

Halina ŁAZARZ, Ryszard OLEKSÓW, Lidia GAJKOWSKA-STEFAŃSKA, Tomasz MICHAŁSKI

Fluor w wodach podziemnych wschodniej części Żuław Wiślanych

Na podstawie analizy budowy geologicznej Żuław Wiślanych stwierdzono, że źródła fluoru w wodach podziemnych można się doszukiwać w osadach cechsztynu i pstręgo piaskowca. Z porównania mapy rozkładu stężeń fluoru z przebiegiem różnowiekowych uskokuł wynika pewna zgodność między tymi zjawiskami. Na tym tle przedstawiono próbę odtworzenia paleohydrogeologii plejstocenu. Na podstawie analiz próbek wody udokumentowano poziomą strefowość hydrochemiczną wód słodkich i powiązano ją ze współczesnymi ruchami pionowymi skorupy ziemskiej.

WSTĘP

Fluor jest pierwiastkiem o dużym znaczeniu zdrowotnym. Zarówno jego niedobór, jak i nadmiar powodują szkodliwe zmiany w organizmie. Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 31.V.1977 przewiduje najwyższe dopuszczalne stężenie dla wód pitnych $1,5 \text{ mg/dm}^3$. Na obszarze Polski w wodach podziemnych, wykorzystywanych do celów pitnych, zawartość fluoru jest na ogół mniejsza od tej wartości. Ponadnormatywne stężenie zaobserwowano tylko w kilku rejonach, m.in. na Żuławach Wiślanych, gdzie według materiałów archiwalnych (do 1984 r.) stężenie fluoru miejscami sięgało $3,2 \text{ mg/dm}^3$.

Pochodzenie anomalnych zawartości fluoru w wodach podziemnych tego rejonu nie znalazło odbicia w literaturze. Jedynie nieliczni badacze spostrzegli ewentualne związki fluoru z utworami kredowymi (Z. Geschwind, J. Jurkiewicz, 1952).

Badania były prowadzone przez autorów w 1984 r. i dotyczyły głównie wód w osadach kredowych i trzeciorzędowych. Zawężenie to wynikało ze szczególnie dużego stężenia jonów fluorkowych w wodach tych pięter, wielkiego znaczenia tych wód w zaspokajaniu regionu w wodę pitną i dla potrzeb gospodarczych oraz z braku informacji o ich występowaniu w wodach osadów starszych.

MIGRACJA FLUORU W SKORUPIE ZIEMSKIEJ

Fluor charakteryzuje się skomplikowaną migracją w wodach naturalnych. Pewne sugestie na ten temat zawarli w swoich pracach, przy okazji analizy pochodzenia osadowego fluorytu, P. Krüger, W. Ossenkopf, H. Ungenthüm, A.W. Kozakow i E. Sokołow. Według P. Krügera i W. Ossenkopfa (1969) fluor dostarczany jest do zbiorników morskich przez rzeki z pobliskiego lądu, gdzie się uwalnia w procesie wietrzenia masywów krystalicznych. Autorzy wyliczyli, że podczas gdy zawartość jonów wapnia w wodzie maleje czterokrotnie (wytrącanie się krystalicznego kalcytu lub dolomitu), to stężenie fluoru w roztworze zwiększa się dwukrotnie. Przy odpowiednim zageszczeniu wody morskiej może powstać CaF_2 . Wytrącony wraz z osadem fluoryt w czasie późniejszych procesów może ulegać dalszym geochemicznym przeobrażeniom. Jony fluoru, głównie podczas dehydratacji i rekrytalizacji wapnia, wędrują wraz z ciekłymi i gazowymi składnikami w szczeliny, tworząc w nich przerosty i żyłki fluorytu. Procesy te są aktywizowane ruchami kompresyjnymi (H. Ungenthüm *vide* P. Krüger, W. Ossenkopf, 1969).

Jak zaobserwowali A.W. Kozakow i E.I. Sokołowa (1957), na wzrost rozpuszczalności fluorytu w wodzie morskiej mają wpływ:

- obniżenie koncentracji kationu wapniowego;
- wzrost stężenia chlorku sodowego do 100 mg/dm^3 ;
- wzrost stężenia siarczanu magnezowego powyżej 2 g/dm^3 .

Hydrochemiczne warunki migracji fluoru w wodach podziemnych południowo-bałtyckiego basenu artezyjskiego badali szerzej E.W. Petrakow i in. (1973). Analizą objęto cztery piętra wodonośne: ryfejsko-eokambryjskie, sylurskie, kredowe i dolnosarmackie. Charakteryzowały się one niezwykle wysoką koncentracją fluoru, który występował w postaci jonowej, ponieważ w szczelinowych roztworach zachodzi rozpad trwałych związków fluoru z Th^{4+} , V^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} i Al^{3+} (S.A. Brusilowski, W.I. Dworow, 1967). Największe stężenie fluoru wykazały wody metamorficznych skał eokambryjskich (do $20 \text{ mg/dm}^3\text{F}$), natomiast nieco mniejsze (do $13,5 \text{ mg/dm}^3\text{F}$) wody skał sylurskich, kredowych i dolnosarmackich. Na podstawie współczynników migracji obliczonych dla poszczególnych pięter autorzy zaliczyli fluor do bardzo ruchliwych lub łatwo ruchliwych pierwiastków chemicznych (w obrębie poziomu dolnosarmackiego).

W artykule przedstawiono także wpływ innych czynników na zawartość fluoru w wodzie, takich jak: stopień mineralizacji wody, pH, Eh, temperatura oraz stężenie głównych kationów i anionów. Wyniki pozwoliły na sformułowanie (E.W. Petrakow i in., 1973) następujących wniosków.

Na wypłukiwanie fluoru ze skał i jego migrację ma określony wpływ skład chemiczny wód podziemnych. Zwiększenie stężenia węglanów i wodorowęglanów sodu pociąga za sobą zwiększenie zawartości fluoru i nasila jego migrację. Zwiększenie zawartości węglanu wapnia zmniejsza ją. Tę współzależność określa współczynnik $r_{\text{Na}}:r_{\text{Ca}}$. W przypadku gdy jego wartość jest mniejsza od 20, stężenie fluoru wynosi $< 1 \text{ mg/dm}^3$, a w przypadku gdy jego wartość jest ≥ 20 stężenie fluoru gwałtownie rośnie. Ponadto istnieje zależność między stopniem mineralizacji wód podziemnych a zawartością fluoru. Maksymalne stężenia fluoru odpowiadają stopniom mineralizacji wynoszącym: $2-5 \text{ g/dm}^3$ dla wód ze skał osadowych oraz $1-2 \text{ g/dm}^3$ dla wód ze skał metamorficznych. W wodach bardziej zmineralizowanych zaobserwowano znacznie mniejsze stężenie tego pierwiastka.

WYSTĘPOWANIE FLUORU W OSADACH CECHSZTYNU I TRIASU NA TLE BUDOWY GEOLOGICZNEJ ŻUŁAW ELBŁĄSKICH

LITOLOGIA I STRATYGRAFIA

Żuławy Elbląskie leżą w południowo-zachodniej części obniżenia perybałtyckiego, które jest jednym z elementów strukturalnych platformy prekambryjskiej. Schemat budowy geologicznej regionu przedstawiono w formie przekroju geologicznego między otworami wiertniczymi Gdańsk IG 1 i Pasłek IG 1 (fig. 1). Na podłożu krystalicznym platformy leży z luką stratygraficzną pokrywa osadowa.

Utworki kambryjskie reprezentowane są przez kwarcyty. Nad nimi leżą wapienie ordowiku i łupki graptolitowe syluru. Obniżenie perybałtyckie w dewonie i karbonie było lądem, stąd w profilu brak osadów tych pięter.

Perm reprezentowany jest przez osady facji morskiej powstałe w zatoce cechsztyńskiej. Utworki węglanowe cechsztynu stanowią wapienie i dolomity. Towarzystwą im skały ilaste, sól kamienna i substancje bitumiczne oraz składniki detrytyczne: kwarc, ziarna skaleni, minerałów ciężkich i blaszki muskowitu, czasem siarczki, tlenki żelaza i glaukonit. Badania tych osadów wykazały znaczne koncentracje fluorytu – CaF_2 (H. Ważny, 1975). Poza syneklizą perybałtycką (na Niżu Polskim) koncentracje te są znacznie mniejsze (tab. 1).

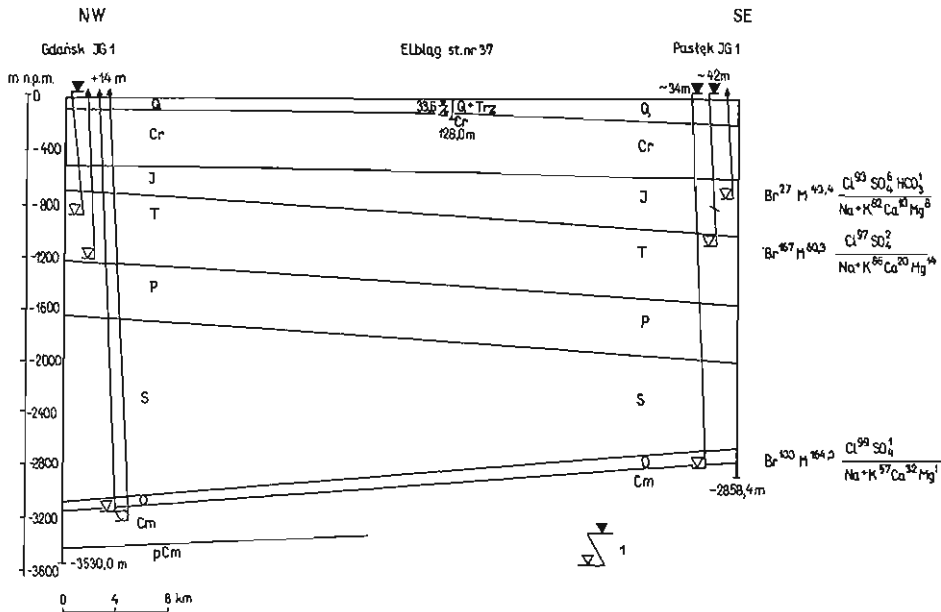


Fig. 1. Przekrój hydrogeologiczny między otworami Gdańsk IG 1 i Pasłek IG 1

Hydrogeological cross-section through the area between the boreholes Gdańsk IG 1 and Pasłek IG 1

pCm – prekambr; Cm – kambry; O – ordowik; S – sylur; P – perm; T – trias; J – jura; Cr – kreda; Q+Trz – kenozoik; 1 – poziom perforacji rur i stabilizacji zwierciadła wody

pCm – Precambrian; Cm – Cambrian; O – Ordovician; S – Silurian; P – Permian; T – Triassic; J – Jurassic; Cr – Cretaceous; Q+Trz – Cenozoic; 1 – level of perforation of casing and stabilization of water table

Tabela 1
 Procentowa zawartość fluoru w skałach węglanowych cechsztynu
 syneklizy perybaltyckiej (wg H. Ważny, 1975)

| Wapień cechsztyński – dolomity i wapienie dolomityczne, jasnobieżowe | | | Dolomit główny | | |
|--|-------|------|----------------|-------|------|
| maks. | śred. | min. | maks. | śred. | min. |
| 0,69 | 0,22 | 0,04 | 0,36 | 0,20 | 0,11 |

Cykl sedymentacyjny mezozoiku rozpoczynają mułowce, iłowce, piaskowce i margle triasu oraz retyko-liasu. Szczególną uwagę należy zwrócić na osady pstrego piaskowca. Według materiałów archiwalnych M. Nowickiej, która badała osady tego wieku na obszarze położonym bezpośrednio na północny wschód od Żuław, występują tu łyszczyki (muskowit, chloryt, biotył) pochodzące z wietrzenia skał magmowych i przeobrażonych. Stanowią one na ogół od 7 do 10% składu skał, lokalnie jednak osiągają 16%. Nie można wykluczyć, że i na Żuławach wchodzi one w skład osadów pstrego piaskowca. Przy miąższości skał tego wieku przekraczającej 300 m należy się liczyć z obecnością w nich znacznych ilości fluoru. Niestety jego zawartość w tych skałach nie była badana.

Nad morskimi osadami retyko-liasu leży lądowy lias w postaci piasków i piaskowców, a wyżej margle, mułowce, iłowce i piaski transgresywnego doggeru. W stropie tych utworów stwierdzono też mułowce, iłowce i wapienie mułowcowe malmu.

W dolnej kredzie Żuławy były lądem, na którym odbywała się denudacja osadów jurajskich. W cenomanie w wyniku transgresji morskiej rozpoczęła się sedymentacja utworów górnej kredy, która trwała aż do kampanu. Osady te składają się głównie z piasków glaukonitowych, przewarstwionych iłowcami z glaukonitem i gezami glaukonitowymi. Kampan reprezentują silnie spękane margle ilaste, wśród których występują ławice bardzo trwałych margli krzemienistych. Towarzyszą im drobnoziarniste piaski glaukonitowe lub piaskowce, których miąższość w zależności od stopnia zerodowania utworów kredowych jest bardzo zróżnicowana i kształtuje się od 0 do 25 m. Niekiedy, jak to ma miejsce w Malborku, margle kampanu są prawie całkowicie zastąpione wapieniami. Stwierdzona tu miąższość wapieni wynosi 94 m, przy czym osady te nie zostały całkowicie przewiercone. Na omawianym terenie jest to jednak zjawisko odosobnione i większość utworów kampanskich stanowią margle.

Na uformowany w ten sposób strop utworów kredowych oddziaływały w erze kenozoicznej czynniki erozyjne, egzarycyjne i być może tektoniczne. Doprowadziły one do obserwowanego obecnie zróżnicowania powierzchni kredowej. Jednocześnie w wyniku działania tych procesów zaznaczyła się wyraźna odrębność budowy geologicznej Żuław od otaczających je wysoczyzn.

Osady trzeciorzędowe występują jako ostańce erozyjne i są reprezentowane przez morski oligocen i lądowy miocen.

Na utworach trzeciorzędowych lub, w przypadku ich zerodowania, bezpośrednio na kredzie leży silnie zróżnicowana pokrywa czwartorzędowa, w obrębie której wyróżnia się kolejno: plejstocenijskie osady lodowcowe i wodnolodowcowe oraz holocenijskie utwory rzeczne, bagienne, morskie i eoliczne. Plejstocen wykształcony jest w postaci glin zwałowych, szarych iłów warwowych, żwirów oraz wodnolodow-

cowej serii piaszczystej o różnej granulacji. Na nich osadziły się utwory holocenu, które zostały złożone głównie w delcie Wisły i Nogatu oraz na Mierzei Wiślanej. Dadzą się one podzielić na dwie grupy. Starsza obejmuje drobno- i średnioziarniste piaski rzeczne, młodsza natomiast osady mułowcowo-torfiste, budujące strop utworów holocenijskich.

Zawartość fluoru w osadach jurajskich, kredowych, trzeciorzędowych i czwartorzędowych nie była badana. Nie ma jednak wątpliwości, że występuje on w glaukonicie i kongrecjach fosforytowych obecnych w osadach kredowych i trzeciorzędowych.

TEKTONIKA

Według dostępnych geologicznych materiałów kartograficznych nieciągłymi zaburzeniami tektonicznymi na Żuławach został objęty prekambryj, paleozoik i mezozoik (K. Karaczun i in., 1975; M. Książkiewicz i in., 1974; R. Dadlez, 1980; S. Kubicki, W. Ryka, 1982; W. Pożaryski, Z. Dembowski, 1983). Na fig. 2 naniesiono przebieg wszystkich wyznaczonych na tych mapach uskoku. W żadnych materiałach nie znaleziono informacji o zaburzeniach skał mezozoicznych nad uskokami w skałach krystalicznych, ale nie ulega wątpliwości, że w przypadku ruchu bloków podłoża prekambryjskiego nad uskokami powstawały w obrębie kompleksu osadowego naprężenia, mogące spowodować spękania.

Według T. Wyrzykowskiego (1985) w rejonie Żuław Elbląskich występują współcześnie ruchy obniżające o prędkości od 2 do ponad 3 mm/a. Najsilniejsze ruchy (ponad 3 mm/a) są obserwowane na zachód od Elbląga.

WODY PODZIEMNE

W granicach Żuław Elbląskich wody podziemne występują w osadach kambryjskich, przypuszczalnie permjskich, triasowych, jurajskich, kredowych, trzeciorzędowych i czwartorzędowych. Powierzchnie ciśnień wód z utworów kambryjskich leżą na rzędnych około 34 m n.p.m. (fig. 1).

W osadach permjskich (otwory wiertnicze Gdańsk IG 1 i Pasłek IG 1) wód nie stwierdzono. Z analizy budowy geologicznej obszaru otaczającego wynika, że wody mogą występować w miejscach, gdzie wapienie i dolomity cechsztynu są silnie spękane (L. Bojarski, 1978).

Wody w osadach triasowych stabilizują się na rzędnej około 14 m n.p.m. Określono je jako reliktove wody morskie.

Rzędne stabilizacji wód z osadów jurajskich nie są znane. W otworze wiertniczym Pasłek IG 1 stwierdzono samowypływ, więc rzędna stabilizacji przekracza 12 m n.p.m.

Wody piętra kredowego są związane z piaskami glaukonitowymi, wapieniami oraz marglami, często spękanymi. Ciśnienia piezometryczne wahają się od 5 do 20 m n.p.m.

Zwierciadło wód w osadach trzeciorzędowych wykazuje ciśnienie artezyjskie i stabilizuje się na rzędnej zbliżonej do poziomu terenu. Lokalnie mają one kontakt hydrauliczny z kredowym poziomem wodonośnym.

W czwartorzędzie występują dwa zasadnicze poziomy wodonośne: głębszy związany z utworami interstadialnymi zlodowacenia środkowopolskiego, o zwierciadle napiętym i ustabilizowanym na rzędnych zbliżonych do powierzchni terenu, oraz poziom płytszy rozprzestrzeniający się na prawie całym obszarze Żuław o zwierciadle swobodnym lub napiętym przez słabo przepuszczalne osady aluwialne (B. Kozerski, A. Majorkowski, 1976).

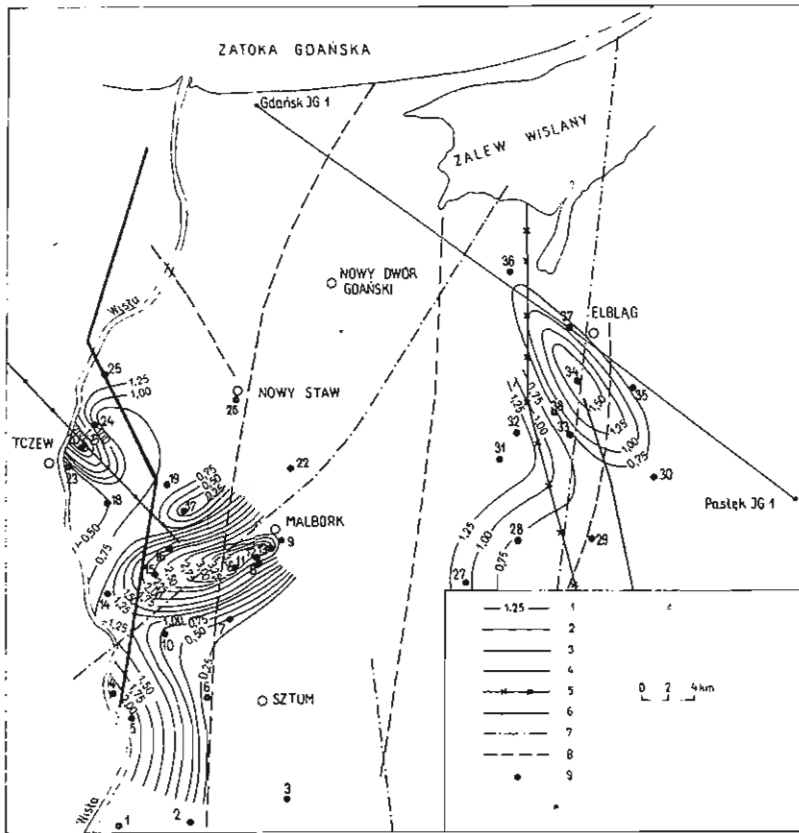


Fig. 2. Rozkład stężeń jonu fluorkowego na podstawie badań własnych w 1984 r.

Distribution of concentrations of Fluorine ion (on the basis of the Authors' data)

1 - izolinie stężenia w mg/dm^3 ; 2 - linia przekroju hydrogeologicznego; 3-8 - uskoki przecinające: 3 - cały kompleks osadów permo-mezozoicznych (R. Dadlez, 1980), 4 - dolną część kompleksu permo-mezozoicznego (R. Dadlez, 1980), 5 - utwory podpermskie (W. Pożaryski, Z. Dembowski, 1983), 6 - utwory podpermskie (M. Książkiewicz i in., 1974), 7 - kompleks skał krystalicznych (K. Karaczun i in., 1975), 8 - kompleks skał krystalicznych (S. Kubicki, W. Ryka, 1982); 9 - studnie

1 - isolines of concentration in mg/dm^3 ; 2 - line of hydrogeological cross-section; 3-8 - the whole complex of Permo-Mesozoic rocks (R. Dadlez, 1980), 4 - lower part of Permo-Mesozoic (R. Dadlez, 1980), 5 - sub-Permian rocks (W. Pożaryski, Z. Dembowski, 1983), 6 - sub-Permian rocks (M. Książkiewicz et al., 1974), 7 - complex of crystalline rocks (K. Karaczun et al., 1975), 8 - complex of crystalline rocks (S. Kubicki, W. Ryka, 1982); 9 - wells

Pewien wpływ na warunki hydrogeologiczne syneklizy perybałtyckiej mają według L. Bojarskiego (1978) współczesne ruchy epejrogeniczne, które mogą powodować odnowienie starych dyslokacji, co z kolei ułatwia pionową wymianę wód.

UWAGI O PLEJSTOCENSKIEJ PALEOHYDROGEOLOGII OBSZARU

Jak wynika z rozważań paleohydrogeologicznych B. Paczyńskiego i J. Pałysa (1970) oraz J. Dowgiałły (1971), w omawianym rejonie wody w osadach paleozoicznych i mezozoicznych (poza kredowymi) są reliktywne, choć trudno jest ocenić udział w nich czynnika auto- i allochtonicznego. Warunki paleohydrogeologiczne

kredowego piętra wodonośnego w obszarze położonym na zachód od Wisły szczegółowo przeanalizował A. Sadurski (1976). Stwierdził on, że wody sedimentacyjne w tych osadach zostały w trzeciorzędzie całkowicie wymienione i z końcem pliocenu występowały tylko wody infiltracyjne. W okresach glacialnych plejstocenu, wobec istnienia wieloletniej zmarzliny, wymiana wód się nie odbywała, natomiast w interglacjalach, zdaniem tego badacza, znów doszło do wielokrotnej wymiany wód na młodsze. Obliczając wskaźnik wymiany w holocenie A. Sadurski stwierdził, że w miejscach intensywnego przepływu wód podziemnych w utworach piaszczystych górnej kredy występują już tylko holocenijskie wody infiltracyjne. Jedynie w pasie Tczew—Starogard Gdański, gdzie odbywa się bardzo wolny przepływ wód w utworach kredowych, badacz ten widzi możliwości ascenizacji słonych wód synsedymencyjnych lub paleoinfiltracyjnych z warstw niżej leżących do górnej kredy. Należy jednak zaznaczyć, że wiek wód na Żuławach określony na podstawie izotopów naturalnych tlenu, siarki i radiowęglą sięga 32 tys. lat (A. Sadurski, 1976).

Według innych poglądów (T. Michalski, 1982, 1984) historia plejstocenijska wód podziemnych była bardziej skomplikowana. W świetle tych koncepcji część wód w osadach kredowych może być wieku plejstocenijskiego lub nawet starszego. Pochodziłyby one z rozmrożonej wieloletniej zmarzliny (przed wszystkim ostatniego zlodowacenia) lub zostałyby wyciśnięte z głębszych warstw w wyniku wzrostu naprężeń w skorupie ziemskiej w czasie nasuwania się ostatniego lądolodu.

W wodach słodkich przeobrażonych mrozowo, w związku z wytrąceniem się kalcytu, dominującą rolę wśród kationów odgrywał sól. Ponieważ miąższość zmarzliny w północno-wschodniej Polsce szacuje się na około 500 m (T. Michalski, E. Starnawska, praca w druku), nie można wykluczyć, że i na Żuławach miała ona kilkaset metrów. W związku z tym wody na Żuławach, których wiek określono na około 32 tys. lat (A. Sadurski, 1976), mogły pochodzić z rozmrożonej zmarzliny powstającej po interstadiale oryńskiackim.

CHEMIZM WÓD PODZIEMNYCH

Przy charakteryzowaniu chemizmu wód na omawianym obszarze wykorzystano wyniki własnych analiz chemicznych próbek wody pobranych jednocześnie z 32 wybranych studzien. Lokalizację ich przedstawiono na fig. 2. Z każdej studni pobrano dwukrotnie wody surowe: 9—10 V i 19—20 VI 1984 r. W pierwszej serii wykonano analizy rozszerzone, w drugiej zaś ograniczono się do oznaczania stężenia fluoru metodą alizarynowo-cyrkonową.

WODY W OSADACH PRZEDKREDOWYCH

Dla pełniejszego zobrazowania warunków hydrochemicznych badanego rejonu sięgnięto po wyniki analiz chemicznych wód z najbliższej leżącego głębokiego otworu wiertniczego Paśtek IG 1. Wody w osadach paleozoicznych oraz triasowych i jurajskich są bardzo silnie zmineralizowane, typu chlorkowo-sodowo-wapniowego. Ich skład chemiczny w zapisie Kurlowa przedstawia fig. 1. Niestety w żadnej analizie z tego otworu nie określono zawartości fluoru. Nawiercone w otworze osady syluru, permu i dolnej części triasu są nieprzepuszczalne (1390,0 m miąższości). Potwierdza to wskaźnik hydrochemiczny $r_{Na}:r_{Cl} = 0,58$ wód utworów kambryjskich. Tak niska jego wartość świadczy o wodach reliktowych, bardzo silnie zmetamorfizowanych, całkowicie odizolowanych od powierzchni ziemi. Nieco wyższe

Tabela 2

Rejonizacja zbadanych wód z podziałem na typy

| Poziom wodonośny | Typ wody pobranej z rejonów | | |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------|
| | malborskiego | | elbląskiego |
| Kreda | C_1^{Na} (12) | C_1^{Ca} (2) C_{III}^{Na} (1) | C_1^{Ca} (1) |
| Trzeciorzęd | C_1^{Na} (2) | C_1^{Ca} (2) C_1^{Na} (1) | |
| Czwartorzęd | C_{III}^{Ca} (4) C_1^{Na} (2) | C_1^{Na} (2) C_1^{Ca} (1) | |

Uwaga: w nawiasach podano liczbę badanych studni.

wartości wskaźnika dla wód z utworów triasowych $rNa:rCl = 0,65$ i jurajskich $rNa:rCl = 0,84$ wskazują, iż mimo dobrej izolacji następuje tam choć znikomy przepływ.

Najbliższy otwór wiertniczy, w którym określono zawartość fluoru w wodach osadów triasowych, znajduje się we Fromborku (około 30 km na NE od Żuław). W pstrym piaskowcu stwierdzono $0,25 \text{ mg F/dm}^3$.

WODY W OSADACH KREDOWYCH

Zbadane wody reprezentują trzy typy hydrochemiczne, przy czym istnieje wyraźna zależność między składem chemicznym wód a miejscem ich pobrania. W rejonie malborskim, skupiającym 80% zbadanych studni czerpiących wodę z kredy, występują wyłącznie wody wodorowęglanowo-sodowe typu I (tab. 2). Odmienny typ reprezentują wody z rejonu elbląskiego. W dwóch studniach są one wodorowęglanowo-wapniowe typu I, natomiast w studni nr 36 w Nowakowie chlorkowo-sodowe typu III.

Z uwagi na tak wyraźny podział wód kredowych w dalszej części omówienia ich chemizmu została zachowana rejonizacja. Charakter chemiczny wód wyrażony wzorem Kurlowa przedstawia się następująco (w nawiasach podano liczby analiz próbek wody):

– dla rejonu malborskiego (woda C_1^{Na}):

$$F^{0.5-3.5} M^{0.349-0.847} \frac{HCO_3^{66-79} Cl^{12-26}}{Na + K^{47-95} Ca^{3-31} Mg^{0-13}} T^{9.5-13} \quad (12)$$

– dla regionu elbląskiego:

$$(woda C_1^{Ca}) F^{0.05-1.2} M^{0.358-0.413} \frac{HCO_3^{76-79} Cl^{8-11}}{Ca^{43-45} Na + K^{30-32} Mg^{21-22}} T^{13-14} \quad (2)$$

$$(woda Cl_{III}^{Ca}) F^{0.7} M^{1.546} \frac{Cl^{66} HCO_3^{29}}{Na + K^{68} Ca^{19} Mg^{12}} T^{13} \quad (1)$$

Jak widać, wody te cechuje niska mineralizacja (poniżej $0,83 \text{ g/dm}^3$). Lokalnie tylko w Nowakowie, przekracza ona $1,5 \text{ g/dm}^3$, co się wiąże z największą koncentracją jonu chlorkowego ($15,79 \text{ mval/dm}^3$). Na pozostałym obszarze wśród anionów przeważa jon wodorowęglanowy. Najwyższą jego zawartość stwierdzono w wodach ujmowanych na terenie Malborka (do $10,4 \text{ mval/dm}^3$) oraz w Białej Górze ($11,2 \text{ mval/dm}^3$). Wśród kationów dominują alkalia, na ogół około 80% mval. Wyjątek stanowią wody z otworów położonych na południe od Elbląga (nr 27, 35), w których przeważają jony wapniowe. Zawartości związków azotowych, siarczanów, fosforanów, jonów glinu, żelaza i manganu są niewielkie, nie przekraczają w sumie 1% mval. Zawartość jonu metakrzemowego waha się w przedziale $0,78 - 1,18 \text{ mval/dm}^3$. Pomiary odczynu wskazują na lekko alkaliczny charakter wód o pH od 7,2 do 7,8.

W badanych wodach rysuje się wyraźnie zróżnicowanie zawartości jonów chlorkowych. W rejonie malborskim, a zwłaszcza w studniach na terenie Malborka, stężenia chlorków są wyższe. Wahają się one od 54 do 146 mg/dm^3 , przy czym w samym Malborku osiągają ponad 100 mg/dm^3 . W wodach kredowych z rejonu elbląskiego stężenia chlorków są znacznie niższe. W studniach nr 27 i 33 wynoszą odpowiednio 20 i 36 mg/dm^3 .

Szerszą charakterystykę występowania chlorków w wodach tego rejonu można znaleźć w pracach B. Kozerskiego (1983) i B. Kozerskiego, A. Kwaterkiewicza (1984).

Jako składnik specyficzny oznaczony był fluor. Spośród wszystkich badanych wód właśnie w wodach kredowych obserwuje się największe wahania jego stężeń od $0,5 \text{ mg/dm}^3$ w Kończewicach (studnia nr 18) do maksymalnego $3,5 \text{ mg/dm}^3$ w studniach nr 11 i 13 w Malborku. Warto zauważyć, że studnie malborskie są najgłębszymi otworami na terenie Żuław. Szczegółowa analiza rozmieszczenia fluoru zamieszczona została w dalszej części opracowania.

WODY W OSADACH TRZECIORZĘDOWYCH

Ponieważ osady trzeciorzędowe występują na Żuławach wyspowo, a zbadano tylko 5 próbek wody, trudno określić w jakim stopniu niniejsze omówienie wyników jest reprezentatywne dla całego obszaru. Wody z utworów trzeciorzędowych wykazują duże podobieństwo do wód niżej leżącego piętra kredowego. Można je podzielić na dwa typy: wodorowęglanowo-sodowe typu I z otworów nr 14, 15, 37, oraz wodorowęglanowo-wapniowe typu I z otworów nr 29 i 30. Charakter chemiczny tych wód wyrażony wzorem Kurłowa przedstawia się następująco (w nawiasach podano liczbę zbadanych próbek wody):

$$(\text{woda } C_1^{\text{Na}})F^{1,0-2,4}M^{0,49-1,163} \frac{\text{HCO}_3^{68-78}\text{Cl}^{13-24}}{\text{Na} + \text{K}^{74-82}\text{Ca}^{11-14}\text{Mg}^{5-11}} T^{12-13} \quad (3)$$

$$(\text{woda } C_1^{\text{Ca}})F^{0,45-0,65}M^{0,381-0,441} \frac{\text{HCO}_3^{76-77}\text{Cl}^{13-15}}{\text{Ca}^{46-52}\text{Na} + \text{K}^{20-32}\text{Mg}^{20-25}} T^{10-12} \quad (2)$$

Charakterystyczna jest zmienna zawartość jonów fluorkowych w zależności od typu wody. W wodach wodorowęglanowo-wapniowych jest mała: w studni nr 30 – $0,45 \text{ mval/dm}^3$, a w studni nr 29 – $0,65 \text{ mg/dm}^3$. Wyraźny jej wzrost obserwuje się w wodach wodorowęglanowo-sodowych: w studni nr 37 wynosi $1,0 \text{ mg/dm}^3$, w okolicach Malborka w studni nr 14 – $1,1 \text{ mg/dm}^3$, zaś w otworze nr 15 – $2,4 \text{ mg/dm}^3$ (pierwszy pomiar) i $1,8 \text{ mg/dm}^3$ (drugi pomiar).

WODY W OSADACH CZWARTORZĘDOWYCH

Wody z osadów czwartorzędowych spośród dotychczas omówionych wykazują największe zróżnicowanie chemiczne. Można wśród nich wyróżnić trzy typy: wodorowęglanowo-wapniowe typu III (studnie nr 2, 3, 6, 17), wodorowęglanowo-sodowe typu I (nr 4, 21, 34, 35) i wodorowęglanowo-wapniowe typu I (studnia nr 38). Typ wód C_{III}^{Ca} występuje tylko w rejonie malborskim, natomiast C_I^{Ca} w elbląskim. Skrócony zapis składu chemicznego wód wyrażony wzorem Kurlowa przedstawia się następująco (w nawiasach podano liczbę zbadanych próbek wody):

$$(\text{woda } C_{III}^{Ca})F^{0.1-1.4}M^{0.196-0.405} \frac{HCO_3^{78-85}Cl^{3-6}}{Ca^{64-78}Mg^{21-25}} T^{13.5-14.0} \quad (4)$$

$$(\text{woda } C_I^{Na})F^{0.45-2.2}M^{0.49-1.087} \frac{HCO_3^{53-75}Cl^{13-42}}{Na+K^{47-89}Ca^{7-39}Mg^{3-15}} T^{13.5-14.0} \quad (4)$$

$$(\text{woda } C_I^{Ca})F^{0.6}M^{0.422} \frac{HCO_3^{82}Cl^8}{Ca^{45}Mg^{28}Na+K^{24}} T^{13} \quad (1)$$

Zawartość fluoru w wodach czwartorzędowych waha się w granicach 0,1 – 2,2 mg/dm³. Z reguły jest ona niska i wynosi mniej niż 0,5 mg/dm³. Tylko w dwóch studniach (nr 3 i 4) stężenie jest podwyższone i kształtuje się odpowiednio 2,2 oraz 1,9 mg/dm³. Na uwagę zasługuje otwór nr 17, w którym pierwsze badanie wykazało niską zawartość fluoru (0,1 mg/dm³), natomiast drugie podwyższoną (1,4 mg/dm³). Tak dużej różnicy między wynikami nie zaobserwowano w żadnej innej badanej studni. Nie zauważono bezpośredniego związku między zawartością fluoru i jonu chlorkowego.

UWAGI O GENEZIE WÓD

W wyniku przeprowadzonych prac należy stwierdzić, że na Żuławach Elbląskich w kredowym, trzeciorzędowym i czwartorzędowym piętrze wodonośnym wyodrębniają się dwa dominujące typy wód. W rejonie malborskim wody mają charakter wodorowęglanowo-sodowy (80% badanych próbek wody), co może świadczyć o ich pewnym przeobrażeniu, natomiast w elbląskim wodorowęglanowo-wapniowy (66% próbek z wyjątkiem próbki ze studni nr 36), wskazujący na wyraźny wpływ współczesnych wód infiltracyjnych. Zróżnicowanie to jest prawdopodobnie zdeterminowane odmiennymi warunkami hydrodynamicznymi północnej i południowej części Żuław.

Badane wody mogą być: reliktowe, reliktowe – przeobrażone mrozowo, infiltracyjne holocenijskie, infiltracyjne plejstocenijskie, infiltracyjne plejstocenijskie – przeobrażone mrozowo oraz mieszane.

Skład chemiczny wód w osadach kredowych, trzeciorzędowych i czwartorzędowych wyklucza ich reliktowe pochodzenie. Wyniki analiz wód w osadach starszych od kredy wskazują, że są to solanki o dużej mineralizacji.

W przypadku ich mrozowego przeobrażenia mogłyby istnieć wody o podobnym składzie chemicznym, jednakże ze względu na brak danych o chemizmie wód występujących na głębokościach przekraczających 250 m nie można tej hipotezy udokumentować. Nie można natomiast wykluczyć, że wody w rejonie Elbląga są młodymi wodami. być może częściowo nawet wieku holocenijskiego, ze względu

na ich wodorowęglanowo-wapniowy charakter. Na ten wiek wskazują wg A. Zuberę (inf. ustna) wyniki badań trwałych izotopów tlenu i wodoru w wodach ze studni nr 29, gdzie $\sigma^{18}\text{O} = 9,5\%$ i $\sigma D = 65,5\%$.

Skład chemiczny wód w rejonie malborskim sugeruje ich wiek plejstoceniowy i mroźne przeobrażenia. W pewnym stopniu potwierdza to wiek wód w Długim Polu, określony na około 32 tys. lat (A. Sadurski, 1976).

Nie można oczywiście wykluczyć, że wszystkie wody są wodami mieszanymi, choć trudno jest na obecnym etapie ocenić udział poszczególnych składników.

PODSUMOWANIE

Rozkład stężeń jonów fluorkowych w wodach badanego obszaru według wyników prac własnych przedstawiono na fig. 2. Układ izolinii pozwolił na sformułowanie pewnych prawidłowości:

- wyraźne maksimum zawartości fluoru w najbliższym sąsiedztwie Malborka, gdzie ujmowane są wody z najgłębszych otworów kredowych; stężenie fluoru sięga tu $3,5 \text{ mg/dm}^3$,

- wzrost stężenia fluoru w okolicy Elbląga.

Wyraźna koncentracja jonów fluorkowych w dwóch różnych rejonach wskazuje, że źródła tych jonów na Żuławach Elbląskich nie są rozmieszczone równomiernie. Rozkład stężeń fluoru na tle budowy geologicznej nie wskazuje na bezpośredni związek między jego zawartością w wodzie a rodzajem osadów, z których ta woda jest ujmowana. Nie widać również związku między rozmieszczeniem studzien a rozkładem stężeń tego pierwiastka.

Jak wynika z przedstawionych profili hydrogeologicznych głębokich otworów badawczych (fig. 1), powierzchnie ciśnień zarówno w paleozoicznych, jak i triaso-jurajskich poziomach wodonośnych są położone wyżej niż powierzchnie ciśnień poziomów w osadach kredowych i trzeciorzędowych. Istnieje więc możliwość zasilania z głębi wód poziomów kredowych i trzeciorzędowych w miejscach, gdzie ciągłość skał izolujących została naruszona. I rzeczywiście, w rejonie Malborka i Elbląga koncentrują się różnego wieku dyslokacje tektoniczne. Należy więc przyjąć, że istnieją ściśle, określone drogi transportu fluoru z głębi, najprawdopodobniej z cechsztynu lub triasu. Transport ten odbywałby się zatem spękaniem położonymi nad strefami zaburzeń tektonicznych skał prekambryjskich, paleozoicznych i mezozoicznych, powstałymi lub odnawianymi w plejstocenie w czasie rozwoju i zaniku lądolodów skandynawskich.

Rozkład stężeń fluoru w rejonie Malborka (fig. 2) jest w przybliżeniu zgodny z przebiegiem uskoku w skałach krystalicznych, wyznaczonego przez K. Karaczuna i in. (1975). Późniejsza koncepcja S. Kubickiego i W. Ryki (1982), dotycząca przebiegu uskoku w tych skałach nie ma odbicia w rozkładzie stężeń fluoru. Jest natomiast bardzo interesujące, że maksymalne zawartości tego pierwiastka znajdują się w sąsiedztwie przecięcia się uskoku obu wspomnianych wyżej koncepcji. Można byłoby z tego wnosić, że istnieją oba te uskoki.

W rejonie Tczewa (na prawym brzegu Wisły) obserwuje się zgodność rozkładu stężeń fluoru z przebiegiem uskoku wyznaczonego przez M. Książkiewicza i in. (1974) na powierzchni podpermskiej.

W sąsiedztwie Elbląga maksymalne stężenia fluoru są obserwowane w rejonie przecięcia się uskoku w skałach krystalicznych, wyznaczonego przez K. Karaczuna

i in. (1975), z prawdopodobnym uskokiem przecinającym dolną część kompleksu permo-mezozoicznego (R. Dadlez, 1980).

Zgodność rozkładu stężeń fluoru z przebiegiem uskoków w prekambrze wynika z zachowania się skorupy ziemskiej przy obciążeniach łańdolodami skandynawskimi. Maksymalne stężenia tego pierwiastka powinny występować tam, gdzie są najmniejsze opory przepływu. Są to miejsca szczególnie intensywnych spękań (np. na przecięciu uskoków) lub obecności skał o lepszych parametrach filtracyjnych. Pierwszy przypadek występuje w rejonie Elbląga, drugi natomiast w rejonie Malborka, gdzie kreda górna reprezentowana jest przez wapienie. W tym drugim przypadku nie można też wykluczyć obecności dodatkowego uskoku.

Istniejące materiały nie pozwalają jednoznacznie określić czy dopływ fluoru z cechsztynu odbywa się współcześnie, czy też zasilił on wody osadów kredowych w plejstocenie, a obecnie obserwuje się tylko jego rozcieńczenie i wędrówkę wraz z płynącą wodą.

Niewątpliwie najkorzystniejsze warunki migracji fluoru ku górze występowały w czasie transgresji łańdolodów, gdy zachodziły pionowe ruchy skorupy ziemskiej o stosunkowo dużej amplitudzie i wody z głębi były wyciskane ku górze. Za możliwością współczesnego dopływu fluoru z głębi przemawiają wyniki najnowszych prac T. Wyrzykowskiego (1985). Stwierdzone przez tego badacza silne obniżanie się powierzchni Ziemi w rejonie Żuław jest prawdopodobnie związane przynajmniej częściowo z siłami wewnętrznymi. Niewątpliwie pociąga to za sobą wzrost ciśnien w wodach głębokich poziomów, powodując zwiększone dopływy do poziomów płytszych.

Politechnika Warszawska
Warszawa, Pl. Jedności Robotniczej
Nadesłano dnia 20 marca 1985 r.

PIŚMIENNICTWO

- BOJARSKI L. (1978) – Solanki paleozoiku i mezozoiku w syneklizie perybaltyckiej. Pr. Inst. Geol., **88**.
- DADLEZ R. red. (1980) – Mapa tektoniczna cechsztyńsko-mezozoicznego kompleksu strukturalnego na Niżu Polskim w skali 1:500 000. Inst. Geol. Warszawa.
- DOWGIAŁŁO J. (1971) – Geneza wód zmineralizowanych w mezozoiku Polski północnej. Biul. Geol. Wyd. Geol. UW, **13**.
- GESCHWIND Z., JURKIEWICZ J. (1952) – Fluor w wodach województwa gdańskiego. Gaz, Woda, **26**, p. 116–119, nr 4.
- KARACZUN K., KUBICKI S., RYKA W. (1975) – Mapa geologiczna podłoża krystalicznego platformy wschodnioeuropejskiej w Polsce w skali 1:500 000. Inst. Geol. Warszawa.
- KOZERSKI B. (1983) – Problems of the salt water origin in the Vistula Delta Aquifers. Estratto da Geologia Applicata E Idrogeologia. Bari, 1983, **18**, cz. II.
- KOZERSKI B., MAJORKOWSKI A. (1976) – Budowa geologiczna i wody podziemne. W: Żuławy Wiślane, p. 113–132. Gd. Tow. Nauk. Gdańsk.
- KOZERSKI B., KWATERKIEWICZ A. (1984) – Strefowość zasolenia wód podziemnych a ich dynamika na obszarze delty Wisły. Arch. Hydrotechn., **31**, z. 3.
- KRÜGER P., OSSENKOPF W. (1969) – Zür Kenntnis des sedimentären Fluorits in Plattendolomit von Caaschwitz, Bezirk Gera. Z. Geol., **15**, p. 414–419, nr 8.

- KSIAŹKIEWICZ M., OBERC J., POŻARYSKI W. (1974) – Mapa tektoniczna Polski w skali 1:1 500 000. Inst. Geol. Warszawa.
- KUBICKI S., RYKA W. red. (1982) – Atlas geologiczny podłoża krystalicznego polskiej części platformy wschodnioeuropejskiej w skali 1:500 000. Inst. Geol. Warszawa.
- MICHALSKI T. (1982) – Zlodowacenia a ruch wód podziemnych i jego wpływ na rozwój rowu Kleszczowa. W: Czwartorzęd rejonu Bełchatowa, p. 169–174. Wyd. Geol. Warszawa.
- MICHALSKI T. (1984) – Miąższość strefy wód o małej mineralizacji w Polsce niżowej efektem wpływu zlodowaceń plejstocenijskich. W: Metody badania wód podziemnych, ich użytkowania i ochrony, p. 100–103. Wyd. Geol. Warszawa.
- MICHALSKI T., STARNAWSKA E. (praca w druku) – Hydrogeologiczne i mineralogiczne przesłanki oceny miąższości plejstocenijskiej wieloletniej zmarzliny w północno-wschodniej Polsce.
- PACZYŃSKI B., PAŁYS J. (1970) – Geneza i paleohydrogeologiczne warunki występowania wód zmineralizowanych na Niziu Polskim. Kwart. Geol., 14, p. 131–146, nr 1.
- POŻARYSKI W., DEMBOWSKI Z. red. (1983) – Mapa geologiczna Polski i krajów ościennych bez utworów kenozoicznych, mezozoicznych i permskich w skali 1:1 000 000. Inst. Geol. Warszawa.
- SADURSKI A. (1976) – Studium zasobów kredowego piętra wodonośnego w rejonie Gdańska. Arch. P. Gd. Gdańsk.
- WAŻNY H. (1975) – Fluor w utworach węglanowych cechsztynu północnej części Niziu Polskiego. Kwart. Geol., 19, p. 569–581, nr 3.
- WYRZYKOWSKI T. (1985) – Mapa prędkości współczesnych pionowych ruchów powierzchni skorupy ziemskiej na obszarze Polski. Inst. Geol. Warszawa.
- БРУСИЛОВСКИЙ С.А., ДВОРОВ В.И. (1967) – Некоторые черты геохимии фтора в термальных и других типах природных вод. В: Региональная геотермия и распространение термальных вод в СССР, стр. 298–308. Наука. Москва.
- КОЗАКОВ А.В., СОКОЛОВА Е.И. (1957) – Условия образования флюорита в осадочных породах (флюоритовая система). Труды Инст. Геол. Наук СССР, 114, стр. 22–65.
- ЛЕТРАКОВ Е.В., КОЗЛОВА Э.В., САРСЯНЦ Н.А. (1973) – О некоторых особенностях миграции фтора в подземных водах Молдавии. Вест. Ленингр. Унив., 12, Геология, География, 2.

Халина ЛАЗАЖ, Ришад ОЛЕКСУВ, Лидия ГАЙКОВСКА-СТЕФАНЬСКА, Томаш МИХАЛЬСКИ

ФТОР В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ ВИСЛЕНСКИХ ЖУЛАВ

Резюме

В восточной части Висленских Жулав (к востоку от Вислы) концентрация фтора в водах меловых, третичных и четвертичных отложений согласно фондовым материалам (до 1984 г) достигала 3,2 мг/дм³. В то же время, согласно исследованиям 1984 г, концентрация этого элемента возросла до 3,5 мг/дм³ (фиг. 2).

В статье кратко рассмотрено содержание и условия миграции фтора в земной коре, а также его присутствие в районе Жулав на фоне геологического строения этого района. Основываясь на данных Х. Важны (1975), которая доказала наличие больших концентраций этого элемента в цехштейне Балтийской синеклизы, авторы предлагают концепцию путей его перемещения вместе с подземными водами. Схема геологического строения района представлена на фиг. 1.

По данным анализов проб подземных вод, отобранных одновременно из 32 скважин, доказано существование в этом районе горизонтальной гидродинамической зональности пресных вод. В районе Эльблонга залегают большей частью гидрокарбонатно-кальциевые воды, а в районе

Мальборка — гидрокарбонатно-натриевые. Только в одном колодце на севере Жулав отмечено присутствие хлор-натриевых вод. Их минерализация превышает 1,5 г/дм³.

Такое разнообразие типов вод вероятно обусловлено различными гидродинамическими условиями. Химический состав вод в районе Элблонга свидетельствует о их молодом (голоценовом) возрасте. Воды района Мальборка предположительно плейстоценового возраста.

Анализируя изменчивость химического состава вод и концентрации фтора в сочетании с расположением нарушений в докембрийских и мезозойских отложениях, авторы пришли к выводу о том, что фтор мигрирует в мезозойских отложениях по трещинным зонам, образовавшимся или возрожденным в процессе надвигов и исчезновения скандинавских ледников.

Материалы, имеющиеся в распоряжении авторов, не позволяют однозначно установить, происходит ли в настоящее время приток фтора из цехштейна либо триаса, или неловые воды насыщены ним в плейстоцене, а теперь наблюдается только процесс его разжижения и перенос текучими водами. Несомненно, что самые благоприятные условия для миграции фтора существовали в процессе трансгрессии континентальных ледников, когда происходили крупные вертикальные подвижки земной коры и воды из глубин выжимались к поверхности.

Halina ŁAZARZ, Ryszard OLEKSÓW, Lidia GAJKOWSKA-STEFAŃSKA, Tomasz MICHALSKI

FLUORINE IN GROUNDWATER IN EASTERN ŻUŁAWY WIŚLANE REGION

Summary

The unpublished records compiled till 1984 show concentrations of fluorine up to 3.2 mg/dm³ in groundwaters from rocks of the Cretaceous, Tertiary and Quaternary age in eastern part of the Żuławy Wiślane region, east of the Vistula River. Simultaneous tests made in 1984 showed that the concentrations already rised up to 3.5 mg/dm³ (Fig. 2).

The paper presents brief discussion of distribution and conditions of migration of fluorine in the Earth crust and, subsequently, presence of that element in Żuławy at the background of geological structure of this region. With reference to the record of high concentrations of that element in the Zechstein of the Peribaltic Syncline, presented in the papers by H. Ważny, the Authors put forward a conception of migration routes of fluorine towards the Earth surface along with groundwater. Figure 1 shows a scheme of geological structure of the studied region.

The analysis of water samples taken simultaneously in 32 wells made it possible to trace horizontal hydrochemical zonation in fresh waters of the studied region. Hydrogen-carbonate-calcium waters predominate in the Elbląg area, and hydrogen-carbonate-sodium — in the Malbork area, whereas chlorine-sodium ones remain known from a single well in northern part of the Żuławy region. Mineralization of the latter is over 1.5 g/dm³. The above differentiation is possibly due to different hydrodynamic conditions. Chemical composition indicates young (Holocene) age of waters from the Elbląg area whereas those from the Malbork area may of the Pleistocene age.

The analysis of variability in chemical composition of waters and concentration of fluorine in relation to the course of faults in Precambrian, Paleozoic, and Mesozoic rock sequences showed that fluorine migrates along fractures cutting Mesozoic rocks. The fractures originated or became rejuvenated in times of transgressions and regressions of Scandinavian icesheets.

The available data appear insufficient for unequivocal solution of the question whether fluorine migrates at present from the Zechstein (or Triassic) or it was supplied to Cretaceous aquifer waters in the Pleistocene and at present we are merely dealing with its dilution and migration along with water flow. The conditions from times of transgressions of icesheets, i.e. times of large-amplitude crustal movements and squeezing water from large depths upwards, may be interpreted as most advantageous for migration of fluorine.