

FLUOR (F⁻) W WODACH TERMALNYCH CIEPLIC ŚLĄSKICH

FLUORINE (F⁻) IN THERMAL WATERS OF CIEPLICE ŚLĄSKIE

Barbara Kielczawa - Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wroclawska

W artykule omówiono zawartości jonów fluorkowych w poszczególnych ujęciach wód termalnych w Cieplicach Śląskich. Określono stopień nasycenia omawianych wód względem głównych mineralów skalotwórczych i prawdopodobnych produktów ich wietrzenia. Omawiane wody termalne są przesycone fluorytem. Przedstawiono analizę zależności pomiędzy głównymi składnikami wód i jonami F⁻. Podjęto próbę określenia pochodzenia fluorków obecnych w wodach termalnych Ciepliec Śląskich.

Słowa kluczowe: Cieplice Śląskie, skały krystaliczne, wody termalne, fluor

The article describe the contents of fluoride ions in particular intakes of thermal waters in Cieplice Śląskie. The saturation state for main minerals and their possible weathering products is shown and the thermal water is found out to be saturated for fluorite. The analysis of the relationship between the main components of water and ions F⁻ was presented. An attempt to determine the origin of fluoride in thermal waters of Cieplice Śląskie was made.

Keywords: Cieplice Śląskie, crystalline rocks, thermal waters, fluorine

Wstęp

Wody termalne Ciepliec Śląskich Zdroju znane są i stosowane w balneologii od kilku wieków. W pierwszej połowie XV w. ujęto pierwsze źródło, natomiast odwierty wykonano w pierwszej połowie XIX w. W latach 70. XX w. odwiercono dwa głębokie otwory, C-1 (661 m) i C-2 (750 m), przy czym pierwszy z wymienionych 20 lat później (w 1995 r.) pogłębiono do 2002,5 m.

W budowie geologicznej okolic Ciepliec Śląskich wyróżnić można krystaliczne podłoże (proterozoicznopaleozoiczne) oraz jego czwartorzędową pokrywę zbudowaną ze skał osadowych. Skały krystaliczne stanowią największą jednostkę tektoniczną zachodnich Sudetów – blok karkonosko-izerski. W jego skład wchodzi mniejsze jednostki zróżnicowane zarówno litologicznie, jak i wiekowo. Centralną część stanowi waryscyjska intruzja granitowa (granit Karkonoszy) otoczona seriami skał metamorficznych (metamorfik izerski, metamorfik południowych Karkonoszy, metamorfik kaczawski). Intruzję granitową budują głównie granity porfirowate (monzogranity), granity średnio- i równoziarniste oraz drobnoziarniste (aplitowe). Serie metamorficzne to przede wszystkim zróżnicowane strukturalnie gnejsy (słojowe, oczkowe, smużyste), granitognejsy z wtrąceniami amfibolitów, łupków łyszczkowych, chlorytowych, kwarcytów, skał kwarcowo-turmalinowych, żył kwarcowych, lamprofirów [1, 2, 3, 4].

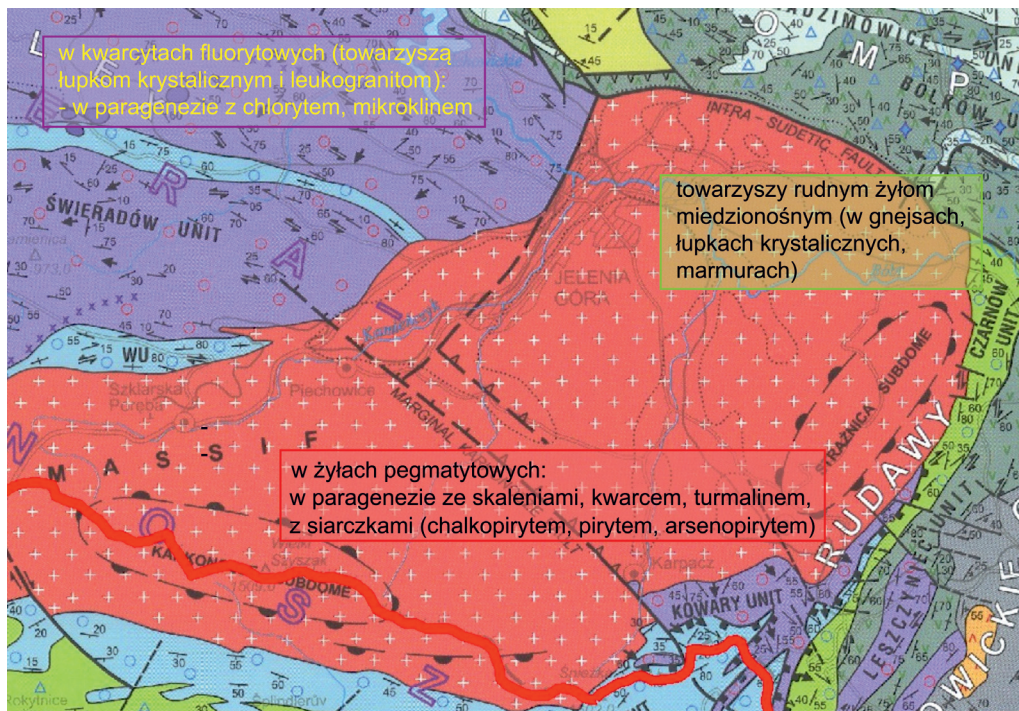
Obecnie wody lecznicze w Cieplicach Śląskich Zdroju eksploatowane są ośmioma ujęciami (Antoni, Basenowe Damskie, Basenowe Męskie, Nowe, C-1 i C-2, Marysieńka, Sobieski – rys. 1). Pod względem chemicznym przynależą one do dwóch głównych typów hydrochemicznych: SO₄-HCO₃-(Cl)-Na-(Ca)

oraz HCO₃-SO₄-(Cl)-Na-Ca. Spośród składników farmakodynamicznych obecne są kwas metakrzemowy (H₂SiO₃) oraz jon fluorkowy (F⁻). Mineralizacja wód zawiera się w przedziale od 493 mg/l (ujęcie Antoni) do około 1000 mg/l (ujęcie Sobieski), natomiast temperatury na wypływie zmieniają się w zakresie od około 16°C (Antoni) do około 87°C (C-1).



Rys. 1. Lokalizacja ujęć wód termalnych w Cieplicach Śląskich [na podst. 6].
Objaśnienia: nazwy ujęć: 1-Marysieńka, 2-Sobieski, 3-Antoni, 4-Nowe, 5-Basenowe Męskie, 6-Basenowe Damskie, C-1, C-2; a-uskok Kamiennej, b- uskok źródłowy wód termalnych, c-północny uskok Parku Zdrojowego, d-uskok południowy Parku Zdrojowego, e-uskok Wrzosówki.

Fig. 1. Location of thermal water intakes in Cieplice Śląskich [on basis 6].
Caption: names of intakes: 1-Marysieńka, 2-Sobieski, 3-Antoni, 4-Nowe, 5-Basenowe Męskie, 6-Basenowe Damskie, C-1, C-2; a-Kamienna fault, b-thermal springs a fault, c-the north fault of Spa Park, d-the south fault of Spa Park, e-Wrzosówka fault



objaśnienia:
caption:



Rys. 2. Mineralizacja fluorytowa na tle budowy geologicznej rejonu Cieplice Śląskie [na podst. 11, 1; 12]

Rys. 2. Fluorite mineralization on the background of geological structure at Cieplice Śląskie [on basis 11, 1, 12]

Jak podaje Ciężkowski et al. [5] wody współczesnej infiltracji eksploatowane są ujęciem Sobieski. W ujęciu Antoni i Marysieńka występują natomiast wody mieszane o zmiennym udziale składowej współczesnej, natomiast bez udziału wód współczesnych są wody z pozostałych ujęć.

Analiza pochodzenia jonów fluorkowych (F⁻)

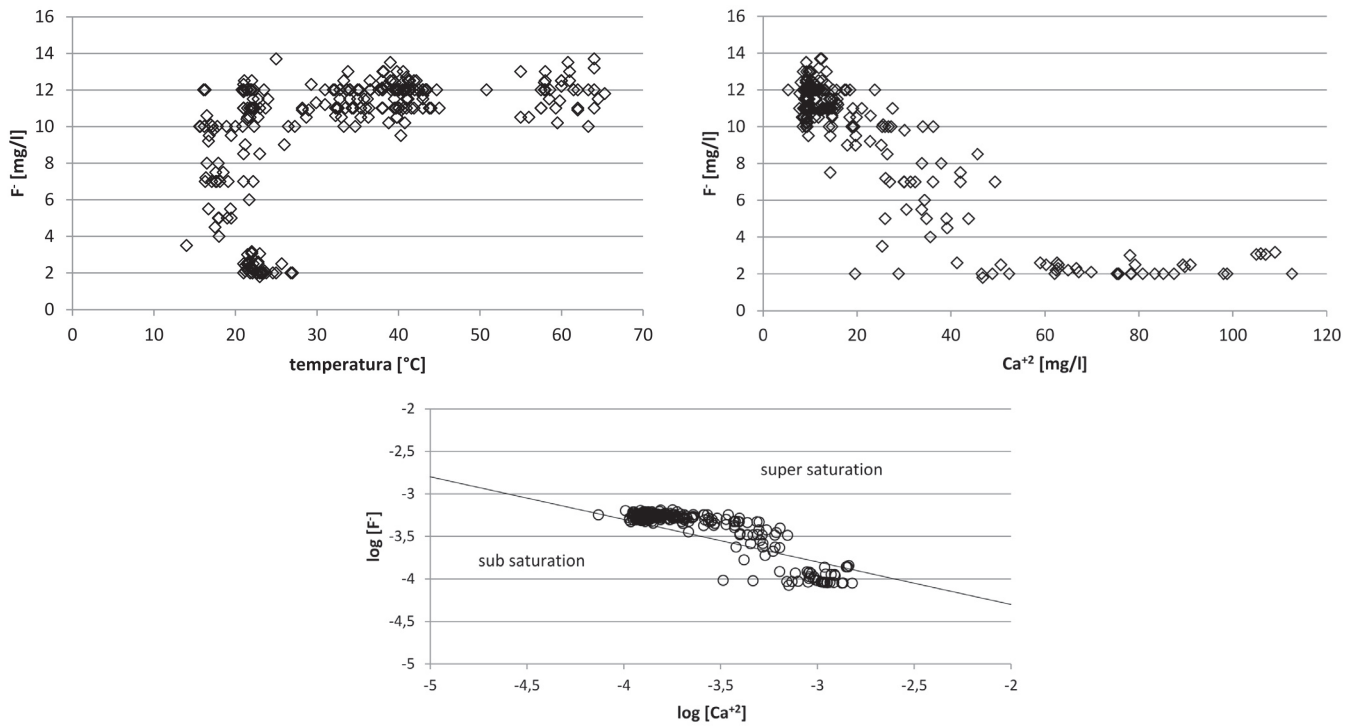
Fluor należy do grupy mikroskładników o znaczeniu farmakodynamicznym i zgodnie z ustawą Prawo geologiczne i

górnictwie, jako leczniczą określa się wodę zawierającą nie mniej niż 2 mg/l jonu fluorkowego [7]. Marszałek [2] określił średnie zawartości tego jonu w wodach zwykłych Kotliny Jeleniogórskiej pochodzących z utworów krystalicznych na poziomie 0,23 mg/l przy wartościach 1-3 mg/l dla rejonu Cieplice Śląskie. Omawiane wody lecznicze charakteryzują się stężeniami jonów F⁻ od 2 mg/l (Sobieski) do 13,7 mg/l (C-2).

Generalnie głównymi minerałami źródłowymi jonów fluorkowych w wodach podziemnych są fluoryt (CaF₂), fluoroapatyt (Ca₅(PO₄)₃F), kriolit (Na₃AlF₆), sellait (MgF₂). Potencjalnie fluoronośnymi mogą być także apatyt (Ca₅(Cl,F,OH)(PO₄)₃), amfibole (hornblenda: Ca₂(Mg,Fe,Al)₅(Al,Si)₈O₂₂(OH,F)₂, tremolit: Ca₂Mg₅Si₈O₂₂(OH,F)₂), łyszczki (biotyt: K₂(Mg,Fe)₄(Fe,Al)₂(Si₆Al₂O₂₀)(OH)₂(F,Cl)₂, flogopit: KMg₃(Si₃Al)O₁₀(F,OH)₂, muskowit), turmaliny: (Na,Ca)(Mg,Li,Al,Fe²⁺,Fe³⁺)₃(Al,Mg)₆(BO₃)₃Si₆O₁₈(OH,O,F)₄, topaz (Al₂SiO₄(F,OH)₂ [8]. Dzieje się tak, ponieważ wielkości promieni jonowych grupy OH⁻ i jonu F⁻ są zbliżone, zatem może dochodzić do ich wzajemnej wymiany w strukturach wymienionych minerałów [9]. Jak podaje Mroczkowska [10], w Sudetach fluor często towarzyszy siarczkowej mineralizacji skał (rys. 2). Strefy takiej mineralizacji, w postaci soczew i pokładów, występują we wcześniej wymienianych łupkach łyszczkowych i chlorytowych [11], którym krążą cieplickie wody [2], podjęto próbę określenia pochodzenia jonów F⁻ obecnych w tych wodach.

Długi czas przebywania omawianych wód w ośrodku skalnym i znaczną głębokość systemu ich krążenia może potwierdzać pozytywna korelacja zawartości jonów F⁻ i temperatury wód (rys. 3) [13].

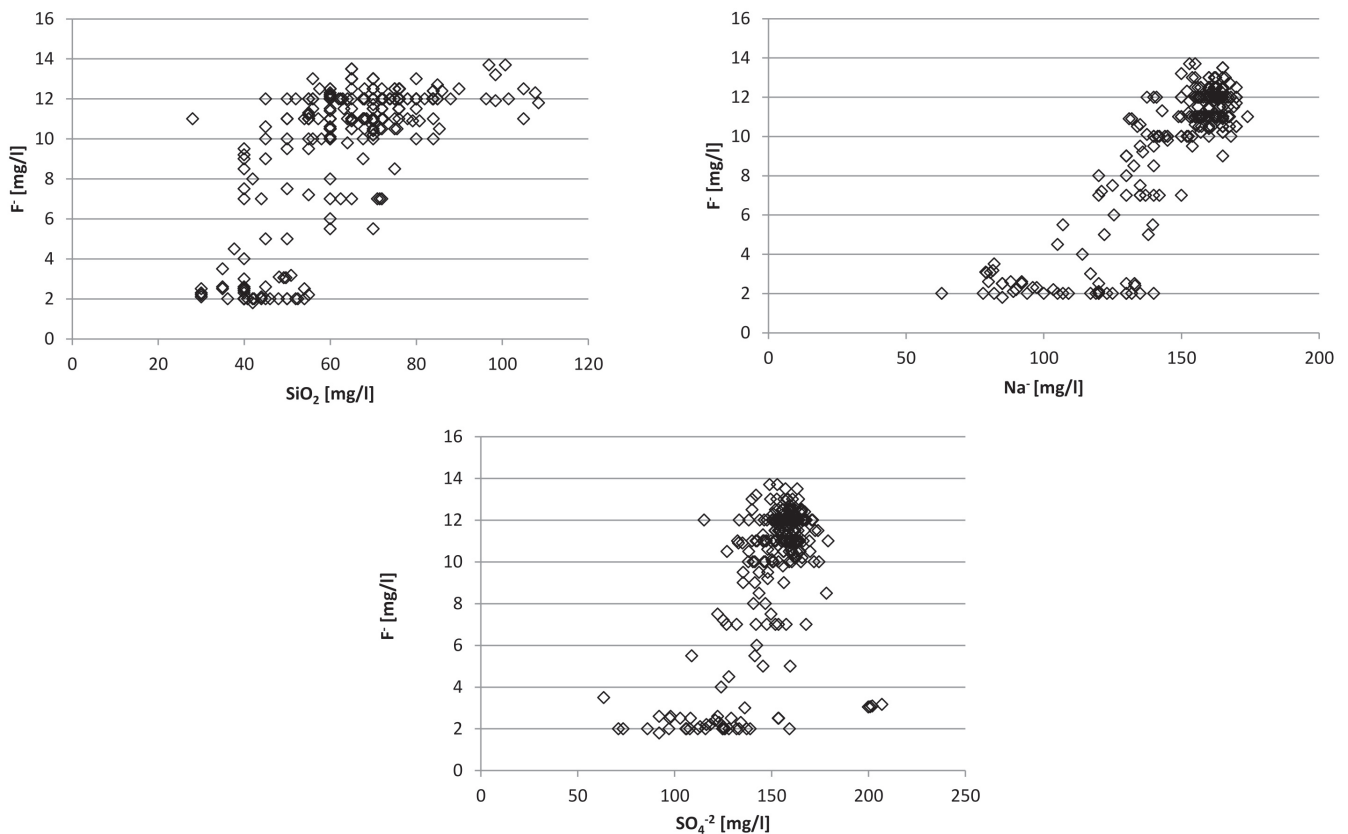
Korelacje udziału jonów F⁻ i Ca²⁺ (rys. 3b) wskazują na rozpuszczanie fluorytu jako źródło ich pochodzenia w badanych wodach. Intensywność rozpuszczania tego minerału uzależniona jest od stężenia jonów Ca²⁺, przy czym wraz ze wzrostem tej wartości może dochodzić do wytrącania wtórnego kalcytu. Wspomnieć tutaj należy, iż cienkie żyłki, prawdopodobnie wtórnego, kalcytu obserwowano w rdzeniach wiertniczych podczas głębienia otworu C-1 [14]. Dodatkowych jonów wapniowych mogą dostarczać rozpuszczone hornblenda, apatyt i plagioklasy. Analiza aktywności jonów fluorkowych



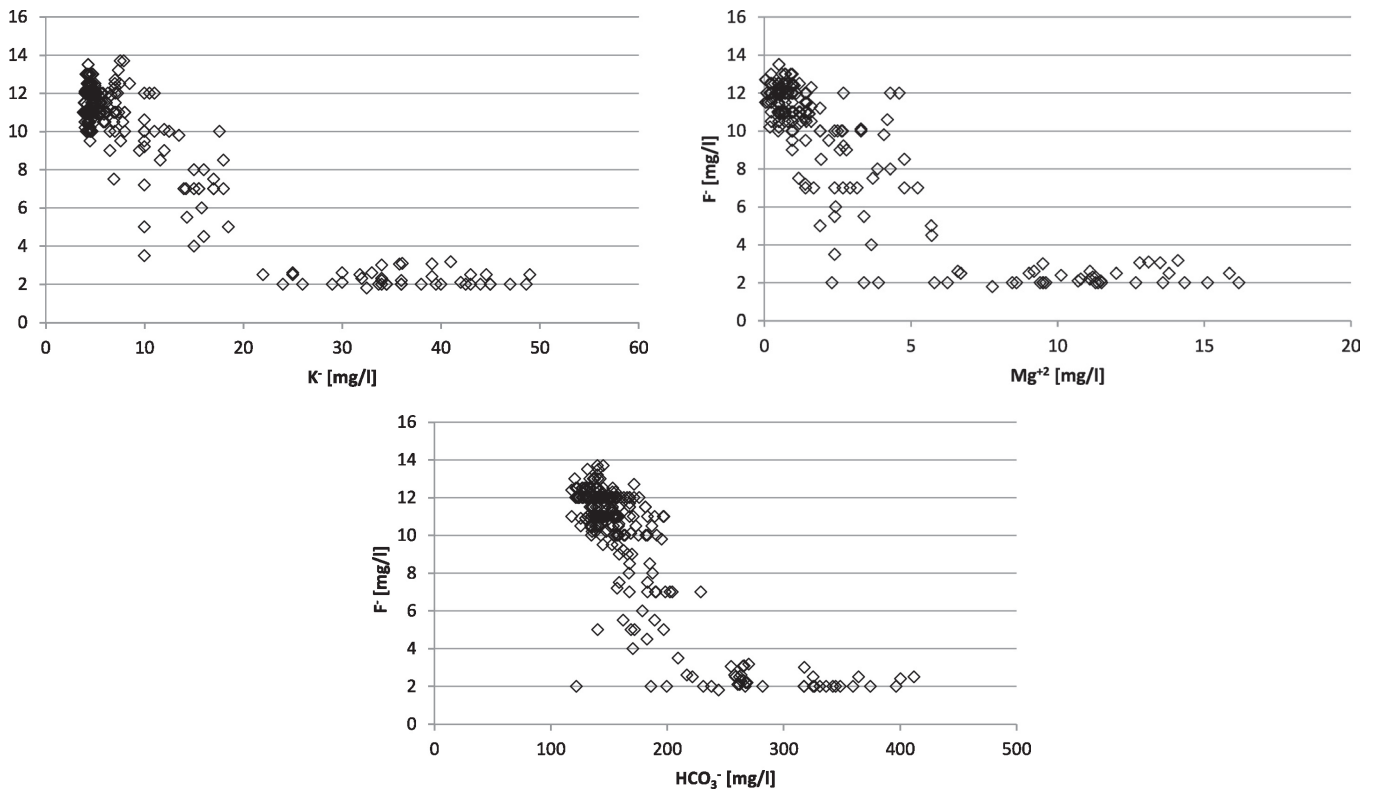
Rys. 3. Zmienności stężeń jonów fluorkowych (F⁻) w zależności od: a - temperatury wód, b - stężenia jonów wapniowych (Ca⁺²) oraz c - poziomu nasycenia wód termalnych dla fluoru
 Fig. 3. Variability in the concentrations of fluoride ions depending on: a - temperature of water, b - concentration of Calcium ions (Ca⁺²), c - the saturation state of thermal waters with respect to fluoride

i wapniowych wskazuje na zależność stężeń tych pierwszych od stopnia nasycenia wód fluorytem (rys. 3c). Korelacja udziału jonów F⁻ z rozpuszczoną krzemionką (SiO₂) (rys. 4a) i jonami sodowymi (Na⁺) (rys. 4b) sugeruje minerały krzemianowe i/lub glinokrzemianowe jako dodatkowe źródło fluoru.

Podobna zależność pomiędzy jonami siarczanowymi (SO₄⁻²) (rys. 4c) i fluorkowymi może wskazywać na ich związek z utlenianiem minerałów siarczkowych, a to może przemawiać za wspomnianym wcześniej poglądem Mroczkowskiej [10] o współwystępowaniu fluoru z mineralizacją siarczkową.

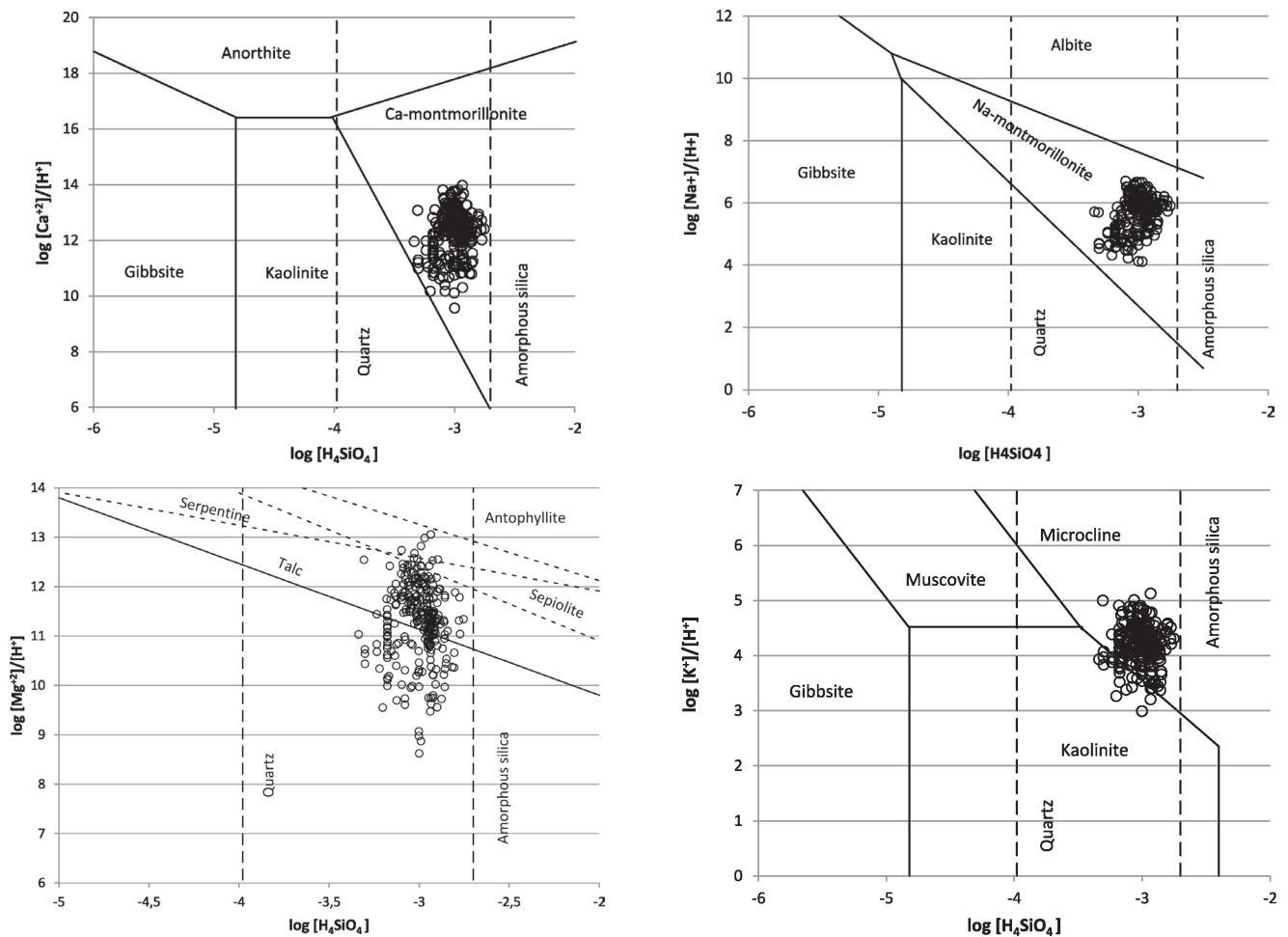


Rys. 4. Zależności stężeń jonów fluorkowych od zawartości: a - rozpuszczonej krzemionki, b - jonów sodowych (Na⁺) oraz c - jonów siarczanowych (SO₄⁻²)
 Fig. 4. Plot of fluoride ion concentration (F⁻) versus: a - SiO_{2(aq)}, b - Na⁺, c - SO₄⁻²



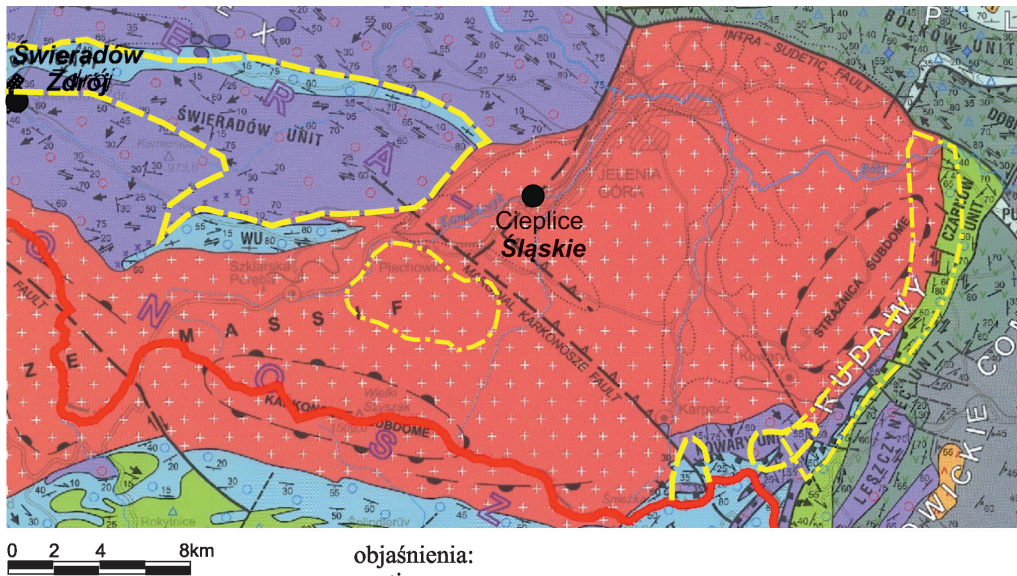
Rys. 5. Zależności stężeń jonów fluorkowych od zawartości: a – jonów potasowych (K^+), b – jonów magnezowych (Mg^{+2}), c – jonów wodorowęglanowych (HCO_3^-)

Fig. 5. Relationships between fluoride ion concentration (F^-) and: a – K^+ , b – Mg^{+2} , c – HCO_3^-



Rys. 6. Wody Cieplice Śląskich Zdroju na diagramach stabilności: a – anortytu, b – albitu, c – krzemianów magnezu, d – skaleni potasowych [na podst.: 17, 18, 19]

Fig. 6. The stability diagrams for: a – anorthite, b – albite, c – Mg-silicates, d – K-feldspars and its weathering products [on basis 17, 18, 19]



objaśnienia:
caption:

- granica państwa
borderline
- obszary o podwyższonej zawartości jonów fluorokowych (F⁻) w wodach podziemnych (na podst. Mroczkowska, 1978)
areas with increased content of fluoride ions (F⁻) in ground waters (on basis Mroczkowska, 1978)
- zasięg obszarów zasilania składowej infiltracyjnej (Ciężkowski i in., 1996)
range of recharge areas of meteoric waters (Ciężkowski et al., 1996)

pozostałe objaśnienia jak na rys.2.

Rys. 7. Obszary zasilania składowej infiltracyjnej wód termalnych oraz obszary podwyższonych stężeń jonów fluorokowych (F⁻) na tle budowy geologicznej rejonu Cieplice Śląskich [na podst.: 5, 10, 12]

Fig. 7. Recharge areas of meteoric component in thermal waters and areas with increased concentration of F⁻ ions on the background of geological structure at Cieplice Śląskie [on the basis: 5, 10, 12]

Natomiast ujemna zależność stężeń jonów fluorokowych z jonami potasowymi (K⁺) (rys. 5a), magnezowymi (Mg²⁺) (rys. 5b) i wodorowęglanowymi (HCO₃⁻) (rys. 5c) sugeruje raczej bardzo ograniczony udział glinokrzemianów jako minerałów

fluoronośnych [15, 16].

Prawdopodobny wpływ minerałów na skład chemiczny omawianych wód nakreślają wyniki analizy aktywności jonów głównych. Położenie wód cieplickich na diagramach stabilności

Tab. 1. Wartości wskaźników nasycenia dla wód termalnych Cieplice Śląskich względem wybranych minerałów i produktów ich wietrzenia

Tab. 1. The SI (saturation index) values for thermal waters at Cieplice Śląskie for selected minerals and their weathering products

minerał nazwa ujęcia	albit albite	anortite anortyt	Ca-montm Ca-montm	fluorite fluoryt	gibbsite gibbsyt	kaolinite kaolinit	K-skaleń K-feldspar	K-lyszczyk K-mica	kwarc quartz	SiO ₂ aq	kalcyt calcite	chalcodon chalcodon
Antoni	0,15	-3,13	3,68	0,34	0,69	4,30	1,60	8,60	1,00	-0,26	-0,55	0,60
	1,28	-1,49	4,98	0,66	1,10	5,20	2,70	10,40	1,10	-0,20	-0,07	0,67
C-2	-2,46	-5,22	-4,08	-0,02	-2,20	-2,40	-2,00	-0,47	0,48	-0,60	0,16	0,16
	1,40	1,37	5,77	-0,07	1,90	6,10	1,80	11,40	0,69	-0,40	-0,68	0,35
Marysienka	0,00	-4,16	1,67	0,34	-0,25	2,40	0,89	6,00	1,10	-0,24	-0,47	0,61
	0,54	-1,68	4,07	0,23	1,30	4,90	1,40	9,60	0,70	-0,59	-0,49	0,26
Basenowe Męskie	0,32	-2,35	1,75	0,02	-0,17	2,40	0,95	6,30	0,91	-0,27	-0,20	0,53
	1,31	-0,47	4,91	0,03	1,20	5,20	2,00	10,10	0,93	-0,30	-0,66	0,54
	-1,83	-6,14	-3,85	0,15	-2,40	-2,40	-1,20	-0,40	0,78	-0,40	0,33	0,39
Nowe	0,44	-2,33	2,78	0,25	0,37	3,40	1,30	7,70	0,91	-0,30	-0,23	0,49
	-0,02	-3,17	0,98	0,17	-0,50	1,70	0,68	5,30	0,93	-0,28	-0,11	0,53
	0,81	-1,46	1,79	0,19	-0,20	2,20	1,50	6,70	0,93	-0,29	0,43	0,53
	-0,12	-3,22	0,65	0,26	-0,60	1,50	0,59	5,10	0,88	-0,36	0,13	0,46

minerałów skałotwórczych i produktów ich wietrzenia (rys. 6) oraz wartości wskaźników nasycenia (tab. 1) wskazują na przesylenie omawianych wód minerałami ilastymi i potasowymi luszczkami.

Rozpuszczaniu ulegają minerały z grupy plagioklazów, potasowo-magnezowe luszczki, amfibole oraz uwodnione krzemiany magnezu. Obserwuje się równowagę ze skaleniami potasowymi, kalcytem, fluorytem oraz krzemionką (chalcedonem). Zatem fluoryt w takich samych ilościach może się rozpuszczać jak i wtórnie krystalizować. Z drugiej strony rozpuszczające się krzemiany i glinokrzemiany dostarczając do wód głównych kationów (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}) umożliwiają wytrącanie się wtórnego kalcytu, a to znowu prowadzi do intensyfikacji rozpuszczania fluorytu. Jednakże należy zauważyć, że fluoryt wykazuje mniejszą rozpuszczalność ($K=10^{-10,57}$) zatem nie może dojść do wytrącania wtórnego kalcytu ($K=10^{-8,48}$) zanim pojawi się wtórny fluoryt [17].

Wnioski

Trudno jest jednoznacznie określić źródło jonów fluorkowych obecnych w wodach Cieplic Śląskich Zdroju. Najprawdopodobniej rozpuszczający się fluoryt jest głównym źródłem tych jonów. Prawdopodobnie znaczny wpływ mają również wietrzejące minerały z grupy krzemianów ponieważ jak podaje Żaba [1] w wyniku procesów metasomatycznych (głównie sodowych

emanacji) dochodziło w kompleksach skalnych omawianego obszaru do tworzenia się skupień/gniazd turmalinowych i skał kwarcowo-fluorytowych (do 50% objętościowych fluorytu), które zapewne stanowią znaczące źródło fluoru.

Zaproponowane przez Ciężkowskiego i in. [5] położenie obszarów zasilania składowej infiltracyjnej wód termalnych Cieplic Śląskich (rys. 7) potwierdza możliwość dostarczania jonów fluorkowych z rozpuszczanych skał wschodniej, metamorficznej osłony granitu karkonoskiego (np. z Rudaw Janowickich). Jednakże nakreślone przez Mroczkowską [10] obszary o anomalnych stężeniach fluorków w zwykłych wodach podziemnych tego rejonu Sudetów sugerują, iż znaczny wpływ na obecność jonów F^- w wodach termalnych Cieplic mają także wody infiltrujące z metamorfiku izerskiego (rys. 7). Wspomnieć tutaj należy, iż możliwość zasilania omawianego złoża wód termalnych z terenów położonych na zachód od uzdrowiska rozważali Dowgiałło [20], Fistek & Dowgiałło [14] czy Marszałek [2].

Literatura

- [1] Żaba J., *Geneza oraz metamorficzna ewolucja gnejsów i granitoidów Masywu Izerskiego Stogu*, Sudety zachodnie, Geologia Sudetica, 1984, vol. XIX, No 2, ISSN 0072-100X
- [2] Marszałek H., *Kształtowanie zasobów wód podziemnych w rejonie Kotliny Jeleniogórskiej*, Acta Universitatis Wratislaviensis, No 2993, Wyd. Uniw. Wroc., ss. 169-182. Wrocław 2007
- [3] Marszałek H., *Strefowość hydrogeologiczna w rejonie Kotliny Jeleniogórskiej (Sudety zachodnie)*, Biul. PIG, 2010, No 440: 87-100. ISSN 1644-0870
- [4] Marszałek M., Mickiewicz A., *Fluor w wodach podziemnych krystaliniku karkonosko-izerskiego jako wskaźnik głębokości krążenia*, [w:] Kuczera M. (red.) – Nowe trendy w Naukach Przyrodniczych 3, t. II, Wyd. CREATIVETIME, Kraków 2012
- [5] Ciężkowski W., Doktor S., Graniczny M., Kabat T., Kozłowski J., Liber-Madziarz E., Przylibski T., Teisseyre B., Wiśniewska M., Zuber A., *Próba określenia obszarów zasilania wód leczniczych pochodzenia infiltracyjnego w Polsce na podstawie badań izotopowych*. Zał. 3 – złoża wód leczniczych Cieplic Śląskich Zdroju, arch. ZBU „Zdroje”, Wrocław 1996
- [6] Dowgiałło J., *Thermal water prospecting results at Jelenia Góra – Cieplice (Sudetes, Poland) versus geothermometric forecasts*, Envir. Geol., 2000a, Vol 39, No. 5: 433-436. ISSN 0943-0105
- [7] Dz.U. 2015, poz. 196 - Ustawa z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnicze.
- [8] Brindha K., Elango L., *Fluoride in groundwater: causes, implications and mitigation measures*, [w:] Monroy S.D. (ed.), *Fluoride: Properties, Applications and Environmental Management*, ss. 111-136, 2011
- [9] Edmunds M., Smedley P., *Fluoride in natural waters*, [w:] Sellinus O. (ed.) – *Essentials of medical geology, impacts of the natural environment on public health*, Elsevier Academic Press, US, ss. 301-329, 2005
- [10] Mroczkowska B., *Występowanie fluoru w wodach sudeckich*, Arch. PIG Oddz. Dolnośląski, Wrocław 1978
- [11] Piestrzyński A., Mochnacka K., *Uwagi o mineralizacji siarczkowej towarzyszącej strefom cynonoznym Pasma Kamienieckiego – Sudety Zachodnie*, [w:] Ciężkowski W., Wojewoda J., Żelaźniewicz A. (red.) -Sudety Zachodnie – od wendy do czwartorzędu, Wyd. WIND, Wrocław 2003
- [12] Żak Stanisław, Przylibski Tadeusz, Ciężkowski Wojciech, *Określenie zawartości dwutlenku węgla w powietrzu glebowym w Sudetach w rejonach występowania szczaw*, Oficyna Wyd. PWroc., Wrocław 2008
- [13] Chae G-T., Yun S-T., Mayer B., Kim K-H., Kim S-Y., Kwon J-M., Kim K., Koh Y., *Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea*, Science of the Total Environment, 2007, No 385:272-283. ISSN 0048-9697

- [14] Fistek J., Dowgiałło J., *Wody termalne Cieplic Śląskich w świetle badań geologiczno-poszukiwawczych wykonanych w latach 1969-1973 i 1997-1998*, [w:] Ciężkowski W., Wojewoda J., Żelaźniewicz A. (red.) - Sudety Zachodnie – od wendy do czwartorzędu, Wyd. WIND, ss. 207-224, Wrocław 2003
- [15] Chae G-T., Yun S-T., Kwon M-J., Kim Y-S., Mayer B., *Batch dissolution of granite and biotite in water: implication for fluorine geochemistry in ground water*, *Geochemical Journal*, 2006, v. 40: 95-102. ISSN 1880-5973
- [16] Jagadeshan G., Kalpana L., Elango L., *Hydrogeochemistry of high fluoride groundwater in hard rock aquifer in s part of Dharmapuri District, Tamil Nadu, India*, *Geochemistry International*, 2015, vol. 503, No 6: 554-564. ISSN 0016-7029
- [17] Appelo C.A.J., Postma D., *Geochemistry groundwater and pollution*, Balcema Publ., Leiden 2007
- [18] Langmuir D., 1997 – *Aqueous environment al geochemistry*, Prentice Hall, US.
- [19] McSween H., Richardson S., Uhle M., *Geochemistry, pathways and processes*, Columbia Univ. Press, US, 2003
- [20] Dowgiałło J., *The Sudetic geothermal region of Poland – new findings and further prospects*, *Proceedings World Geothermal Congress*, 2000, Kyusu-Tohoku, Japan, May 28 – June 10, ss. 1089-1094, 2000b



Kopalnia Dolomitu „Libiąż”

fot. Maria Brych