

ROLA CZĘŚCIOWYCH RÓWNOWAG CHEMICZNYCH W KONTROLOWANIU AKTYWNOŚCI KRZEMU W SUDECKICH WODACH LECZNICZYCH

THE ROLE OF PARTIAL CHEMICAL EQUILIBRIUM FOR SILICON ACTIVITY CONTROLLING IN CURATIVE MINERAL WATERS, THE SUDETES, POLAND

DARIUSZ DOBRZYŃSKI¹

Abstrakt. Skład chemiczny sudeckich wód leczniczych został poddany interpretacji z punktu widzenia kontroli rozpuszczalności krzemu. W termalnych wodach leczniczych Łądek-Zdroju i Cieplice Śląskich-Zdroju istnieją warunki sprzyjające trwałości koloidu glinokrzemianowego HAS_B. Aktywność krzemu w zarówno chłodnych, jak i termalnych wodach leczniczych może być kontrolowana przez częściowe równowagi chemiczne reakcji inkongruentnego rozpuszczania faz glinokrzemianowych z utworzeniem Al(OH)₃.

Słowa kluczowe: krzem, wody podziemne, wody lecznicze, równowagi chemiczne, koloidy glinokrzemianowe HAS_B, Sudety.

Abstract. Chemical composition of curative mineral waters from the Sudetic spas was interpreted in terms of silicon solubility control. In thermal waters from Łądek-Zdrój and Cieplice Śląskie-Zdrój, conditions for stability of hydroxyaluminosilicate HAS_B are maintained. In both cold and thermal waters, silicon might be controlled by partial chemical equilibrium of incongruent reaction between aluminosilicate phases and Al(OH)₃ forms.

Key words: silicon, groundwater, curative water, chemical equilibrium, hydroxyaluminosilicate colloid HAS_B, the Sudetes.

WSTĘP

Krzem jest tradycyjnie, od ponad 100 lat, uznawany za składnik nadający wodom właściwości lecznicze. Na stężenie krzemu w wodach podziemnych wpływają głównie następujące czynniki: uwalnianie krzemu z podlegających rozkładowi hydrolytycznemu faz mineralnych, unieruchamianie krzemu w fazach wtórnych, kontrolowanie aktywności krzemu przez niektóre fazy stałe (minerały, koloidy). W wodach podziemnych strefy aktywnej wymiany powszechnym zjawiskiem jest stan braku pełnej, trwałej równowagi termodynamicznej w układzie woda–fazy stałe ośrodka skal-

nego–gazy. Pomimo to można jednak zaobserwować nieraz istnienie częściowych równowag chemicznych między wodami a niektórymi z faz obecnych w systemie. Fazy te mogą wówczas odgrywać istotną rolę i kontrolować aktywności określonych specjacji w roztworze (Dobrzyński, 2007b). Sudeckie wody lecznicze poddano analizie pod kątem występowania w nich stanu częściowych równowag chemicznych ze stałymi fazami (gliny)krzemianowymi, mogącymi odpowiadać za regulowanie aktywności krzemu.

¹ Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, al. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; e-mail: dardob@uw.edu.pl

METODYKA

Badaniom składu chemicznego poddano wody podziemne ze wszystkich sudeckich uzdrowisk (fig. 1). W terenie wykonano pomiary T, pH, PEW, Eh. Zmierzona wartość potencjału redoks została skorygowana przy zastosowaniu formuł podanych przez Nordstroma (1977). Próbki wód filtrowano w terenie przez filtry membranowe o średnicy porów 0,45 μm , a następnie utrwalono przez zakwaszenie *ultrapure* HNO_3 (Merck) w proporcji woda:kwasy 9:1. Oznaczenia pod-

stawowych składników anionowych wykonano w laboratorium. Analizy składników kationowych i śladowych wykonano metodą ICP-MS (ACME, Kanada). Modelowanie specjacyjne wód wykonano przy zastosowaniu programu PHREEQC (Parkhurst, Appelo, 1999) i bazy danych termodynamicznych wateq4f.dat. Wyniki modelu specjacyjnego posłużyły do oceny stanu równowagi wód względem reakcji rozpuszczania faz (glino)krzemianowych.

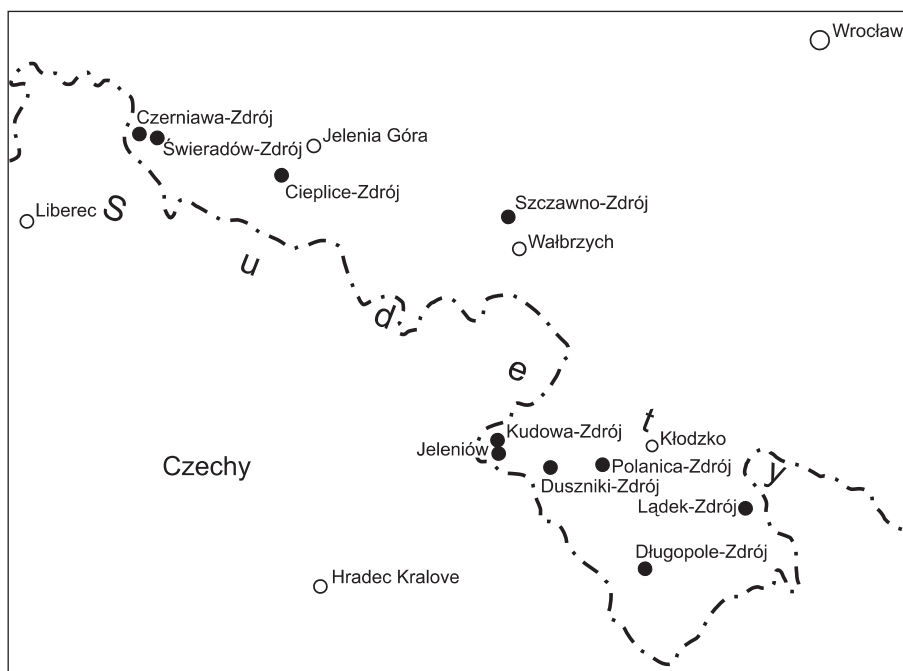


Fig. 1. Miejscowości, w których badano wody lecznicze

Locations of studied curative waters

KRZEM W BADANYCH WODACH LECZNICZYCH

Badaniom chemizmu poddano wody podziemne z 33 ujęć znajdujących się w: Łądku-Zdroju (Zdzisław, Chrobry, Wojciech, Skłodowska-Curie, Dąbrówka, Jerzy), Polanicy-Zdroju (Wielka Pieniawa, Pieniawa Józefa 2, P-300), Kudowie-Zdroju (Śniadecki 2, Marchlewski 3, K-200), Dusznikach-Zdroju (Jan Kazimierz, Pieniawa Chopina, B-39, B-4), Długopolu-Zdroju (Renata, Kazimierz, Emilia), Szczawnie-Zdroju (Marta, Młynarz, Dąbrówka, Mieszko), Cieplicach Śląskich-Zdroju (Sobieski, C-2, Nowe, Marysieńka), Świeradowie-Zdroju (Górne, 1A, 2P, MCS), oraz Czerniawie-Zdroju (otw. 4). Ponadto badano wodę z niewykorzystywanego otworu z samowypływem J-150 w Jeleniowie. Podstawowe parametry fizyczno-chemiczne wód oraz stężenie krzemu podano w tabeli 1.

W grupie chłodnych wód, szczaw, pH zmienia się od 5,03 do 6,30 (średnio 5,70), temperatura od 8,8 do 18,4°C

(średnio 13,2°C), zaś potencjał redoks, wyrażony jako pe, od 2,38 do 5,97 (średnio 4,41). W wodach termalnych, pH zmienia się od 6,63 do 9,33 (średnio 7,49), temperatura od 20,0°C do 58,8°C (średnio 30,6°C), pe od -2,52 do 5,87 (średnio 0,44).

W badanych chłodnych wodach leczniczych stężenie krzemu zmienia się od 9,28 do 93,40 ppm SiO_2 , średnio 37,95 ppm SiO_2 ($6,32\text{E-}04$ mol), a w wodach termalnych od 27,74 do 85,30 ppm SiO_2 , średnio 52,58 ppm SiO_2 ($8,75\text{E-}04$ mol).

Stężenie krzemu w wodach leczniczych, tak termalnych, jak i chłodnych, jest wyraźnie wyższe od stężenia napotykającego w zwykłych wodach podziemnych różnych środowisk litologicznych w Sudetach. Średnie stężenie krzemu w wodach z różnych typów skał wulkanicznych synklinorium śród-sudeckiego wynosiło od 11,4 do 17,1 ppm SiO_2 (Dobrzyński,

Tabela 1

Stężenie krzemu oraz wybrane parametry fizyczno-chemiczne wód leczniczych
 Concentration of silicon and selected physico-chemical parameters of curative mineral waters

Miejscowość	Ujęcie	PEW [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	pH [-]	T [$^{\circ}\text{C}$]	pe [-]	Si [ppb]
Lądek-Zdrój	Zdzisław	237	8,22	44,3	-2,522	22536
	Chrobry	226	8,94	27,5	-1,939	22865
	Wojciech	227	8,95	29,8	-1,281	18646
	Skłodowska-Curie	220	8,90	26,0	-0,172	12968
	Dąbrówka	221	8,96	20,0	-1,310	21148
	Jerzy	209	9,33	28,0	-1,777	15257
Polanica-Zdrój	Wielka Pieniawa	1425	5,65	12,5	4,410	6114
	Pieniawa Józefa 2	762	5,82	11,8	4,946	4337
	P-300	2455	6,30	15,5	2,498	5789
Jeleniów	J-150	1558	5,68	12,5	4,216	24729
Kudowa-Zdrój	Śniadecki 2	3285	6,14	16,1	2,380	6336
	Marchlewski 3	1780	5,83	13,4	5,119	5562
	K-200	3165	6,30	13,3	3,346	43660
Duszniki-Zdrój	Jan Kazimierz	1529	6,10	16,7	4,164	17097
	Pieniawa Chopina	2015	6,16	17,9	3,762	12949
	B-39	1816	6,17	18,4	4,024	14679
	B-4	2525	6,30	17,2	2,994	28759
Długopole-Zdrój	Renata	1261	5,57	11,4	5,279	21428
	Kazimierz	1051	5,52	11,0	5,345	21990
	Emilia	937	5,54	10,9	5,420	20336
Szczawno-Zdrój	Marta	2175	5,81	12,9	5,199	13743
	Młynarz	1952	5,95	14,9	5,540	11437
	Dąbrówka	2125	5,84	13,9	5,525	13522
	Mieszko	3430	6,03	13,1	5,411	15206
Cieplice Śląskie-Zdrój	Sobieski	1001	6,63	21,0	5,873	20837
	C-2	777	7,35	58,8	-2,133	39873
	Nowe	751	7,59	29,4	4,487	34458
	Marysieńka	776	7,98	21,6	5,149	37197
Świeradów-Zdrój	Górne	344	5,03	11,5	5,966	14915
	1A	1129	5,40	9,7	4,573	31903
	2P	1760	5,56	9,3	3,943	31292
	MCS	78	5,64	8,8	4,062	8232
Czerniawa-Zdrój	4	2365	5,79	11,6	3,414	33960

2006b), zaś w wodach ze skał osadowych tej samej jednostki, od 6,6 do 10,6 ppm SiO_2 (Dobrzyński, 2005). W wodach zwykłych ze skał metamorfiku Lądka-Śnieżnika (głównie z granitognejsów i łupków łyszczkowych) średnie stężenie krzemu wynosiło od 10,7 do 16,8 ppm SiO_2 (Dobrzyński, 2006a).

W przypadku wód chłodnych (szczaw) podwyższone stężenia krzemu wynikają ze zwiększonej agresywności tych wód względem minerałów ośrodka skalnego wskutek obecności dużych koncentracji dwutlenku węgla. W wodach termalnych Lądka i Cieplic za wzrost stężeń krzemu rozpuszczonego odpowiada podwyższona temperatura wód.

WYNIKI I Dyskusja

Aktywność krzemu w wodach leczniczych poddano interpretacji z punktu widzenia ewentualnych warunków równowagi reakcji rozpuszczania glinokrzemianów. Wody oceniono w dwóch kategoriach: pod kątem warunków rozpuszczalności koloidu glinokrzemianowego HAS_B (HAS – *hydroxyaluminosilicate*) oraz z punktu widzenia równowagi hipotetycznych reakcji inkongruentnego rozpuszczania stałych faz glinokrzemianowych z utworzeniem form Al(OH)₃.

Koloidy glinokrzemianowe HAS są przedmiotem szczegółowych badań od ponad 10 lat. Badania te dotyczą przede wszystkim warunków tworzenia syntetycznych koloidów HAS, ich struktury oraz metod identyfikacji (m.in. Doucet i in., 2001; Strekopytov, Exley, 2005; Strekopytov i in., 2006). Tworzenie się tego typu koloidów w wodach naturalnych może wpływać na ograniczenie biologicznej dostępności i stopnia toksyczności glinu dla organizmów wodnych i człowieka (Exley i in., 2002; Exley, 2007). Badania syntetycznych koloidów wskazują, że niektóre z nich (jak dotąd udokumentowano trzy rodzaje koloidów HAS) mogą tworzyć się w wodach podziemnych. Koloidy HAS stwierdzano w środowisku glebowym, istnieją też przesłanki ich obecności w wodach naturalnych. Mimo intensywnych badań nad syntetycznymi koloidami HAS nie podjęto jeszcze prób ich identyfikacji w wodach podziemnych i powierzchniowych. Analiza bardzo licznego zbioru danych chemicznych pochodzących ze zwykłych wód podziemnych i wód powierzchniowych różnych środowisk litologicznych w Sudetach wskazała, że w części z tych środowisk hydrogeochemicznych istnieją warunki sprzyjające występowaniu koloidu HAS_B (Dobrzyński, 2007b).

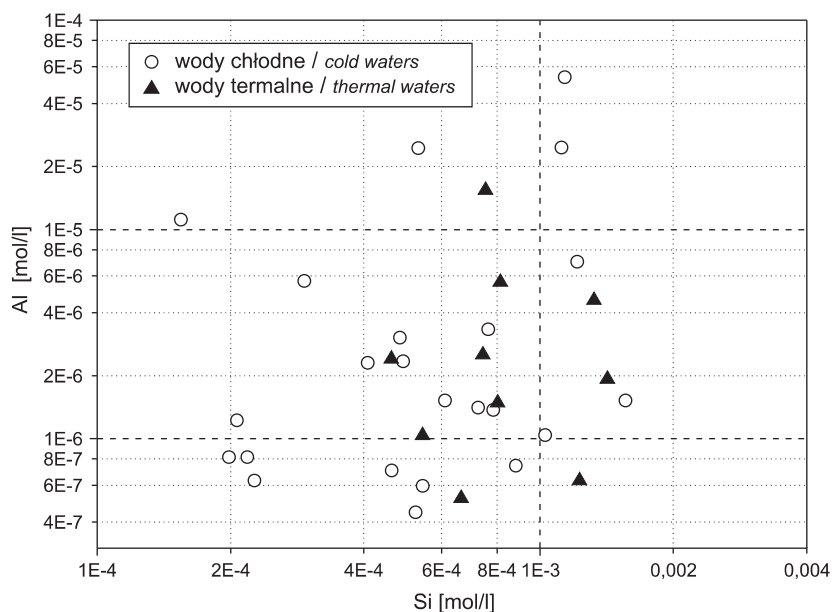
W celu oceny warunków trwałości koloidu HAS_B w badanych wodach leczniczych wykorzystano metodę obliczania rozpuszczalności koloidów HAS zaproponowaną przez Schneidera i in. (2004).

Podstawowym warunkiem tworzenia się w wodach koloidu typu HAS_B jest co najmniej dwukrotna przewaga stężenia krzemu w roztworze nad stężeniem glinu. Warunek ten spełniają wszystkie badane wody lecznicze (fig. 2).

Rozpuszczanie koloidu HAS_B bezpośrednio wpływa na aktywność w roztworze następujących specjacji: Al³⁺, H⁺ i H₄SiO₄⁰. Przy zastosowaniu metody podanej przez Schneider i in. (2004) dla każdej z wód został obliczony kwotant aktywności form koloidu glinokrzemianowego HAS_B (inaczej iloczyn aktywności form – specjacji) – log IAQ HAS_B.

Analiza wartości log IAQ HAS_B pozwala na ocenę warunków trwałości tego koloidu. Utrzymywanie się ustabilizowanych wartości logIAQ HAS_B wskazuje na warunki równowagi. Z relacji między iloczynem aktywności form HAS_B (logIAQ) a aktywnościami poszczególnych specjacji wynika, że warunki sprzyjające trwałości tego koloidu panują w wodach termalnych przy pH większym od 6,5 (fig. 3a) i przy aktywności Al³⁺ poniżej 10⁻¹¹ (fig. 3b).

Podobne wnioski dotyczące warunków trwałości koloidu HAS_B wynikały z analizy danych hydrochemicznych dla zwykłych wód sudeckich. W wodach zwykłych trwałość koloidu HAS_B ograniczają prawdopodobnie warunki pH > 6,7 i aktywność Al³⁺ poniżej 10⁻¹⁰ (Dobrzyński, 2005, 2006b, 2007a). Średnia wartość logIAQ HAS_B dla badanych wód termalnych wynosi logIAQ HAS_B = -45,38 ± 1,27; N = 10; T ≈ 31°C i niewiele różni się od wartości (logIAQ HAS_B =



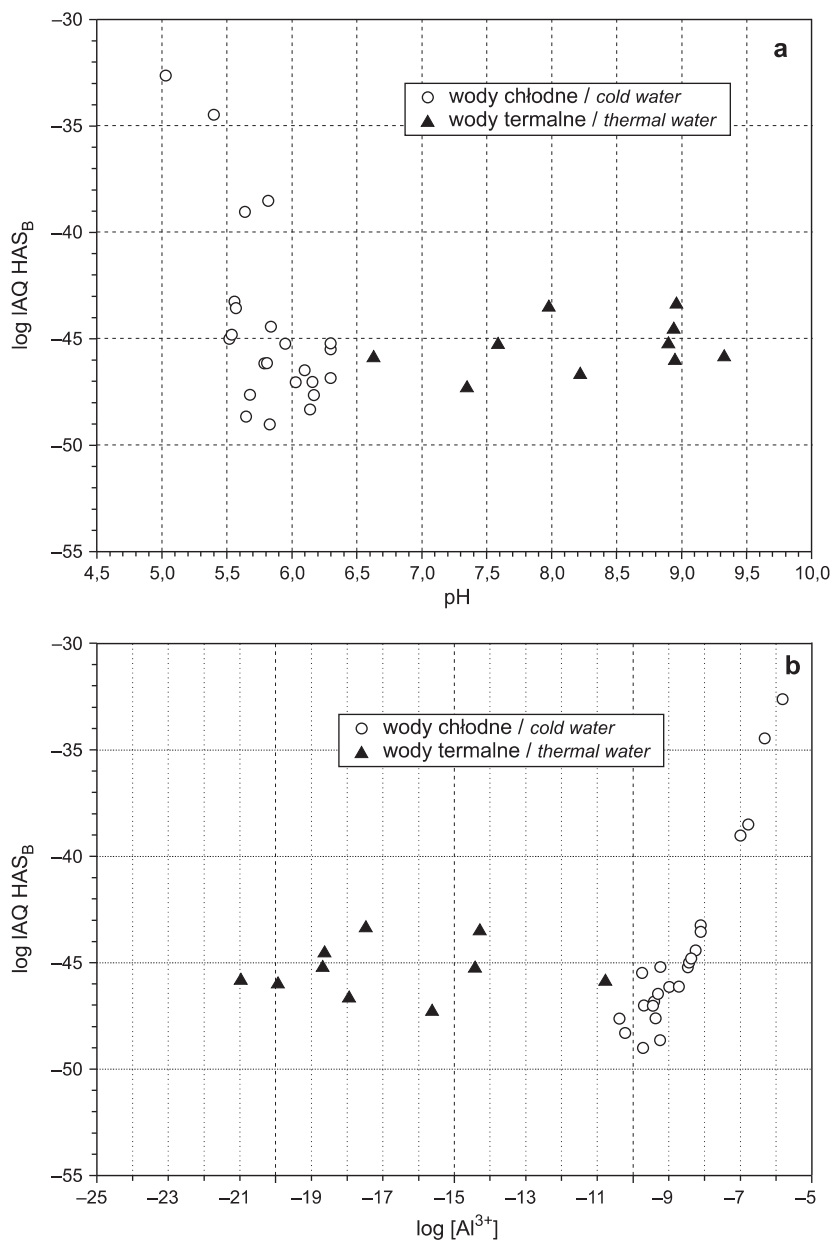


Fig. 3. Kwotant aktywności form koloidu glinokrzemianowego HAS_B względem pH (a) i aktywności Al^{3+} (b).

Ion activity quotient of hydroxylaluminosilicate colloid HAS_B versus pH (a) and Al^{3+} activity (b)

$-44,73 \pm 0,58$; $N = 188$; $T = 7^\circ\text{C}$) otrzymanej dla wód zwykłych w Sudetach (Dobrzyński, 2007a).

Powyższe wnioski co do warunków trwałości koloidu HAS_B w wodach termalnych są oparte na przesłankach natury hydrochemicznej i wymagałyby potwierdzenia obecności tej fazy stałej w wodach termalnych.

Krzemianowe i glinokrzemianowe pierwotne fazy mineralne podlegają w strefie wietrzenia wieloetapowym transformacjom, odpowiadającym zwykle rozpuszczaniu inkongruentnemu. W wyniku tych reakcji powstaje w strefie wietrzenia bardzo urozmaicony zespół wtórnych, metatrwałych i trwałych faz mineralnych. Syntetyczną charakterystykę wietrzenia chemicznego (gliny)krzemianów podają m.in.

Bricker i in. (1994). Podczas inkongruentnych transformacji glinokrzemianów jest zwykle emitowany do wód pewien ładunek rozpuszczonego krzemu (jako kwasu ortokrzemowego – H_4SiO_4). Kontrolowaniu aktywności krzemu w roztworze sprzyja stan równowagi chemicznej określonej reakcji inkongruentnego rozpuszczania.

W celu oceny stanu równowagi chemicznej reakcji mogących potencjalnie wpływać na aktywność krzemu w badanych wodach przyjęto zespół hipotetycznych reakcji między wtórnymi, spotykanymi w strefie wietrzenia, fazami stałymi (minerałami – kaolinit, haloizyt, imogolit, i koloidami – HAS_B , protoimogolit) a stałymi produktami ich inkongruentnego rozpuszczania – formami $\text{Al}(\text{OH})_3$ (tab. 2).

Tabela 2

Uwzględnione reakcje inkongruentnego rozpuszczania między stałymi fazami glinokrzemianowymi a formami Al(OH)₃

Reactions of incongruent dissolution between aluminosilicate solids and Al(OH)₃ forms considered

Reakcje	
Kaolinit, haloizyt, HAS _B ↔ Al(OH) _{3(s)}	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + 5H ₂ O = 2Al(OH) _{3(s)} + 2H ₄ SiO ₄ ⁰
Imogolit ↔ Al(OH) _{3(s)}	Al ₂ SiO ₃ (OH) ₄ = 2Al(OH) _{3(s)} + H ₄ SiO ₄ ⁰
Protoimogolit ↔ Al(OH) _{3(s)}	0,5(OH) ₃ Al ₂ O ₃ SiOH = Al(OH) _{3(s)} + 0,5H ₄ SiO ₄ ⁰

Na podstawie dostępnych danych termodynamicznych obliczono stałe równowagi każdej z hipotetycznych reakcji rozpuszczania inkongruentnego dla dwóch wariantów temperatur: 13 i 31°C, odpowiadających średnim temperaturom badanych wód chłodnych i termalnych. Następnie obliczono aktywności krzemu (log[H₄SiO₄⁰]) odpowiadające warunkom równowagi chemicznej każdej z hipotetycznych 15 reakcji (tab. 3).

Rzeczywiste aktywności w badanych wodach porównano z obliczonymi „równowagowymi” aktywnościami krzemu dla reakcji inkongruentnych oraz ze stałymi rozpuszczania form krzemionki (kwarcu, chalcedonu, SiO_{2(a)}) (fig. 4). Do porównania wybrano tylko aktywności „równowagowe” mieszczące się w przedziale określonym przez rozpuszczalność kwarcu i amorficznej krzemionki, odpowiednio dla temperatury 13 i 31°C.

Mimo niewielkiej liczebności próbek (23 próbki szczaw, 10 próbek wód termalnych) można wskazać inkongruentne reakcje potencjalnie, odpowiedzialne za regulowanie aktyw-

ności krzemu w wodach. W chłodnych wodach leczniczych (szczawach) bardzo prawdopodobna jest rola reakcji między haloizytem a słabo uporządkowanym gibbsytem (gibbsytem mikrokrystalicznym) (fig. 4). Reakcja między koloidem HAS_B a gibbsytem mikrokrystalicznym jest mniej prawdopodobna z uwagi na to, że w wodach tych brak warunków dla trwałości koloidu HAS_B (fig. 3). W niektórych szczawach za kontrolowanie aktywności krzemu może odpowiadać także odwracalna reakcja kongruentnego rozpuszczania form SiO₂ (chalcedonu, a być może także krzemionki amorficznej). Aktywności krzemu w wodach termalnych odpowiadają równowadze reakcji inkongruentnych między haloizytem a gibbsytem mikrokrystalicznym oraz prawdopodobnie także między koloidem HAS_B a amorficznym Al(OH)₃ (fig. 4).

Podobna analiza przeprowadzona dla zwykłych wód podziemnych w Sudetach (Dobrzyński, 2006a) wskazała na nieco odmienne reakcje. Za najbardziej prawdopodobne w wodach zwykłych można wskazać reakcję inkongruentnego rozpuszczania między koloidem HAS_B a gibbsytem mikrokr-

Tabela 3

Obliczone aktywności krzemu (log[H₄SiO₄⁰]) w warunkach równowagi reakcji inkongruentnych przedstawionych w tabeli 2, przy temperaturach 13°C i 31°C

Calculated silica activity (log[H₄SiO₄⁰]) in equilibrium with incongruent reactions showed in Table 2, at temperatures 13°C and 31°C

	Amorficzny Al(OH) ₃		Gibbsyt mikrokrystaliczny		Gibbsyt	
	13°C	31°C	13°C	31°C	13°C	31°C
Kaolinit	-7,355	-6,955	-5,843	-5,534	-4,551	-4,318
Haloizyt	-4,753	-4,457	-3,241	-3,036	-1,949	-1,820
Imogolit	-9,609	-9,449	-6,585	-6,607	-4,001	-4,175
Protoimogolit	-7,768	-7,464	-4,744	-4,622	-2,160	-2,190
Hydroksyglinokrzemian HAS _B [*]	-4,615	-3,417	-3,103	-1,996	-1,811	-0,780

Zacieniowano wartości log[H₄SiO₄⁰] mieszczące się między rozpuszczalnością kwarcu i amorficznej krzemionki
The log[H₄SiO₄⁰] values within the range limited by quartz and amorphous silica solubilities are shadowed

* – zgodnie z przedziałem niepewności logK_{HAS-B, 7} = 14,0 ± 0,7 (Dobrzyński, 2007a), aktywność krzemu dla HAS_B waha się ± 0,35 according to the uncertainty range of logK_{HAS-B, 7} = 14,0 ± 0,7 (Dobrzyński, 2007a), silica activity for HAS_B ranges ± 0.35

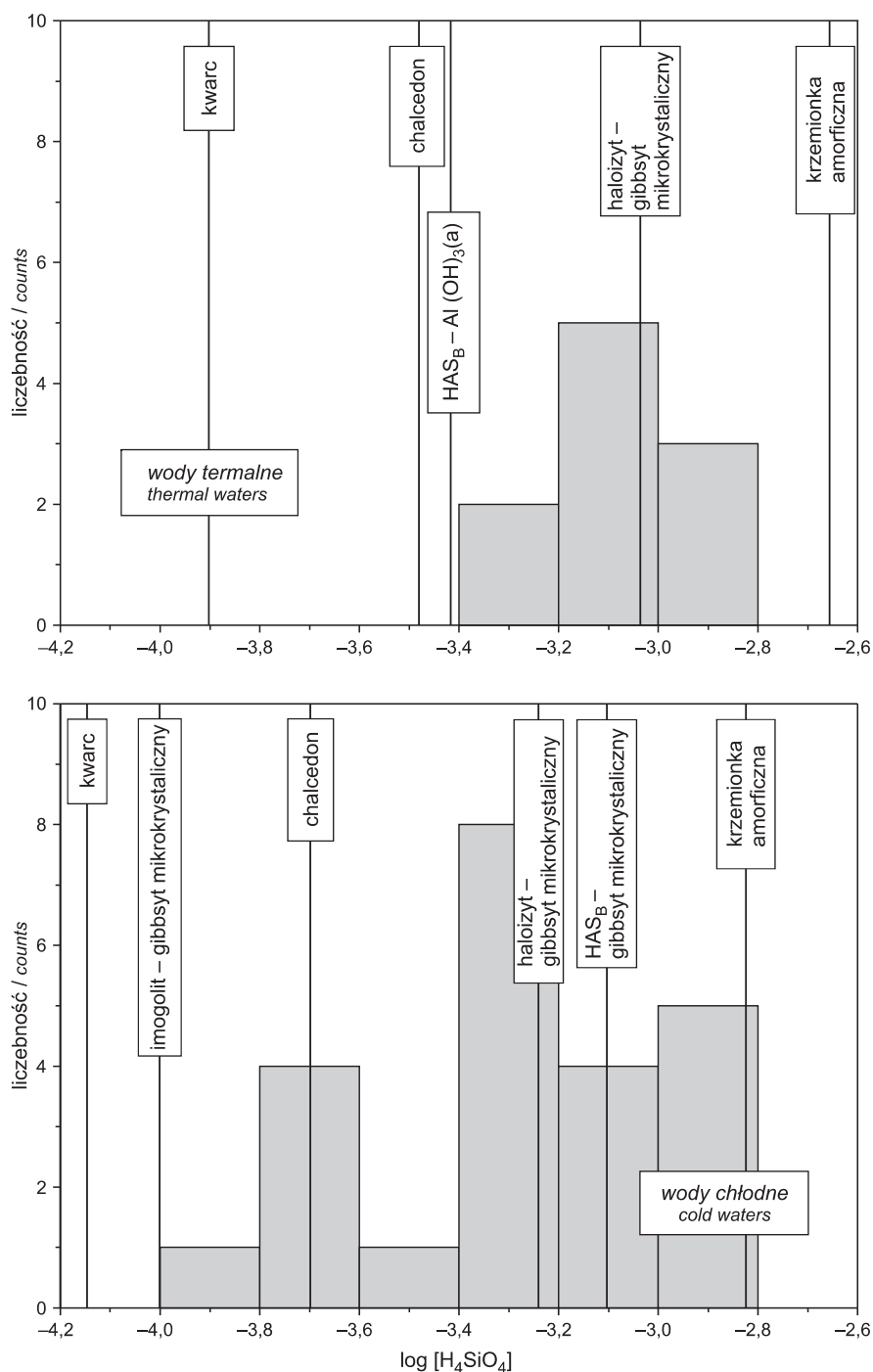


Fig. 4. Porównanie aktywności H_4SiO_4 w wodach leczniczych z aktywnością H_4SiO_4 w warunkach równowagi z reakcjami inkongruentnymi między różnymi glinokrzemianami a formami $Al(OH)_3$ oraz z rozpuszczalnością form SiO_2 (kwarc, chalcedon, $SiO_{2(a)}$) w wodach chłodnych i termalnych, odpowiednio, przy temperaturze 13 i 31°C

Comparison of H_4SiO_4 activity in curative mineral water with H_4SiO_4 equilibrium activity for incongruent reactions between different aluminosilicates and $Al(OH)_3$ forms, and solubility of silica forms (quartz, chalcedony, $SiO_{2(a)}$) for cold and thermal waters, at 13°C and 31°C, respectively

stalicznym oraz reakcję kongruentnego rozpuszczania chalcedonu.

Z przeprowadzonej analizy wynika, że w sudeckich wodach leczniczych aktywności krzemu mogą być kontrolowane przez równowagę zespołu (inkongruentnych i kongruent-

nych) reakcji rozpuszczania wtórnych faz glinokrzemianowych i krzemianowych. Stałe fazy wtórne charakteryzują się często większą rozpuszczalnością od minerałów pierwotnych. Rolę faz wtórnych należy koniecznie uwzględnić przy konstruowaniu geochemicznych modeli wód leczniczych.

LITERATURA

- BRICKER O.P., PAČES T., JOHNSON C.E., SVERDRUP H., 1994 – Weathering and erosion aspects of small catchment research. *W: Biogeochemistry of small catchments – a tool for environmental research* (red. B. Moldan, J. Černý): 85–105. Wiley & Sons, New York, USA.
- DOBZYŃSKI D., 2005 – Silica origin and solubility in groundwater from the weathered zone of sedimentary rocks of the Intra-Sudetic Basin, SW Poland. *Acta Geol. Pol.*, **55**, 4: 445–462.
- DOBZYŃSKI D., 2006a – Silicon and aluminium in groundwater of the Kłodzko Region (the Sudetes, SW Poland) – partial geochemical equilibrium with secondary solid phases. *Geol. Quart.*, **50**, 3: 369–382.
- DOBZYŃSKI D., 2006b – Silica solubility in groundwater from Permian volcanogenic rocks (the Sudetes Mts., SW Poland) – the role of reversible aluminosilicate solids. *Geol. Quart.*, **50**, 4: 407–417.
- DOBZYŃSKI D., 2007a – Chemistry of neutral and alkaline waters with low Al^{3+} activity against hydroxyaluminosilicate HAS_B solubility. The evidence from ground and surface waters of the Sudetes Mts. (SW Poland). *Aquatic Geochem.*, **13**, 3: 197–210.
- DOBZYŃSKI D., 2007b – Znaczenie częściowych równowag chemicznych w kształtowaniu chemizmu wód podziemnych w systemach krzemianowych strefy wietrzenia. *Prz. Geol.*, **55**, 6: 460–466.
- DOUCET F.J., SCHNEIDER C., BONES S.J., KRETCHMER A., MOSS I., TEKELY P., EXLEY C., 2001 – The formation of hydroxyaluminosilicates of geochemical and biological significance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**: 2461–2467.
- EXLEY C., 2007 – The solubility of hydroxyaluminosilicates and the biological availability of aluminium. *W: Thermodynamics, solubility and environmental issues* (red. T.M. Letcher): 315–325. Elsevier.
- EXLEY C., SCHNEIDER C., DOUCET F.J., 2002 – The reaction of aluminium with silicic acid in acidic solution: an important mechanism in controlling the biological availability of aluminium? *Coord. Chem. Rev.*, **228**: 127–135.
- NORDSTROM D.K., 1977 – Thermochemical redox equilibria of ZoBell's solution. *Geoch. Cosmochim. Acta*, **41**: 1835–1841.
- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J., 1999 – User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer model for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey, WRI Report, 99–4259.
- SCHNEIDER C., DOUCET F., STREKOPYTOV S., EXLEY C., 2004 – The solubility of an hydroxyaluminosilicate. *Polyhedron*, **23**: 3185–3191.
- STREKOPYTOV S., EXLEY C., 2005 – The formation, precipitation and structural characterisation of hydroxyaluminosilicates formed in the presence of fluoride and phosphate. *Polyhedron*, **24**: 1585–1592.
- STREKOPYTOV S., JARRY E., EXLEY C., 2006 – Further insight into the mechanism of formation of hydroxyaluminosilicates. *Polyhedron*, **25**: 3399–3404.

SUMMARY

Traditionally, silicon is recognized as a component giving therapeutic properties for curative waters. The chemistry of curative mineral waters from all the spas located in the Sudetes, SW Poland, has been interpreted in terms of solubility of (alumino)silicate solids to indicate phases which may be responsible for controlling the silicon activity. In the Sudetes, two main types of groundwater used in balneotherapy occur: (1) low-enthalpy CO_2 -rich water with various cationic compositions (mainly Ca, Mg, Na, Fe), and (2) thermal sulphate or bicarbonate waters, usually fluoride-rich and containing H_2S and/or Rn. Evaluation of hydroxyaluminosilicate colloid (HAS_B) solubility in waters by applying the method proposed by Schneider et al. (2004) indicates that conditions favoring partial equilibrium with HAS_B occur in thermal waters, with pH above 6.5, and Al^{3+} activity below 10^{-11} . The mean value of $\log IAQ HAS_B$

(-45.38 ± 1.27) found in the thermal waters is similar to the mean value of $\log IAQ HAS_B = -44.73 \pm 0.58$, noted in fresh ground and surface waters in the Sudetes (Dobrzyński, 2007a). Due to the calculation method used, the IAQ value mentioned above cannot be considered as a classical solubility constant of dissolution reaction. However, it can be useful in the interpretation of aluminium solubility in natural waters.

In both cold and thermal waters, silicon might be controlled by partial chemical equilibrium of incongruent reaction between the aluminosilicate phase (halloysite-like) and $Al(OH)_3$ forms. The role of incongruent reaction between the HAS_B colloid and $Al(OH)_3$ forms is more likely to occur in thermal waters. In some of low-enthalpy waters, silicon might be also controlled by reversible congruent dissolution of SiO_2 forms (mainly chalcedony).