

## Badania potencjału redoks na przykładzie sudeckich wód leczniczych

Dariusz Dobrzyński<sup>1</sup>



**Research of redox potential on the example of curative waters in the Sudetes Mts., Poland.** Prz. Geol, 58: 46–53.

*Abstract.* In Poland, the redox potential ( $E_H$ ) is seldomly measured in groundwater. Since the year 2006 determination of redox potential is required for documenting properties of curative mineral waters. Investigations of redox conditions in groundwater need both proper measurement and interpretation. In the paper, crucial questions of: 1) redox equilibrium in groundwater, 2) field measurement, 3) correction methods, and 4)  $E_H$  interpretation are presented. Some aspects of applying the redox potential for interpreting groundwater chemistry and using geochemical modelling are illustrated by hydrochemical data of curative waters from spas in the Sudetes Mts., SW Poland. Main reasons of the common redox non-equilibrium found in groundwater are co-existence of numerous aqueous redox pairs and usually non-equilibrium in particular redox pairs. Redox determinations have to be done in the field, and require extreme cleanness and precision, e.g., measuring without contact with the atmospheric air. Field measurements must be corrected to the standard hydrogen electrode, considering: type of reference electrode, concentration of electrode filling solution, type of standard redox solution, and water temperature. The redox potential has been measured in water at first from all the Sudetic spas, totally in 33 water intakes. In curative waters from the Sudetes corrected  $E_H$  ranges between  $-159$  mV and  $+343$  mV. Usually, thermal waters show lower  $E_H$  values than cold,  $CO_2$ -rich waters. The lowest redox potential was found in the hottest thermal waters, i.e., in water from Zdzisław intake (in Łądek Zdrój) and C-2 intake (in Cieplice Śląskie Zdrój). Generally, the higher the pH, the lower the  $E_H$  in groundwater. Methods of geochemical modelling, which are often and often applied in groundwater research, also require the  $E_H$  determination. Information about  $E_H$  are used in the calculation of speciation models of water, and affect the results of whole geochemical modelling as well as evaluations of the saturation state. The speciation-solubility modelling for the Sudetic curative waters, presented in the paper, shows that the proper correction of field  $E_H$  measurement determines the quality of calculations. Improperly corrected  $E_H$  values might lead to species activity errors, even up to several order of magnitudes, and erroneous interpretation of the mineral phases stability in the hydrogeochemical system.

**Keywords:** groundwater chemistry, redox potential, curative water, Sudetes Mts.

Potencjał utleniająco-redukcyjny (redoks) jest jedną z cech fizykochemicznych, których pomiar jest wymagany w dokumentacji właściwości wód leczniczych (Rozporządzenie Ministra Zdrowia, 2006). W Polsce badania potencjału redoks wód podziemnych są prowadzone sporadycznie. Nawet wody lecznicze bardzo rzadko są badane pod tym kątem, pomimo że ich skład chemiczny, co najmniej podstawowy, jest zwykle dość dobrze rozpoznany i udokumentowany wynikami długich ciągów obserwacji.

Potencjał utleniająco-redukcyjny (wyrażony jako  $E_H$ ) jest miarą potencjału równowagi — mierzonego względem standardowej elektrody wodorowej (standard hydrogen electrode — SHE) — jaki rozwija się na granicy elektrody wykonanej z metalu szlachetnego i roztworu wodnego zawierającego elektroaktywne specjacje redoks. Metodyka badań potencjału  $E_H$  wymaga zachowania szczególnej skrupulatności podczas pomiarów terenowych oraz właściwego wprowadzenia korekt danych terenowych. Kolejnym krokiem jest interpretacja wyników badań  $E_H$  i wykorzystanie ich w wyjaśnieniu genezy chemizmu wód podziemnych. Właściwa interpretacja pomiarów potencjału  $E_H$  zależy od wielu czynników. Trudności interpretacyjne wynikają głównie stąd, że:

- procesy redoks zachodzące w wodach podziemnych są w większości przypadków nieodwracalne;
- równocześnie przebiega wiele reakcji między specjacjami elektroaktywnymi;
- szybkość reakcji jest zwykle mała;
- w przebiegu reakcji redoks aktywny udział biorą mikroorganizmy;
- dochodzi do ciągłych zmian stężeń specjacji w wodach.

Pomimo problemów metodycznych interpretacja pomiarów  $E_H$  dostarcza cennych informacji o chemizmie systemów wodonośnych. Właściwe przeprowadzenie badań i interpretacji warunków redoks może pomóc w zrozumieniu warunków tworzenia się składu chemicznego wód leczniczych oraz ułatwić ocenę ewentualnego zagrożenia ich jakości.

Niewielka uwaga, jaką poświęca się w Polsce badaniom potencjału  $E_H$  w wodach podziemnych, w tym w wodach leczniczych, skłoniła mnie do zwrócenia uwagi środowiska hydrogeologicznego na kilka najważniejszych kwestii dotyczących metodyki pomiarów  $E_H$  i interpretacji ich wyników.

### Zarys podstaw teoretycznych i problemów metodycznych badania potencjału $E_H$ wód podziemnych

Badanie potencjału redoks jest ważną częścią geochemii wód podziemnych, gdyż ich skład chemiczny w dużym stopniu jest kształtowany pod wpływem reakcji utleniania i redukcji. Procesy te wpływają na rozpuszczalność i migrację wodną wielu pierwiastków. W badaniach i interpretacji procesów redoks prezentowane są dwa podejścia metodyczne: podejście równowagowe i podejście kinetyczne.

Podejście równowagowe, częściej stosowane w badaniach hydrogeochemicznych, jest oparte na założeniach chemii fizycznej. W opisie procesów redoks powszechnie operuje się pojęciem teoretycznej aktywności elektronów w roztworze ( $pe$ ). Należy zaznaczyć, że elektrony nie występują w stanie „wolnym” w roztworze wodnym, a  $pe$  jest jedynie pojęciem umownym. Aktywność elektronów w wodzie ( $pe$ ) jest liniową funkcją różnicy potencjału redoks ( $E_H$ ) (np. Stumm & Morgan, 1996):

<sup>1</sup>Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, al. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa

$$pe = \frac{F}{2,303RT} E_H \quad (1)$$

gdzie:

$pe$  — ujemny logarytm aktywności elektronów [1];

$E_H$  — różnica potencjału redoks [V];

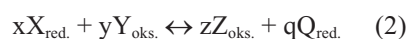
$F$  — stała Faradaya  $9,64853 \cdot 10^4$  C/mol;

$R$  — stała gazowa  $8,31447$  J/(mol·K);

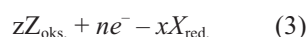
$T$  — temperatura absolutna [K].

Takie zdefiniowanie parametru  $pe$  zaproponował Holger Jørgensen (1945; *vide* Thorstenson, 1984). Indeks  $H$  pochodzi od wodoru i oznacza, że różnica potencjału ( $E$ ) jest wyrażana względem standardowej elektrody wodoro-wej. Potencjał  $E_H$  roztworu zależy, zgodnie z równaniem Nernsta, od aktywności wodnych specjacji — par specjacji redoks (np.  $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ ;  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) w warunkach równowagi chemicznej i od napięcia standardowej elektrody wodoro-wej.

Ogólne równanie reakcji redoks:



jest zwykle zapisywane jako dwie reakcje połówkowe, dla pary specjacji redoks X–Z i pary Y–Q. Zgodnie z konwencją przyjętą przez IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), jedną z reakcji połówkowych równania (2) — reakcję między parą X–Z — podaje się jako:



a równanie Nernsta dla tej pary specjacji redoks:

$$E_H = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[X_{\text{red.}}]^x}{[Z_{\text{oks.}}]^z} \quad (4)$$

gdzie:

$E^o$  — standardowy potencjał elektrody, w temperaturze 298,15 K;

$n$  — liczba elektronów transferowanych w reakcji;

X, Y, Z, Q — substraty i produkty reakcji;

x, y, z, q — współczynniki stechiometryczne.

Pozostałe parametry są takie same jak w równaniu (1).

Koncepcję równania (4) stworzył Walter Hermann Nernst (1897; *vide* Thorstenson, 1984). Teoretyczne podstawy równania Nernsta są szczegółowo przedstawione m.in. w pracy Stumma i Morgana (1996). Wartość potencjału redoks pojedynczej reakcji połówkowej w warunkach równowagi można obliczyć, gdy znana jest aktywność reagujących specjacji. Wartości potencjałów standardowych ( $E^o$ ) są zestawione w tablicach termodynamicznych lub można je obliczyć na podstawie standardowych swobodnych entalpii tworzenia ( $\Delta G_f^o$ ) substratów i produktów reakcji.

Wykorzystanie tego teoretycznego podejścia w badaniach wód naturalnych, w tym podziemnych, jest jednak z dwóch zasadniczych przyczyn ograniczone:

- w wodach naturalnych występuje równocześnie wiele par specjacji redoks;
- pary te bardzo rzadko prezentują stan równowagi redoks, a w konsekwencji woda jako całość nie osiąga zwykle stanu równowagi.

Brak stanu równowagi wynika m.in. stąd, że osiągnięcie równowag redoks jest procesem bardzo wolnym. Potencjał  $E_H$  w wodzie przyjąłby unikalną, jedyną wartość tylko wtedy, gdyby cały system był w równowadze termodynamicznej. W sytuacji, gdy aktywność specjacji w parze redoks nie jest w równowadze, możemy zmierzyć lub obliczyć nieskończenie wiele wartości  $E_H$ , lecz żadna z nich nie będzie odpowiadać wartości obliczonej dla warunków równowagi z równania (4). Określenie potencjału  $E_H$  roztworu jako całości byłoby możliwe tylko wtedy, gdyby wartości  $E_H$  odpowiadające równowadze wszystkich par redoks byłyby takie same. W warunkach braku równowagi różne pary redoks w tej samej wodzie prezentują duże zróżnicowanie wartości  $E_H$  (np. Lindberg & Runnells, 1984). W wyniku wielu badań stwierdzano, że w warunkach braku równowagi specjacje redoks charakterystyczne dla odmiennych środowisk mogą współwystępować ze sobą, np. rozpuszczony tlen może współwystępować z siarkowodorem, metanem czy jonem żelaza(II) (Appelo & Postma, 2005).

Do pomiaru potencjału  $E_H$  najczęściej są wykorzystywane elektrody platynowe. Niestety, z powodu trudności analitycznych, nawet w warunkach równowagi, pomiar  $E_H$  przy użyciu elektrod platynowych nie jest spójny z wartościami obliczonymi z równania Nernsta. Elektrody redoks reagują na transfer elektronów między specjacjami wodnymi (Thorstenson, 1984). Jednak elektrody platynowe reagują zadowalająco szybko tylko na niektóre ważne pary redoks występujące w wodach naturalnych (Drever, 1997), np. na parę  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ . Elektrody te są mało wrażliwe np. na pary  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$  czy  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , ponieważ takie gazy, jak tlen, dwutlenek węgla, siarkowodor, metan i azot, bardzo powoli reagują z powierzchnią platyny (Chapelle, 2004).

W wodach podziemnych wiele procesów redoks jest kierowanych przez aktywność mikroorganizmów (np. Lovley i in., 1989; Chapelle & Lovley, 1992). Mikroorganizmy mogą się rozwijać, gdy dostępne są źródła energii potrzebne do ich metabolizmu, czyli gdy w środowisku brak jest równowagi termodynamicznej. Stosowanie zmierzonych wartości  $E_H$  do opisu procesów redoks katalizowanych przez mikroorganizmy wymusza założenie stanu równowagi i prowadzi przez to do błędów interpretacyjnych (Chapelle, 2000, 2004). Trudności te spowodowały rozwój tzw. podejścia kinetycznego, czyli metod interpretacji warunków redoks uwzględniających nie równowagę, lecz kinetykę reakcji redoks (Lovley i in., 1994).

### Zarys metodyki pomiaru potencjału redoks w wodach podziemnych

Pomimo wskazanych trudności i ograniczeń interpretacyjnych badanie potencjału  $E_H$  w wodach podziemnych może dostarczyć ważnych informacji o pochodzeniu ich składu chemicznego.

W badaniach warunków redoks wód podziemnych można by wyróżnić trzy etapy:

- wykonanie pomiarów terenowych;
- wprowadzenie korekt uwzględniających rodzaj elektrody odniesienia oraz temperaturę wody;
- właściwą interpretację wyników.

Obecnie w pomiarach potencjału  $E_H$  powszechnie wykorzystuje się zespolone elektrody redoks. Najczęściej są to elektrody platynowe z wbudowaną (zespoloną) elektrodą odniesienia (*reference electrode*). Jako elektrod odniesienia częściej używa się elektrod chlorosrebrowych ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) niż nasyconych elektrod kalomelowych ( $\text{Hg}$  w roztworze  $\text{HgCl}_2$ ). Elektrodę platynową stanowi wypolerowana

blaszka lub drut platynowy, a chlorosrebrowa elektroda odniesienia to najczęściej srebrny drut pokryty warstwą AgCl w roztworze KCl. Czynniki wpływające na warunki poprawnego pomiaru  $E_H$  opisał m.in. Galster (1999). Właściwy sposób przechowywania i kondycjonowania elektrod redoks jest podawany przez producenta. Kluczowe znaczenie dla poprawności wyników ma czystość ogniwa pomiarowego. Elektrode platynową należy regularnie czyścić z osadów i zanieczyszczeń, w tym organicznych. Zwykle wykorzystuje się do tego celu gorącą wodę królewską lub chromiankę, tj. nasycony roztwór dichromianu(VI) potasu,  $K_2Cr_2O_7$ , w stężonym kwasie siarkowym(VI).

W przypadku pomiarów redoks nie przeprowadza się kalibracji czujników pomiarowych w sposób, w jaki standardowo czyni się to w pomiarach pH, przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) czy temperatury. Ocenę sprawności elektrod redoks przeprowadza się w roztworze o znanym potencjale  $E_H$ . Do tego celu najczęściej jest używany roztwór ZoBella lub roztwór Lighta. Roztwór ZoBella (ZoBell, 1946) jest to 0,1 M roztwór chlorku potasu (KCl), zawierający równoważne molowo (3,33 mM) stężenia heksacyjanożelazianu(III) potasu ( $K_3Fe(CN)_6$ ) i heksacyjanożelazianu(II) potasu ( $K_4Fe(CN)_6$ ). Sposób przygotowania roztworu ZoBella podał np. Nordstrom & Wilde (1998). Roztwór ZoBella należy przechowywać schłodzony (do ok. 4°C) w szczelnym, ciemnym naczyniu i transportować z ostrożnością, gdyż jest on toksyczny oraz łatwo reaguje z drobinami pyłu i innych substancji. Sprzęt pomiarowy powinien być testowany w laboratorium (lub w terenie) względem roztworu ZoBella przed rozpoczęciem pomiarów terenowych, jak i po ich zakończeniu.

W temperaturze 25°C roztwór ZoBella ma względem standardowej elektrody wodorowej potencjał  $E_H = +430$  mV, a względem elektrody Pt-Ag/AgCl z nasyconym KCl — potencjał  $E_H$  około +231 mV. Podawane w literaturze zależności potencjału  $E_H$  roztworu ZoBella względem elektrody wodorowej oraz potencjału różnych typów elektrod odniesienia względem elektrody wodorowej w zależności od temperatury roztworu pozwalają ocenić sprawność ogniwa pomiarowego.

Trwalszy od roztworu ZoBella jest roztwór Lighta (Light, 1972). Jest to roztwór 1,00 M kwasu siarkowego(VI), zawierający równoważne molowo (0,100 M) stężenia siarczanu amonu żelaza(II) 6 hydrat,  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  (sól Mohr'a) i siarczanu amonu żelaza(III) 12 hydrat,  $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . W temperaturze 25°C potencjał  $E_H$

roztworu Lighta względem elektrody Pt-Ag/AgCl z nasyconym KCl wynosi +476 mV, względem zaś elektrody wodorowej +675 mV. Wadą roztworu Lighta jest jego duża agresywność — ma on pH około 0,3.

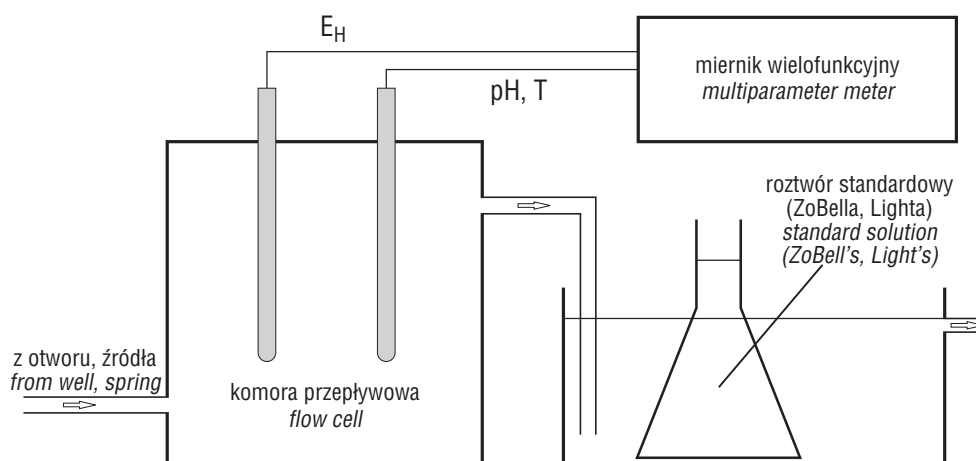
Terenowy pomiar potencjału  $E_H$  należy tak prowadzić, aby do minimum ograniczyć kontakt badanej wody podziemnej z powietrzem atmosferycznym. Najwłaściwszym rozwiązaniem jest pomiar w komorze przepływowej, w warunkach wymuszonego przepływu przy całkowitym wypełnieniu komory wodą (ryc. 1). Przed rozpoczęciem właściwego pomiaru  $E_H$  należy systematycznie mierzyć pH i  $T$  — aż do ustabilizowania się termicznej równowagi wody w układzie pomiarowym. Po rozpoczęciu pomiarów redoks co kilka minut rejestruje się  $E_H$  i  $T$ . Stabilizacja potencjału redoks następuje zwykle w ciągu około 30 minut, choć w pewnych warunkach może trwać nawet kilkakrotnie dłużej (np. Pitter i in., 1999). Jeśli protokół badań terenowych wymaga kontroli („kalibracji”) elektrody, tak przed, jak i po zakończeniu właściwych pomiarów w wodzie podziemnej, należy wykonać pomiar potencjału w roztworze standardowym (ZoBella lub Lighta) w warunkach ustabilizowanej temperatury, odpowiadającej temperaturze wody. W pompowanych otworach studziennych, jeśli pozwalają na to warunki techniczne, pomiar  $E_H$  można przeprowadzić z zastosowaniem sond opuszczanych do otworu. Wymagania i uwagi dotyczące utrzymania i przechowywania sprzętu oraz pomiaru potencjału redoks opublikowali np. Nordstrom & Wilde (1998), Galster (1999) i Kölling (1999).

W badaniach potencjału redoks umownym systemem pomiarowym jest standardowa elektroda wodorowa, używana jako elektroda odniesienia, której potencjał, według konwencji, przyjmuje się jako równy zero. W praktyce nie stosuje się w terenie wodorowych elektrod odniesienia, gdyż są one niewygodne w użyciu i niebezpieczne. Pomiar potencjału redoks z zastosowaniem innej elektrody odniesienia niż wodorowa wymaga skorygowania danych terenowych. Elektrody odniesienia mają pewien własny standardowy potencjał ( $E_{ref}$ ) względem elektrody wodorowej:

$$E_{ref} = E_H(ZoBell) - E_{(ZoBell-m)} \quad (5)$$

gdzie:

$E_H(ZoBell)$  — teoretyczny potencjał  $E_H$  roztworu standardowego (np. roztworu ZoBella) względem elektrody wodorowej w danej temperaturze [mV];



Ryc. 1. Schemat instalacji do terenowego pomiaru potencjału redoks  
Fig. 1. Scheme of field installation for redox potential measurement

$E_{(ZoBell-m)}$  — (zmierzony) potencjał roztworu ZoBella względem elektrody odniesienia w danej temperaturze [mV].

Skorygowanie wartości potencjału zmierzonego w wodzie ( $E_m$ ) wymaga uwzględnienia potencjału elektrody odniesienia w temperaturze wody:

$$E_{H-woda} = E_m + E_{ref} = E_m + E_H(ZoBell) - E_{(ZoBell-m)} \quad (6)$$

gdzie:

$E_{H-woda}$  —  $E_H$  próbki wody podziemnej [mV];

$E_m$  — zmierzony potencjał redoks próbki wody względem elektrody odniesienia [mV];

Pozostałe parametry są takie same jak w równaniu (5).

Jeśli nie dokonujemy w terenie pomiaru potencjału roztworu standardowego (np. roztworu ZoBella —  $E_{(ZoBell-m)}$ ) w temperaturze, jaką ma badana woda, to na podstawie

danych literaturowych należy przyjąć wartość, jaką powinien on mieć w tej temperaturze. Potencjał elektrody odniesienia względem elektrody wodorowej ( $E_{ref}$ ) zależy od temperatury roztworu. Wartości potencjału  $E_{ref}$  w różnych temperaturach dla najczęściej stosowanego typu elektrody (Pt-Ag/AgCl z nasyconym KCl) obliczyli m.in. Nordstrom (1977), Bard i in. (1985), Sawyer i in. (1995) oraz Bard & Faulkner (2001). Na przykład w przedziale temperatur od 8°C do 85°C wartość potencjału  $E_{ref}$  elektrody Pt-Ag/AgCl zmienia się od 215 mV do 134 mV (wg Nordstroma, 1977).

Korekta pomiarów terenowych powinna uwzględniać wpływ temperatury badanego roztworu. Należy unikać stosowania stałej — niezależnej od temperatury — wartości korekty, gdyż może to spowodować dodatkowy błąd, większy od samego błędu pomiarów terenowych.

**Tab. 1. Potencjał redoks, temperatura i pH w sudeckich wodach leczniczych**

Table 1. Redox potential, temperature and pH of curative waters in the Sudetes Mts.

Numer ujęcia <i>Intake number</i>	Nazwa ujęcia (lokalizacja) <i>Intake name (location)</i>	pH	Temperatura <i>Temperature</i> [°C]	Potencjał redoks <i>Redox potential</i> [mV]	
				zmierzony <i>measured</i>	skorygowany <i>corrected</i>
1	Zdzisław (Lądek)	8,22	44,3	-338	-159
2	Chrobry (Lądek)	8,94	27,5	-312	-116
3	Wojciech (Lądek)	8,95	29,8	-271	-77
4	Skłodowska-Curie (Lądek)	8,90	26,0	-208	-10
5	Dąbrówka (Lądek)	8,96	20,0	-280	-76
6	Jerzy (Lądek)	9,33	28,0	-302	-106
7	Wielka Pieniawa (Polanica)	5,65	12,5	39	250
8	Pieniawa Józefa 2 (Polanica)	5,82	11,8	68	280
9	P-300 (Polanica)	6,30	15,5	-65	143
10	J-150 (Jeleniów)	5,68	12,5	28	239
11	Śniadecki (2) (Kudowa)	6,14	16,1	-71	137
12	Marchlewski (3) (Kudowa)	5,83	13,4	81	291
13	K-200 (Kudowa)	6,30	13,3	-20	190
14	Jan Kazimierz (Duszniki)	6,10	16,7	33	240
15	Pieniawa Chopina (Duszniki)	6,16	17,9	12	217
16	B-39 (Duszniki)	6,17	18,4	28	233
17	B-4 (Duszniki)	6,30	17,2	-34	173
18	Sobieski (2) (Cieplice)	6,63	21,0	140	343
19	C-2 (Cieplice)	7,35	58,8	-304	-141
20	Nowe (4) (Cieplice)	7,59	29,4	75	269
21	Marysieńka (1) (Cieplice)	7,98	21,6	99	301
22	4 (Czerniawa)	5,79	11,6	-19	193
23	Górne (Świeradów)	5,03	11,5	125	337
24	1A (Świeradów)	5,40	9,7	43	257
25	2P (Świeradów)	5,56	9,3	7	221
26	MCS (Świeradów)	5,64	8,8	13	227
27	Marta (Szczawno)	5,81	12,9	85	295
28	Młynarz (Szczawno)	5,95	14,9	108	317
29	Dąbrówka (Szczawno)	5,84	13,9	105	315
30	Mieszko (Szczawno)	6,03	13,1	97	307
31	Renata (Długopole)	5,57	11,4	86	298
32	Kazimierz (Długopole)	5,52	11,0	89	301
33	Emilia (Długopole)	5,54	10,9	93	306

## Wpływ potencjału $E_H$ na interpretację chemizmu sudeckich wód leczniczych

W badaniach hydrogeochemicznych pomiary potencjału  $E_H$  w wodach podziemnych są wykorzystywane w różny sposób. Pozwalają one na jakościową i ilościową interpretację warunków redoks i genezy składników w wodach.

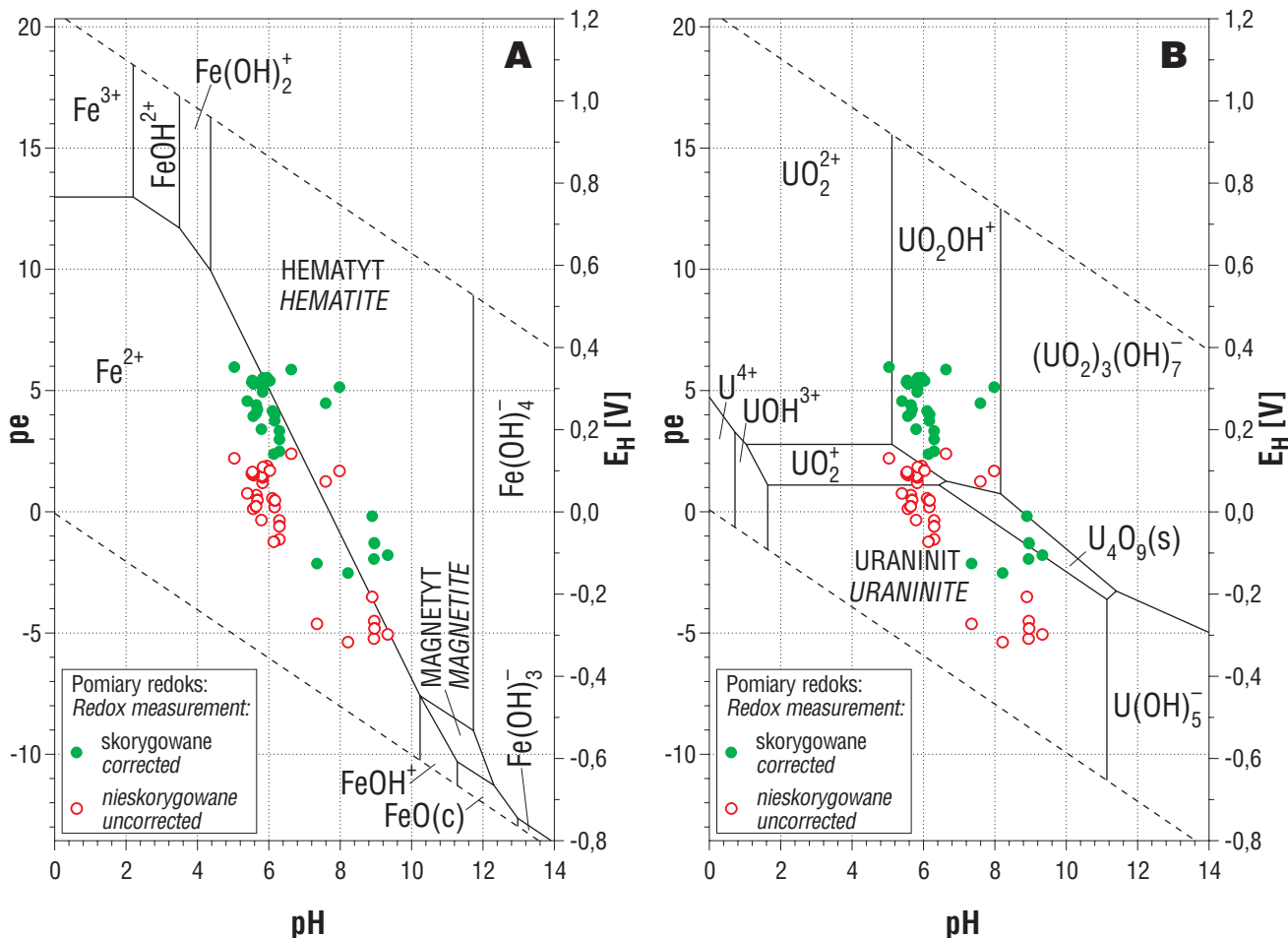
Znajomość potencjału  $E_H$  można wykorzystać do interpretacji chemizmu wód stosując diagramy pól trwałości wodnych i stałych specjacji redoks w układzie  $pe$  ( $E_H$ ) –  $pH$ . Diagramy pól trwałości (nazywane także diagramami stabilności) od dawna są wykorzystywane w geochemii do interpretacji udziału specjacji i stanu równowag. Zasady konstruowania tego rodzaju diagramów szczegółowo opisał już Garrels i Christ (1965). Diagramy  $pe$ – $pH$  umożliwiają wskazanie dominującej specjacji w roztworze lub też fazy stałej (zawierającej pierwiastki elektroaktywne) wykazującej najwyższe przesycenie.

Zestawienia diagramów sporządzonych dla systemów geochemicznych z różnymi pierwiastkami opublikowali Pourbaix (1966) i Brookins (1988). Najnowszą tego rodzaju pracą jest *Atlas of Eh-pH diagrams* (2005). Jednak z uwagi na to, że położenie granic pól trwałości zależy od stężeń rozpuszczonych składników, najważniejszym rozwiązaniem byłoby interpretowanie diagramów sporządzonych każdorazowo dla wód o rzeczywistym składzie.

Niektóre aspekty wpływu potencjału  $E_H$  na interpretację wyników badań hydrogeochemicznych przedstawiam na przykładzie własnych pomiarów  $E_H$  wód leczniczych z 33 ujęć zlokalizowanych we wszystkich sudeckich uzdrowiskach (tab. 1). Terenowe pomiary redoks w wodach leczniczych skorygowałem stosując funkcje empiryczne podane przez Nordstroma (1977).

Rycina 2 przedstawia pozycję sudeckich wód leczniczych w układzie  $pe$ – $pH$  dwóch przykładowych systemów geochemicznych, Fe-O-H i U-O-H. Położenie skorygowanych pomiarów  $E_H$  wskazuje, że sudeckie wody lecznicze w systemie Fe-O-H (ryc. 2A) lokują się na ogół w warunkach równowagi między dominującą specjacją wodną ( $Fe^{2+}$ ) a przykładową fazą stałą (w tym przypadku hematytem). W systemie U-O-H (ryc. 2B) widać, iż w wodach leczniczych o  $pe > 0$  dominującą specjacją wodną uranu jest prawdopodobnie jon  $UO_2OH^+$ , podczas gdy wody lecznicze występujące w warunkach redukcyjnych są wyraźnie przesyczone względem stałych faz uranonośnych. Zastosowanie nieskorygowanych pomiarów  $E_H$  prowadzi do uzyskania znacznie różniącego się obrazu warunków redoks.

Klasyczne diagramy pól trwałości (jak pokazane na ryc. 2) kryją w sobie pewne uproszczenia. Między innymi ich konstrukcja zakłada, że w warunkach równowagi między formami (ciągłe linie) obydwie specjacje wodne występują w równych sobie aktywnościach, graniczące zaś ze sobą fazy stałe mają ten sam stopień nasycenia. Ponadto



**Ryc. 2.** Skorygowane (wypełnione zielone kółka) i nieskorygowane (niewypełnione czerwone kółka) wyniki pomiarów redoks w sudeckich wodach leczniczych na diagramach  $pe$ – $pH$  wybranych systemów ze specjacjami żelaza (2A) i uranu (2B), w warunkach 298,15K i  $10^5$  Pa

**Fig. 2.** Corrected (filled green circles) and uncorrected (blank red circles) redox measurements in curative waters from Sudetes Mts. in  $pe$ – $pH$  diagrams for selected systems with iron (2A) and uranium (2B) species, at 298.15K and  $10^5$  Pa

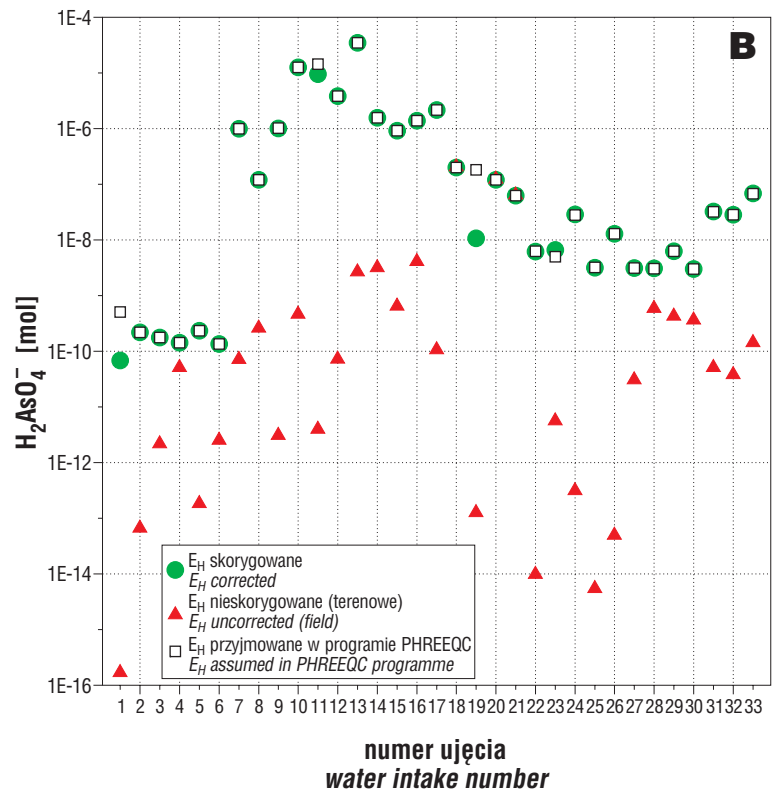
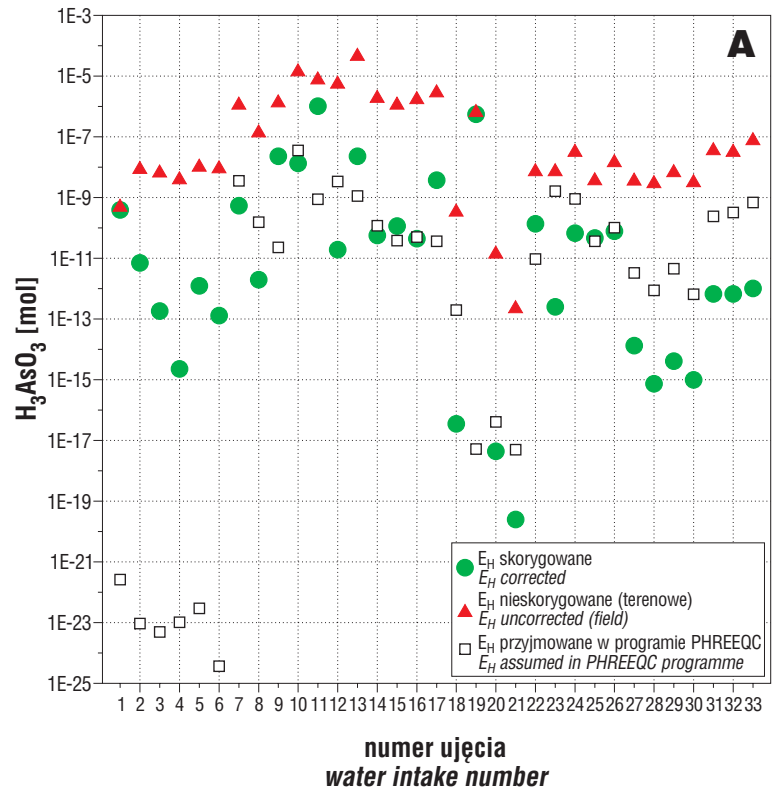


**Ryc. 3.** Aktywność wybranych specjacji arsenu(III) (3A) i arsenu(V) (3B) w sudeckich wodach leczniczych w zależności od wykorzystanej w obliczeniach wartości potencjału  $E_H$ . Numery ujęć jak w tab. 1

**Fig. 3.** Activity of selected arsenic(III) and arsenic(V) species in curative waters from the Sudetes Mts. according to  $E_H$  potential value used in calculations. Intake numbers as given in Table 1.

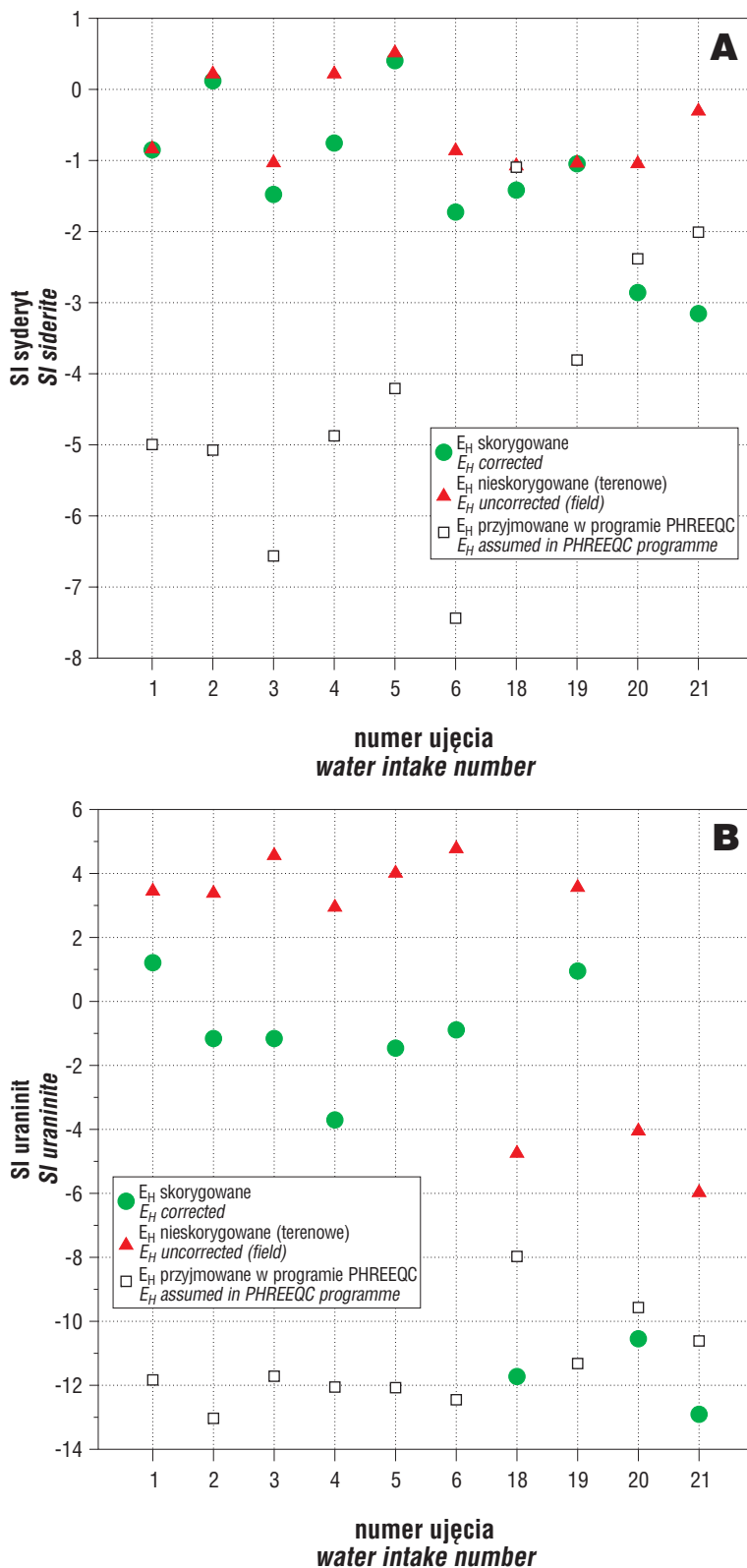
pole trwałości danej specjacji wodnej oznacza, że ma ona w tym zakresie aktywność większą od aktywności wszystkich innych specjacji, nie pokazanych w tym polu, choć obecnych w roztworze. Z kolei pole trwałości fazy stałej oznacza, że ma ona w tym zakresie większe przesylenie (większą wartość wskaźnika nasycenia) od innych faz stałych, które również mogą się tworzyć w danych warunkach geochemicznych — niejednokrotnie nawet dużo łatwiej. Świadomość tych uproszczeń jest niezbędna do właściwej interpretacji klasycznych diagramów  $pe$ - $pH$ . W celu zwiększenia możliwości interpretacyjnych zaproponowano tworzenie bardziej złożonych diagramów  $pe$ - $pH$ , pozwalających m.in. na równoczesne uwzględnienie większego zespołu specjacji wodnych i faz stałych. Zasady tworzenia nowego typu diagramów  $pe$ - $pH$  przedstawił Kölling i in. (1999). Diagramy te można konstruować dla wód o składzie rzeczywistym, a do ich opracowania niezbędne są obliczenia specjacyjno-rozpuszczalnościowe wykonywane z zastosowaniem programów do modelowania geochemicznego. Nowy rodzaj diagramów  $pe$ - $pH$  został wykorzystany w badaniach chemizmu wód podziemnych w rejonie Dąbrowy Górniczej (Samborska & Kowalczyk, 2007).

Programy do modelowania geochemicznego wód podziemnych, jak np. dość często stosowany program PHREEQC (Parkhurst & Appelo, 1999), umożliwiają między innymi obliczenie modelu specjacyjnego wody i wskaźników nasycenia względem faz stałych i gazowych. Model specjacyjny wody jest ilościowym opisem dystrybucji pierwiastków między poszczególne formy (specjacje), w jakich występują one w roztworze wodnym (przy założeniu warunków równowagi między specjacjami). Pomiar  $E_H$  stanowi istotne uzupełnienie informacji o chemizmie wody. Wartość potencjału  $E_H$  użytego w obliczeniach specjacyjnych wpływa na aktywność specjacji pierwiastków elektroaktywnych i wartości wskaźników nasycenia wody względem minerałów zawierających je w swoim składzie. W sytuacji, gdy nie dysponujemy pomiarem  $E_H$ , program zakłada pewną stałą wartość potencjału redoks wody. W programie PHREEQC przyjmowana jest wartość  $pe = 4,0$ , co w wodzie o temperaturze  $10^\circ\text{C}$  odpowiada potencjałowi  $E_H = 225\text{ mV}$ .



Wartości aktywności specjacji służą do obliczenia wskaźników nasycenia (SI) wody względem faz stałych i gazowych. Wyniki obliczeń specjacyjno-rozpuszczalnościowych są wykorzystywane w bezpośredniej interpretacji pochodzenia chemizmu wód podziemnych oraz na przykład do tworzenia założeń modeli koncepcyjnych w procesie modelowania bilansu masy w wodach podziemnych (Dobrzyński, 2006).

Obliczone wartości aktywności specjacji pierwiastków elektroaktywnych zależą od wartości  $E_H$  użytej w oblicze-



←

**Ryc. 4.** Wartości wskaźnika nasycenia (SI) w leczniczych wodach termalnych z Łądek Zdroju i Cieplice Śląskich Zdroju względem syderytu (A) i uraninitu (B) w zależności od wykorzystanej w obliczeniach wartości potencjału  $E_H$ . Objasnienia jak na ryc. 3

**Fig. 4.** Saturation index (SI) for thermal curative waters from Łądek Spa and Cieplice Spa with respect to siderite (A) and uraninite (B), according to the  $E_H$  potential value used in calculations. Explanations as given in Fig. 3

pują w zwykłych wodach podziemnych. Wyniki obliczeń ukazują kolosalny wpływ  $E_H$  na aktywność specjacji, sięgający nawet kilkunastu rzędów wielkości.

Informacje o aktywności i stężeniu specjacji są wykorzystywane nie tylko w analizach geochemicznych. Specjacje danego pierwiastka różnią się toksycznością i dane o ich stężeniu są użyteczne także w analizach zagrożenia roślin, zwierząt i ludzi.

Do interpretacji pochodzenia składników wód i oceny trwałości faz stałych ośrodka skalnego wykorzystywane są także wskaźniki nasycenia (SI). Poprawność obliczeń aktywności wpływa oczywiście na wartości wskaźników nasycenia. Na ryc. 4 przedstawiono skalę zróżnicowania wartości wskaźnika nasycenia dwóch wybranych faz mineralnych (syderytu i uraninitu) wobec różnych wartości potencjału  $E_H$ . Zróżnicowanie obliczonych wartości SI jest na tyle duże, że może prowadzić nawet do odmiennych wniosków co do zachowania się faz mineralnych w wodoności. W przypadku niektórych wód wartości SI tego samego minerału zmieniają się od ujemnych do dodatnich (ryc. 4). Wartości SI powyżej zera wskazują na stan przesylenia wody względem fazy mineralnej (i chociażby teoretyczną tendencję do tworzenia się fazy stałej), a wartości poniżej zera sugerują istnienie warunków sprzyjających rozkładowi fazy mineralnej.

### Podsumowanie

W Polsce potencjał  $E_H$  jest cechą bardzo rzadko badaną w wodach podziemnych, w tym także w wodach leczniczych, których skład chemiczny jest względnie dobrze rozpoznany. Do jednego z nielicznych wyjątków należą tutaj badania potencjału  $E_H$  w wodach leczniczych Łądek Zdroju (Ciężkowski, 1980). Zawarty w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dn. 13.04.2006 r. (w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości) wymóg badania potencjału redoks podczas dokumentowania właściwości wód leczniczych powinien w przyszłości poprawić stan rozpoznania tej cechy fizyczno-chemicznej w wodach leczniczych. Należy jednak zwrócić uwagę, że rozporządzenie to nie precyzuje żadnych kwestii dotyczących metodyki pomiaru redoks w wodach leczniczych, a na przykład ana-

niach. Rycina 3 przedstawia skalę zmienności aktywności specjacji arsenu(III) —  $H_3As_3^0$  i arsenu(V) —  $H_2AsO_4^-$  w wodach leczniczych z Sudetów w trzech wariantach obliczeń, z użyciem:

- skorygowanej wartości potencjału  $E_H$ ;
- nieskorygowanej, terenowej wartości  $E_H$ ;
- wartości przyjmowanej przez program PHREEQC w przypadku braku danych  $E_H$ .

Wskazane dwie specjacje arsenu są zwykle dominującymi formami, w jakich arsen(III) i arsen(V) wystę-

logiczny akt prawny na Słowacji (Vyhláška, 2006) określa podstawowe wymogi dotyczące podawanych wartości potencjału  $E_H$  w wodach leczniczych.

Pomiar potencjału redoks jest dużo bardziej pracochłonny od pomiarów innych, powszechnie badanych cech, takich jak pH czy PEW. Badania  $E_H$  wymagają:

- właściwego sprzętu i odczynników;
- zachowania szczególnej staranności podczas pomiarów;
- wprowadzania odpowiednich korekt pomiarów terenowych.

W polskich badaniach hydrogeochemicznych coraz częściej sięga się po metody modelowania geochemicznego. Z przedstawionych w niniejszym artykule przykładów jasno wynika, że zignorowanie w interpretacji chemizmu i modelowaniu geochemicznym wód podziemnych wyników badań potencjału  $E_H$  (lub też właściwego korygowania danych terenowych) może prowadzić do błędnych wniosków.

Wartość interpretacyjną napotykaną w literaturze archiwalnych danych dotyczących potencjału redoks w wodach podziemnych umniejsza fakt, że w pracach tych zwykle brakuje informacji o metodzie pomiaru i korekty  $E_H$ .

Sudeckie wody lecznicze charakteryzują się dużą zmiennością potencjału redoks, od  $-159$  mV do  $343$  mV. Generalnie wody termalne charakteryzują się niższym potencjałem  $E_H$  niż wody chłodne. Najniższy potencjał  $E_H$  wykazują przy tym wody termalne o najwyższej temperaturze (wody ujęcia *Zdzisław* w Łądku Zdroju i ujęcia C-2 w Cieplicach Śląskich Zdroju). Pozostałe wody termalne w tych uzdrowiskach są efektem mieszania się wgłębnych wód termalnych z płytkimi wodami chłodnymi. Widać jednak wyraźną różnicę między wodami Łądku i Cieplic. Wszystkie wody termalne w Łądku, także te będące wynikiem mieszania, mają niski potencjał  $E_H$ , podczas gdy w wodach termalnych Cieplic bardzo wyraźnie zaznacza się efekt mieszania, poprzez wysokie  $E_H$  w wodach ujęć *Nowe*, *Marysienka* i *Sobieski*. Sudeckie wody chłodne to przeważnie szczawy. Występują one w trzech rejonach: centralnej części synklinorium śródsudeckiego wraz z rowem Górnej Nysy Kłodzkiej i Górami Bystrzyckimi, północno-zachodniej części synklinorium śródsudeckiego oraz w Górach Izerskich. Wody Długopola Zdroju i Szczawna Zdroju mają  $E_H$  wyższe ( $295$ – $317$  mV) od pozostałych wód chłodnych ( $137$ – $291$  mV). Można stwierdzić, że w sudeckich wodach termalnych niski potencjał  $E_H$  idzie w parze z wysokim pH, w wodach chłodnych zaś wysokiemu  $E_H$  towarzyszy odczyn kwaśny (od  $5,03$  do  $6,30$ ). Obydwa te parametry są najważniejszymi zmiennymi rządzącymi migracją wodną wielu pierwiastków. Potencjał redoks w wodach leczniczych wymaga rozpoczęcia szczegółowych badań, m.in. z uwagi na wpływ na rozpuszczalność i specjacje pierwiastków toksycznych.

## Literatura

APPELO C.A.J. & POSTMA D. 2005 — Geochemistry, groundwater and pollution. 2 wyd. A.A. Balkema, Rotterdam.  
**Atlas of Eh-pH diagrams.** Intercomparison of thermodynamic databases. 2005. Geological Survey of Japan, Open File Report no. 419: 1–285.  
 BARD A.J. & FAULKNER L.R. 2001 — Electrochemical methods: Fundamentals and applications. 2 wyd. Wiley, New York., USA.  
 BARD A.J., PARSON R. & JORDAN J. 1985 — Standard potentials in aqueous solution. CRC Press, USA.  
 BROOKINS D.G. 1988 — Eh-pH diagrams for geochemistry, Springer, New York.  
 CHAPELLE F.H. & LOVLEY D.R. 1992 — Competitive exclusion of sulfate-reduction by Fe(III)-reducing bacteria: a mechanism for producing discrete zones of high-iron ground water. *Ground Water*, 30: 29–36.  
 CHAPELLE F.H. 2000 — Groundwater microbiology and geochemistry. 2 wyd. Wiley, New York.

CHAPELLE F.H. 2004 — Geochemistry of groundwater. [W:] Holland H.D. & Turekian K.K. (red.), Treatise on geochemistry, vol. 5, Drever J.I. (red.), Surface and ground water, weathering, erosion and soils: 425–449.  
 CIĘŻKOWSKI W. 1980 — Hydrogeologia i hydrochemia wód termalnych Łądku Zdroju. *Problemy Uzdrawiskowe*, 150(4): 125–193.  
 DOBRZYŃSKI D. 2006 — Modelowanie geochemiczne. [W:] Podstawy hydrogeologii stosowanej, A. Macioszczyk (red.). Wydaw. Nauk. PWN: 280–304.  
 DREVER J.I. 1997 — The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments. 3 wyd., Prentice-Hall. Upper Saddle River.  
 GALSTER H. 1999 — Technique of measurement, electrode processes and electrode treatment. [W:] Schüring J., Schulz H.D., Fischer W.R., Böttcher J. & Duijnsveld W.H.M. (red.), Redox: Fundamentals, processes and applications. Springer, Berlin, Heidelberg, New York: 13–23.  
 GARRELS R.M. & CHRIST C.L. 1965 — Solutions, minerals, and equilibria. Harper & Row, New York.  
 KÖLLING M. 1999 — Comparison of different methods for redox potential determination in natural waters. [W:] Schüring J., Schulz H.D., Fischer W.R., Böttcher J. & Duijnsveld W.H.M. (red.), Redox: Fundamentals, processes and applications. Springer, Berlin Heidelberg New York: 42–54.  
 KÖLLING M., EBERT M. & SCHULZ H.D. 1999 — A novel approach to the presentation of pe/pH-diagrams. [W:] Schüring J., Schulz H.D., Fischer W.R., Böttcher J. & Duijnsveld W.H.M. (red.), Redox: Fundamentals, processes and applications. Springer, Berlin Heidelberg New York: 55–63.  
 LIGHT T.S. 1972 — Standard solution for redox potential measurements. *Analytical Chemistry*, 44(6):1038–1039.  
 LINDBERG R.D. & RUNNELLS D.D. 1984 — Ground water redox reactions: an analysis of equilibrium state applied to Eh measurements and geochemical modeling. *Science*, 225: 925–927.  
 LOVLEY D.R., CHAPELLE F.H. & WOODWARD J.C. 1994 — Use of dissolved H<sub>2</sub> concentrations to determine distribution of microbially catalyzed redox reactions in anoxic groundwater. *Environmental Science and Technology*, 28: 1205–1210.  
 LOVLEY D.R., BAEDECKER M.J., LONERGAN D.J., COZZARELLI I.M., PHILLIPS E.J.P. & SIEGEL D.I. 1989 — Oxidation of aromatic contaminants coupled to microbial iron reduction. *Nature*, 339: 297–299.  
 NORDSTROM D.K. & WILDE F.D. 1998 — Reduction oxidation potential (electrode method). [W:] National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data, F.D. Wilde, D.B. Radtke, J. Gibbs, & R.T. Iwatsubo (red.), U.S. Geological Survey, Techniques in Water-Resources Investigations, Book 9, Handbooks for Water-Resources Investigations, Chapter A6.5: 1–20.  
 NORDSTROM D.K. 1977 — Thermochemical redox equilibria of ZoBell's solution. *Geochim. et 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: 1–326.  
 PITTEK P., SYKORA V. & SCHEJBAL P. 1999 — Měření oxidačně-redukčního potenciálu ve vodách. [W:] Mat. V Conf. Hydrogeochemia, Comenius University, Bratislava, Slovakia: 13–19.  
 POURBAIX M. 1966 — Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Pergamon Press, Oxford.  
**Rozporządzenie** Ministra Zdrowia z dn. 13.04.2006 w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości. Dz.U. 80, poz. 565.  
 SAMBORSKA K. & KOWALCZYK A. 2007 — Zastosowanie diagramów stabilności i modelowania hydrogeochemicznego w celu wyjaśnienia procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych ujęcia z rejonu Dąbrowy Górniczej. [W:] Współczesne Problemy Hydrogeologii, T. XII, cz. 2. AGH, Kraków: 193–201.  
 SAWYER D.T., SOBKOWIAK A. & ROBERTS J.L. 1995 — Electrochemistry for chemists. 2 wyd. Wiley, New York, USA.  
 STUMM W. & MORGAN J.J. 1996 — Aquatic Chemistry, 3 wyd. Wiley-Interscience, New York.  
 THORSTENSON D.C. 1984 — The concept of electron activity and its relation to redox potentials in aqueous geochemical systems. U.S. Geological Survey, Open-File Report, 84–072: 1–45.  
**Vyhláška** Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky zo 6. februára 2006, ktorou sa ustanovujú požiadavky na prírodnú liečivú vodu a prírodnú minerálnu vodu, podrobnosti o balneologickom posudku, rozdelenie, rozsah sledovania a obsah analýz prírodných liečivých wód a prírodných minerálnych wód a ich produktov a požiadavky pre zápis akreditovaného laboratória do zoznamu vedeného Štátnou kúpeľnou komisiou. Zbierka zákonov č. 100/2006.  
 ZOBELL C.E. 1946 — Studies on redox potential of marine sediments. *AAPG Bulletin*, 30: 477–513.

Praca wpłynęła do redakcji 23.03.2009 r.

Po recenzji akceptowano do druku 23.06.2009 r.