

Z Katedry Geologii UMCS
Kurator: prof. dr Adam Malicki

Jan Stanisław POPIEL

**Zagadnienie ilościowej zawartości fluoru w wodach gruntowych
województwa lubelskiego**

**Проблема количественного содержания фтора в грунтовых водах
Люблинского воеводства**

**Problème du contenu quantitatif du fluor dans les eaux souterraines
de la voïvodie de Lublin**

Charakterystyka hydrochemiczna wód gruntowych nie jest jeszcze opracowana wystarczająco i w ostatnich latach nastąpiło nasilenie badań nad zawartymi w nich pierwiastkami śladowymi. Zagadnienie to wiąże się z ważną biologiczną rolą, jaką przypisuje się wielu mikroelementom. Do pospolitych, choć niezbyt obfitych składników skorupy ziemskiej należy też fluor. „Przeciętna jego ilość w skałach magmowych wynosi 0,03% wag. Najważniejszą koncentrację fluoru w środowiskach czysto osadowych spotykamy w złożach fosforytowych i apatytowych, gdzie jest związany z fosforanem wapnia” (15).

Wielu autorów wiąże występowanie tego pierwiastka w wodach gruntowych z apatytem Ca_5F , $\text{Cl}/\text{PO}_4/3$. Wśród skał magmowych i metamorficznych znany jest apatyt fluorowy, zawierający w swym składzie 42,2% P_2O_5 i 3,7% F. Apatyt jest przedstawicielem grupy minerałów mało odpornych na wietrzenie. W skałach osadowych jako minerał ciężki jest produktem wietrzenia skał krystalicznych (11).

Zawartość fluoru w wodach gruntowych Polski jest na ogół niewielka i wynosi najczęściej poniżej 1 mg/l (tab. 1). Do wyjątkowych wypadków należy zaliczyć wartości rzędu kilku mg/l. Na przykład w obrębie nowego zagłębia Śląsko-Krakowskiego w kotlinie Oświęcimskiej ilość fluoru w wierceniu na głębokości 630—700 m wynosi 6,5—8 mg/l (8).

A. Kleczkowski (7) podaje, że w szeregu studzien obszaru Równiny Hopei w Tientsinie wykryty został fluor w ilości 5—7 mg/l. Wody powierzchniowe rzek i mórz zawierają przeważnie dziesiątne części miligrama lub jeszcze mniejsze ilości tego mikroelementu (1, 16). S. Krulisz (10) informuje, że w ujęciu powierzchniowym wody pitnej na terenie woj. katowickiego zawartość fluoru wynosi 0,0—0,27 mg/l.

Z punktu widzenia zdrowotnego wskazane jest, aby wody gruntowe przeznaczone do picia zawierały optymalną ilość fluoru w granicach 1 mg/l. Zarówno nadmiar jak i niedobór tego pierwiastka w wodach pitnych jest szkodliwy. Ponieważ większość eksploatowanych wód gruntowych charakteryzuje się małą ilością tego mikroelementu, w wielu

Tab. 1. Zawartość fluoru na obszarze dziewięciu województw (na podstawie danych zaczerpniętych z literatury opracowanej przez pracowników Wojewódzkich Stacji Sanitarно-Epidemiologicznych)
Contenu du fluor dans les eaux souterraines de 9 voivodies

Lp.	Województwo	Liczba zbadanych obiektów	Zakres zawartości fluoru		Uwagi
			mg/l	%	
1	Koszalińskie	187	0,1—0,3	ok. 95	ogółem zbadano tu 620 obiektów
			0,4—0,5	„ 5	
2	Bydgoskie	36	0,1—0,2	89	
			0,3—0,45	11	
3	Poznańskie	50 (wodociągi publiczne)	0,5	96	
			0,5—1,09	11	
4	Łódzkie	723	0,5	ok. 29,5	
			0,2	„ 70	
			1,1—1,7	„ 0,5	
5	Olsztyńskie	565	0,1—0,3	87	
			0,3—0,5	3	
			0,0—0,1	10	
6	Warszawskie	1846	0,0—0,5	ok. 92	
			0,5—1,0	8	
7	Gdańskie	367	0,0—0,5	83	
			0,6—1,0	4	
			1,1—2,0	7	
			2	6	
8	Lubelskie	929	0,05	36,2	
			0,5—0,2	48,2	
			0,2—0,4	13,5	
			0,4—0,65	1,5	
9	Katowickie	ok. 56	0,0—0,4	95	
			0,5—1,3	ok. 5	

krajach stosuje się obecnie na szeroką skalę wzbogacenie wody w ów pierwiastek przez dodatek fluorku sodu. Zwłaszcza powszechnie stosowana jest ta metoda w Stanach Zjednoczonych, a znaczna ilość krajów europejskich prowadzi również próby wzbogacenia wód pitnych we fluor.

Na temat zawartości fluoru w wodach gruntowych w języku polskim opublikowano jedenaście pozycji w powojennym dwudziestoleciu (2—5, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 17). Opracowania te zostały wykonane przez działy inżynierii sanitarnej Wojewódzkich Stacji Sanitarno-Epidemiologicznych. W sumie uzyskano wyniki analiz wód pobranych z blisko 5 300 obiektów. Na ogół jednak nie określono z dostateczną precyzją ani głębokości horyzontu wodonośnego, z którego pobrano próbki wody, ani nie podano geologicznych warunków występowania wód gruntowych. Pod tym względem korzystnie przedstawia się rozprawa omawiająca zagadnienie zawartości fluoru w wodach gruntowych województwa gdańskiego (5). Pozostałe natomiast rozprawy, wobec braku wspomnianych informacji nie upoważniają do przeprowadzenia analizy z hydrogeologicznego punktu widzenia.

Rozprawka niniejsza natomiast daje próbę ustalenia poglądu na zagadnienie obecności fluoru w wodach gruntowych zależnie od głębokości ich występowania oraz stosunków geologicznych — na przykładzie województwa lubelskiego. W tym przypadku oparto się na dwu seriach pomiarowych: 1) — odnoszącej się do najwyższego poziomu wodonośnego w okolicy Łukowa, 2) — podającej wyniki analiz chemicznych wód głębszych horyzontów w obrębie Wyżyny Lubelskiej.

Próbki do analiz chemicznego składu wód w okolicy Łukowa pobrano (tab. 2) z głębokości 5—12 m poniżej powierzchni.*

Porównanie wyników analiz chemicznych (tab. 2 i 3) wskazuje na to, że wody gruntowe okolic Łukowa zawierają niewielką ilość fluoru. Wartości te przedstawiają się następująco:

15 studni wykazało zawartość F poniżej 0,08 mg/l,

4 studnie wykazały zawartość F od 0,1 do 0,5 mg/l,

10 studni nie wykazało w swoich wodach obecności fluoru.

Niewielka ilość fluoru w płytkich wodach gruntowych utworzonych w obrębie plejstocenijskich osadów Łukowa przypuszczalnie wiąże się

* Przedstawione w niniejszej rozprawce analizy wody zostały wykonane w Woj. Stacji San.-Epidemiologicznej w Lublinie w r. 1964. Fluor został wykryty za pomocą metody *Sanschisa Scota* zmodyfikowanej przez J. Dżułyńską. Opis metody podaje J. Opieńska-Blaut (11) oraz J. Just (6). Za udostępnienie mi analiz składam serdeczne podziękowanie Dyrektorowi WSSE Dr C. Horochowi.

Tab. 2. Zawartość fluoru w płytkim horyzoncie wodonośnym okolic Łukowa na tle ogólnej charakterystyki chemicznej badanych obiektów
 Contenu du fluor dans le niveau aquifère peu profond des environs de Łuków par rapport à la caractéristique chimique des objets examinés

Lp.	pH	Twardość ogólna w stop. niem.	Zasadowość w mval/l	Żelazo ogólne w mg/l	Chlorki w mg/l	Fluor w mg/l
1	6,6	8,8	1,2	n.w.	55	0,02
2	7,4	17,6	3,2	0,1	56	0,02
3	7,0	10,6	1,2	n.w.	89	0,05
4	6,3	6,8	1,0	0,1	38	0,15
5	7,3	24,9	4,6	n.w.	110	n.w.
6	7,3	25,2	4,6	n.w.	111	n.w.
7	7,0	6,0	2,4	6,8	27	n.w.
8	7,3	16,0	4,6	n.w.	121	n.w.
9	6,2	7,2	1,2	0,1	38	0,08
10	6,2	4,3	0,8	n.w.	46	0,05
11	7,5	16,0	2,4	n.w.	55	n.w.
12	6,8	11,0	2,2	n.w.	165	0,05
13	7,3	25,0	4,6	n.w.	123	n.w.
14	7,1	11,5	1,2	n.w.	86	0,05
15	6,6	12,7	1,4	0,2	97	0,02
16	6,1	4,9	0,8	n.w.	46	0,05
17	7,2	22,2	4,6	n.w.	31	n.w.
18	7,3	9,4	2,0	n.w.	77	0,05
19	6,7	10,6	3,0	n.w.	77	0,05
20	6,5	14,9	2,0	n.w.	137	0,12
21	6,1	13,0	1,2	n.w.	153	0,015
22	7,3	17,6	3,4	0,2	59	0,06
23	7,7	—	—	0,1	769	n.w.
24	7,0	14,1	5,6	0,1	207	0,08
25	7,3	6,5	2,0	0,1	38	n.w.
26	7,2	16,9	4,0	n.w.	38	0,05
27	7,2	21,2	4,8	n.w.	137	0,5
28	7,2	20,5	7,0	n.w.	142	0,1
29	6,5	6,5	1,4	n.w.	34	n.w.

z małą zawartością apatyty w tych utworach. Z danych ustnych, uzyskanych od Kolegów — pracowników Katedry Geologii UMCS, wynika, że zawartość apatyty w glinach zwałowych wschodniej części Polski kształtuje się średnio w granicach 0,1—1,7% wag., a w utworach czwartorzędowych okolic Chełma — 0,04—1,0%.

Uderza natomiast fakt, że zawartość fluoru w wodach głębszych horyzontów kredowych jest znacznie wyższa. Z. Geschwid i J. Jurkiewicz, którzy stwierdzili dużą zawartość fluoru w wodach czerpanych z obrębu formacji kredowej okolic Gdańska, wyrażają przeko-

Tab. 3. Zawartość fluoru oraz krótka charakterystyka chemiczna wód warstwowo-szczelinowych występujących w obrębie utworów kredowych na obszarze województwa lubelskiego

Contenu du fluor et brève caractéristique chimique des eaux de fissure apparaissant dans les roches calcaires de la voivodie de Lublin

Lp.	Miejscowość	pH	Twardość ogólna w stop. niem.	Zasadowość w mval/l	Żelazo ogólne w mg/l	Chlorki w mg/l	Amoniak w mg/l	Sucha pozostałość w temp. 105mg/l	Fluor w mg/l
1	Łęczna	7,2	13,3	5,0	n.w.	7,5	0,02	—	0,2
2	Świdnik	7,1	18,4	6,8	0,1	10,0	n.w.	—	0,1
3	Franciszków	7,2	16	5,2	—	—	—	—	0,2
4	Chełm	7,3	8,1	3,0	0,1	3,0	n.w.	108	0,3
5	"	7,1	14	5,4	0,3	6,0	—	218	0,3
6	"	7,0	17,7	6,2	0,8	4,0	0,02	—	0,16
7	"	7,3	13,7	4,4	0,4	8,0	0,08	—	0,28
8	"	7,1	14,4	4,0	0,4	27,0	0,04	—	0,25
9	Zamość	7,0	22,9	7,4	n.w.	64,5	0,02	—	0,12
10	Tarnogóra	7,2	17,5	7,0	3,4	9,0	0,34	—	0,1
11	Kraśnik	7,2	12,4	5,0	0,2	3,0	0,02	—	0,08
12	"	7,2	13,7	5,0	0,1	4,0	0,02	160	0,08
13	"	7,2	12,4	5,0	0,2	4,0	0,08	—	0,07
14	Bełżyce	7,5	16,0	5,0	4,8	2,0	0,2	—	0,12
15	Puławy	7,4	16,3	7,0	4,8	43,0	0,5	456	0,48
16	"	7,5	16,2	7,4	4,8	46,0	0,5	440	0,5
17	Poniatowa	7,2	12,8	5,6	0,1	26,0	0,26	—	0,4
18	"	—	—	—	—	—	—	—	0,28
19	Józefów n. Wisłą	—	—	—	—	—	—	—	n.w.
20	Lublin Wrotków	7,2	15,2	5,4	0,9	8,0	0,02	246	0,16
21	Lublin Dziesiąta	—	—	—	—	—	—	—	n.w.

nanie, że podwyższona wartość ilościowa badanego mikroelementu pozostaje w związku z charakterem petrologicznym utworów wyżej ległych, w głównej mierze trzeciorzędowych.

W powiecie łukowskim przebadano kilka prób z poziomu wodonośnego. Można stwierdzić w tym przypadku, że zawartość w wodzie tego horyzontu nie jest wprawdzie tak wysoka (0,1 mg/l F) jak w kredowych poziomach wodnych województwa gdańskiego, ale w każdym razie jest przeciętnie dziesięć razy większa niż w płytkim horyzoncie okolic Łukowa.

W przytoczonych wynikach badań nad ilością fluoru w wodach gruntowych poziomów plejstocennych i kredowych (tab. 2 i 3) nie dostrzega się zależności między zawartością fluoru a pozostałymi oznaczeniami chemicznymi. Tej współzależności nie zauważyli również J. Just i J. D z u ł y ń s k a w badaniach własnych, przeprowadzonych na terenie województwa warszawskiego.

Z powyższego wynika, że aktualną staje się kwestia przebadania trzeciorzędowych i kredowych utworów pod kątem widzenia wpływu ich składników mineralnych na ilościowe kształtowanie się zawartości fluoru w wodach gruntowych. Zebranie pełniejszego materiału z tego zakresu niewątpliwie przyczyni się do szerszej charakterystyki hydro-geochemicznej wód gruntowych.

LITERATURA

1. Alekin O. A.: Podstawy hydrochemii. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1956.
2. Bartnicka W., Garczyńska Z., Bednarek Z., Demby S., Krupa H., Piotrowski W., Siedlecki J.: Badania nad poziomem fluoru w wodzie do picia na terenie województwa łódzkiego (Fluorine content in drinn water of Łódź in Poland). Roczniki Państwowego Zakładu Higieny, t. XIII, nr 1, Warszawa 1962, s. 121.
3. Dżułyńska J., Just J.: Fluor w wodach wodociągowych w Polsce. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, R. XIII, nr 7/8, Warszawa 1949, s. 228.
4. Dżułyńska J., Just J.: Fluor w wodach studziennych województwa warszawskiego. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, R. XXIV, nr 5, Warszawa 1950, s. 186.
5. Geschwid Z., Jurkiewicz J.: Fluor w wodach województwa gdańskiego. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, R. XXVI, nr 4, Warszawa 1952, s. 116.
6. Just J., Hermanowicz W.: Fizyczne i chemiczne badanie wody do picia i potrzeb gospodarskich. Wyd. II, Warszawa 1964.
7. Kleczkowski A.: Hydrogeologia Równiny Hopei (Hydrogeology of Hopei Plain (North China)). Prace Geologiczne PAN, nr 12, Warszawa 1963.
8. Kleczkowski A., Wilk Z.: Charakterystyka hydrogeologiczna nowego okręgu węglowego we wschodniej części zagłębia Śląsko-Krakowskiego. Materiały na XXXVII zjazd Pol. Tow. Geol. Część I — Referaty, Katowice 1964.
9. Korzeniowski K.: Zastosowanie uproszczonej metody alizarynowo-cykonowej do oznaczenia fluoru w wodach gruntowych województwa koszalińskiego (The Emplaing of Simplified alazarine-circon method for estimation of fluorine in ground waters of Koszalin District). Roczniki PZH, nr 3, Warszawa 1958, s. 283.
10. Krulisz S.: Fluor w wodzie do picia województwa katowickiego. Biuletyn Służby Stacji San.-Epid. Woj. Katowickiego, rok IV, nr 2, Katowice 1960.
11. Maślankiewicz K.: Mineralogia szczegółowa. PWN, Warszawa 1958.
12. Opieńska-Blaut J., Duhl W.: Fluor w wodach województwa lubelskiego (Fluorine in waters of Lublin District). Roczniki PZH, 7, nr 3, Warszawa 1956, s. 241.
13. Paluch J., Pielka J., Wnuk K.: Występowanie fluoru w niektórych wodach powierzchniowych i podziemnych woj. katowickiego (Le fluor dans certaines eaux superficielles et souterraines de la voïvodie de Katowice). Gaz, Woda i Technika Sanitarna, R. XXXV, nr 3, Warszawa 1961.

14. Pujszo K.: O zawartości fluoru w wodach wodociągowych województwa bydgoskiego. Roczniki PZH, t. XI, nr 4, Warszawa 1960, s. 327.
15. Smulikowski K.: Geochemia. Prace Specjalne PTG, t. 1, Warszawa 1952.
16. Szapiro N. J., Koleśnikowa B. G.: Metod koncentrirowanija ftora pri analizie prirodných wod. Žurnal analiticheskoj chemii, t. 18, nr 4, 1963, s. 507 (streszczenie w Przeglądzie Literatury Naukowej, Technicznej i Ekonomicznej z Dziedziny Gospodarki Wodnej, nr 1, Warszawa 1963).
17. Szkulciecka S.: Fluor w wodach województwa olsztyńskiego, Cz. 1 — wodociągi. Roczniki PZH, t. XI, nr 5, Warszawa 1960, s. 447.
18. Wilgat T.: Z badań nad wodami podziemnymi Wyżyny Lubelskiej (Recherches sur les eaux souterraines du Plateau de Lublin). Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, sectio B, vol. XII, 6, Lublin 1959.
19. Wojciechowska W., Kołaczkowski S.: Fluor w wodach na terenie województwa poznańskiego (Ftor w wodach poznańskowo wojewodztwa). Roczniki PZH, nr 3, Warszawa 1953, s. 329.

РЕЗЮМЕ

В настоящей статье автором представлена попытка определения содержания фтора в грунтовых водах в зависимости от глубины их залегания и геологических условий. Как территория исследований было избрано Люблинское воеводство. Для этой цели обследовано две измерительные серии химических анализов. Первая серия из грунтовых вод относится к наиболее высокому горизонту в окрестностях Лукова. Во второй серии представлены результаты химических анализов вод из глубокого водоносного горизонта Люблинской возвышенности. Сравнение химических результатов двух серий, представленных на таблицах 2 и 3, указывает, что грунтовые воды из окрестностей Лукова, выступающие среди песчаных и глинисто-песчаных пород на глубине от 5 до 12 м, характеризуются или отсутствием фтора или содержат его в большинстве случаев в количестве ниже 0,08 мг/л. Содержание фтора в горизонте пластово-трещинных вод меловой формации Люблинской возвышенности, значительно выше и составляет в среднем выше 0,1 мг/л. Вследствие этого становится актуальным вопрос обследования третичных и меловых пород с точки зрения влияния их минеральных элементов на количественное образование содержания фтора в грунтовых водах.

Табл. 1. Содержание фтора в грунтовых водах в девяти воеводствах.

Табл. 2. Содержание фтора в неглубоком водоносном горизонте из окрестностей Лукова на фоне общей химической характеристики исследованных объектов.

Табл. 3. Содержание фтора и краткая химическая характеристика зонно-трещинных вод, залегающих в меловых породах Люблинского воеводства.

R É S U M É

Dans cette note on a présenté un essai de définition du contenu du fluor dans les eaux souterraines dépendamment de la profondeur de leur niveau et des conditions géologiques à l'exemple de la voïvodie de Lublin. Dans ce but on a fait l'examen de deux séries de mesurages des analyses chimiques. L'une est celle des eaux souterraines du niveau le plus élevé des environs de Łuków. L'autre présente les résultats des analyses chimiques des eaux du niveau aquifère profond du Plateau de Lublin. La comparaison des résultats des analyses chimiques des deux séries, présentés sur les tableaux II et III, démontre que les eaux souterraines des environs de Łuków situées dans les formations sableuses et argilo-sableuses à la profondeur de 5 à 12 m se caractérisent par le manque de fluor ou en contiennent, pour la plupart, moins de 0,08 mg/l. Le contenu de fluor dans le niveau des eaux de fissure du haut Crétacé sur le Plateau de Lublin est beaucoup plus grand et, en moyenne, dépasse 0,1 mg/l. La question actuelle est celle d'examiner les formations du Tertiaire et du Crétacé sous l'angle de l'influence de leurs composants minéraux sur la formation quantitative du contenu du fluor dans les eaux souterraines.