Wymienieni badacze, osadzanie CaCO₃ wiąże z alkalizacją wody do odczynu pH = 10–11 podczas intensywnej fotosyntezy. Sedymenty zimowe są ubogie w kalcyt i mają ciemną barwę. Zdaniem Keltsa i Hsü (11) przesylenie CaCO₃ w Jez. Zurich wywołane jest przez:

- biogeniczne przyswajanie CO₂ w procesie fotosyntezy,
- sezonowe wahania temperatury wód i stąd zmiany stężenia CO_{2(aq)},
- mechaniczne uwalnianie z wód powierzchniowych CO₂,
- mieszanie się wód o różnym składzie chemicznym.

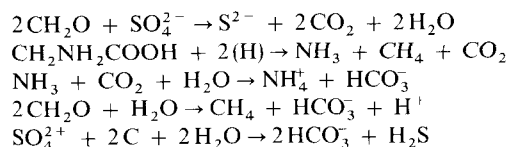
Warto przy tym wspomnieć, że w złożu kredy jeziornej w Orlu nie obserwuje się warstwowania (20), co nie pozwala zakładać cyklicznego wytrącania się CaCO₃ w rozpatrywanym zbiorniku wytopiskowym.

Na podstawie analiz: warunków paleohydrogeologicznych i węglanowego systemu wód podziemnych i powierzchniowych w holocenie, mimo zarzutów Autora artykułu polemicznego, podtrzymujemy naszą wersję genezy złoża w Orlu. W skrócie przedstawiamy ją zamiast podsumowania.

Dopływ wód podziemnych o odmiennym składzie chemicznym w stosunku do wód powierzchniowych w jeziorze wytopiskowym miał miejsce w pradolinie Redy – Łeby po ustąpieniu wieloletniej zmarzliny w okresie preborealnym i borealnym. Były to w części wody pochodzące z kriogenicznego przeobrażenia w następstwie zlodowacenia podziemnego. Podczas zamarzania wód podziemnych rozpuszczony węglan wapnia uległ wymrożeniu. Jego temperatura kriohydryczna wynosi – 1,9°C. Poniżej zmarzliny istniała u schyłku wistulianu strefa wód typu HCO₃ – Na, o podwyższonej mineralizacji (12, 15).

Deglacja arealna i wytopienie lodu gruntowego było związane z uruchomieniem obiegu wód podziemnych. Do jezior wytopiskowych w „pionierskim stadium sukcesji” dopłynęły wody podziemne nasycone względem kalcytu. Pochodziły one z zamkniętego układu węglanowego, o wyższym P_{CO₂} niż będące w równowadze z ciśnieniem P_{CO₂} w atmosferze wody powierzchniowe. Z głębokiego regionalnego obiegu, obejmującego zasięgiem również warstwy trzeciorzędu i kredy, ascendowały w tym czasie wody o podwyższonej mineralizacji, bogate w sód i magnez. Strefa regionalnego drenażu – pradolina Redy – Łeby – jest miejscem dużych zmian warunków termodynamicznych. Odnosi się to głównie do temperatury i ciśnienia ascendujących wód. W chłodnym klimacie okresu preborealnego, przy dominującej erozji fizycznej (9), powszechny był w wodach powierzchniowych pył kwarcowy, który mógł spełniać rolę centrów krystalizacyjnych. Ułatwiało to przekroczenie bariery nukleacji przesyconego węglanem wapnia roztworu. Alkalizację wody i redukcję rozpuszczalności kalcytu zwiększał ponadto proces fotosyntezy. Wymienione procesy prowadziły do szybkiej akumulacji złóż kredy jeziornej.

Nagromadzenie substancji organicznej na dnie jeziora wytopiskowego oraz zmniejszenie się z czasem mineralizacji dopływających tu wód podziemnych wstrzymały depozycję węglanu wapnia. Z prac R.A. Bernera (1) i S. Emersona (5), można zacytować reakcje zachodzące w wodach porowych osadów bogatych w materię organiczną, zachodzące również przy udziale bakterii:



Reakcje te były dodatkowym źródłem zarówno jonów HCO_3^- jak i $\text{CO}_{2(aq)}$. Pomimo zatem stanu współczesnych wód, który z punktu widzenia termodynamiki może być zbliżony do nasyconego węglanem wapnia, nie obserwujemy obecnie powstawania złóż kredy jeziornej na Pojezierzu Kaszubskim.

W powyższy sposób tłumaczyliśmy genezę złoża w Orlu. Możliwość istnienia roztworów przesyconych nie jest równoznaczna z tworzeniem się współcześnie osadów węglanowych w jeziorach i rzekach Pojezierza Kaszubskiego i nie zostało to sformułowane w naszym artykule.

Z zakończenia artykułu polemicznego nie wynika jednak dlaczego złoża kredy mogły powstać w początkach holocenu. Proponujemy podjęcie rozważań na temat warunków i czasu kiedy one istniały i w jakich doszło do akumulacji węglanów na Pojezierzu Łęczyńsko-Włodawskim. Nie musiał to być okres borealny, gdyż obszar ten znajduje się poza zasięgiem utworów zlodowacenia Wisły.

L I T E R A T U R A

- Berner R.A. — Chemical Sedimentology. Mc Graw-Hill, New York, 1971.
- Burzyński K., Sadurski A. — Ann. Soc. Geol. Pol., 1988 vol. 58 s. 175–190.
- Burzyński K., Sadurski A. — Groundwater exchange rate of the southern Baltic coastal lowland. Journ. of Hydrology (in press).
- Chapelle F.H., Nobel L.L. — Ground Water, 1983 vol. 21 nr 3 s. 343–352.
- Emerson S. — Oceanography, 1975 vol. 5 s. 743–753.
- Fic M., Osmęda-Ernst E. — Podstawy teoretyczne, rozwój i przykłady zastosowań termodynamicznych modeli stanu równowagi chemicznej do badań wód podziemnych. Mat. Sesji „Współczesne problemy geologiczne Polski centralnej”. 5.05.1989, Uniw. Warszawski, s. 201–218.
- Freeze R.A., Cherry J.A. — Groundwater. Prentice-Hall Inc. New Jersey 1979.
- Garrels R.A., Christ C.L. — Mineraly, równowaga. Mir, Moskwa, 1968.
- Gołębiewski R. — Zesz. Nauk. Uniw. Gd., Gdańsk, 1981 nr 4 s. 164.
- Hem J.D. — Geol. Surv. Water-Sup. Paper, 1970 nr 1473 s. 423.
- Kelts K., Hsü K.J. — Freshwater Carbonate Sedimentation. [In:] Lakes; Chemistry, Geology, Physics. A. Lerman (ed). Springer, New York 1978 s. 295–322.
- Kononowa R.S. — Kriogennaja metamorfizacja podmierzłotnych wód wostoczno-sibirskoj artczjanskoj obłasti. Sow. Geol., 1974 nr 2.
- Leśniak P.M. — Chemical Geology, 1985 vol. 49 s. 275–286.
- Lindsay W.R. — Chemical equilibria in soils. John Wiley & Sons, New York, 1980.
- Liszkowska E. — O wodach kriogenicznie zmetamorfizowanych w Polsce północno-wschodniej. Mat. IV Ogólnopol. Symp. „Aktualne problemy hydrogeologii” cz. II, Gdańsk, 1988 s. 81–91.
- Łączny M.J., Krop E. — Komputerowy system obliczania równowag jonowych w zanieczyszczonych wodach podziemnych. Mat. Symp. „Aktualne problemy hydrogeologii”. Karniowice, Wyd. AGH Kraków, s. 391–400.
- Macioszczyk A. — Hydrogeochemia. Wyd. Geol., Warszawa, 1987.
- Michalski T., Starnawska E. — Biul. Inst. Geol., 1987 nr 357 s. 99–119.
- Petelski K., Sadurski A. — Prz. Geol. 1987 nr 3 s. 143–147.
- Rzepecki P. — Zesz. Nauk AGH, Geologia, 1985 nr 11 z. 3 s. 5–78.
- Sadurski A. — Górnekredowy system wód podziemnych Pomorza Wschodniego. Zesz. Nauk. AGH, Geologia 1989 nr 46 s. 140.
- Snoeyink V.L., Jenkins D. — Water Chemistry. John Wiley & Sons, New York, 1980.
- Stumm W., Morgan J.J. — Aquatic Chemistry. Wiley-Intersciences, New York, 1970.
- Tiutinowa F.I. — Fizyko-chemiczne procesy w podziemnych wodach. Izd. Nauka, Moskwa, 1976.