

NATURAL GROUNDWATERS IN POLAND – OCCURRENCE, PROPERTIES AND CHEMICAL TYPES

NATURALNE WODY PODZIEMNE W POLSCE – WYSTĘPOWANIE, PODZIAŁ I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE*

Joanna Ziemska¹, Małgorzata Mazańska¹, Tomasz Szynal¹, Jolanta Solecka¹

¹Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego-Państwowy Zakład Higieny, Zakład Bezpieczeństwa Zdrowotnego Środowiska, ul. Chocimska 24, 00-791 Warszawa, Polska

STRESZCZENIE

Skład chemiczny, właściwości organoleptyczne i fizykochemiczne naturalnych wód podziemnych są zróżnicowane i uwarunkowane środowiskiem geologicznym, z którego pochodzą te wody. Określenie podstawowych właściwości organoleptycznych, takich jak barwa, smak, zapach, a także fizycznych jak np. przewodność elektryczna czy potencjał redoks pozwalają ocenić stałość składu chemicznego wody. Wody podziemne ze względu na ich pochodzenie można podzielić na infiltracyjne, a także kondensacyjne, juvenilne, metamorficzne i reliktowe, mające obecnie mniejsze znaczenie. Wody podziemne wydobywane na terenie Polski należą do różnych typów chemicznych i odgrywają ważną rolę w balneoterapii i przemyśle rozlewniczym. Szczególne znaczenie mają wody termalne, wodorowęglanowe, chlorkowe czy siarczanowe. Rosnące zainteresowanie budzą również wody humusowe występujące na terenie Wielkopolski.

Słowa kluczowe: wody infiltracyjne, wody termalne, przewodność elektryczna wód, wody humusowe, typy chemiczne wód

ABSTRACT

Chemical composition, organoleptic and physicochemical properties of natural groundwaters are varied and dependent on their geological environment. Determining the basic organoleptic properties – such as colour, taste, odour – as well as physical properties – such as electrical conductivity or redox potential – allow us to assess the stability of water chemical composition. Based on their origin, groundwaters can be divided into infiltration, as well as condensation, juvenile, metamorphic and relic groundwaters, which are currently of lesser value. Groundwaters sourced in Poland belong to various chemical types and play an important role in balneotherapy and the bottling industry. Of particular importance are thermal, bicarbonate, chloride or sulphate type waters. There is also a growing interest in humic waters found in the Wielkopolska region.

Key words: infiltration waters, thermal waters, electrical conductivity of water, humic waters, chemical types of water

WPROWADZENIE

Woda należy do najważniejszych substancji występujących w przyrodzie. Jest niezbędna do nawodnienia, a tym samym do życia i stanowi zasadniczy, przeważający pod względem masy składnik żywej komórki [23,26]. Większość procesów fizjologicznych, chemicznych i fizykochemicznych zachodzących w żywym organizmie zachodzi przy udziale wody. Wody występujące na Ziemi dzieli się na trzy zasadnicze grupy, w zależności od tego, gdzie występują

(w atmosferze, hydrosferze i litosferze). Są to: wody atmosferyczne, wody powierzchniowe oraz wody podziemne [21,22]. Na szczególną uwagę zasługują wody podziemne. Zgodnie z definicją podaną w ustawie Prawo wodne z dnia 20 lipca 2017r. jako wody podziemne rozumie się wszystkie wody znajdujące się pod powierzchnią ziemi w strefie nasycenia, w tym wody gruntowe pozostające w bezpośredniej styczności z gruntem lub podglebiem [17,37]. Poprzednia definicja w ustawie Prawo wodne z dnia 18 lipca 2001r., określała wody podziemne jako te występujące pod

*Artykuł jest opublikowany w wersji angielskiej. Cytowanie: Rocz Panstw Zakł Hig 2020;71(4):363-370; doi: 10.32394/rpzh/2020.0141

Autor korespondencyjny: Joanna Ziemska, Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego-Państwowy Zakład Higieny, Zakład Bezpieczeństwa Zdrowotnego Środowiska, ul. Chocimska 24, 00-791 Warszawa, Polska, tel. +48 22 54 21 319, e-mail: jziemska@pzh.gov.pl

powierzchnią ziemi w wolnych przestrzeniach skał skorupy ziemskiej, tworzące, w zależności od głębokości występowania wody, przypowierzchniowe oraz głębsze użytkowe poziomy wodonośne [36].

Dziedzina wiedzy, która opisuje wody podziemne to hydrogeologia (z greckiego: *hýdōr* – woda, *ge* – ziemia, *logos* – nauka). Zajmuje się ona badaniem ich pochodzenia, właściwości fizykochemicznych, rozmieszczenia i sposobów przemieszczania się w skorupie ziemskiej. Celem badań hydrogeologicznych jest poznanie jakości i ilości wód podziemnych występujących w różnych utworach geologicznych, wyjaśnienie pochodzenia tych wód oraz określenie możliwości ich wykorzystywania do celów gospodarczych, przemysłowych jak również leczniczych [10].

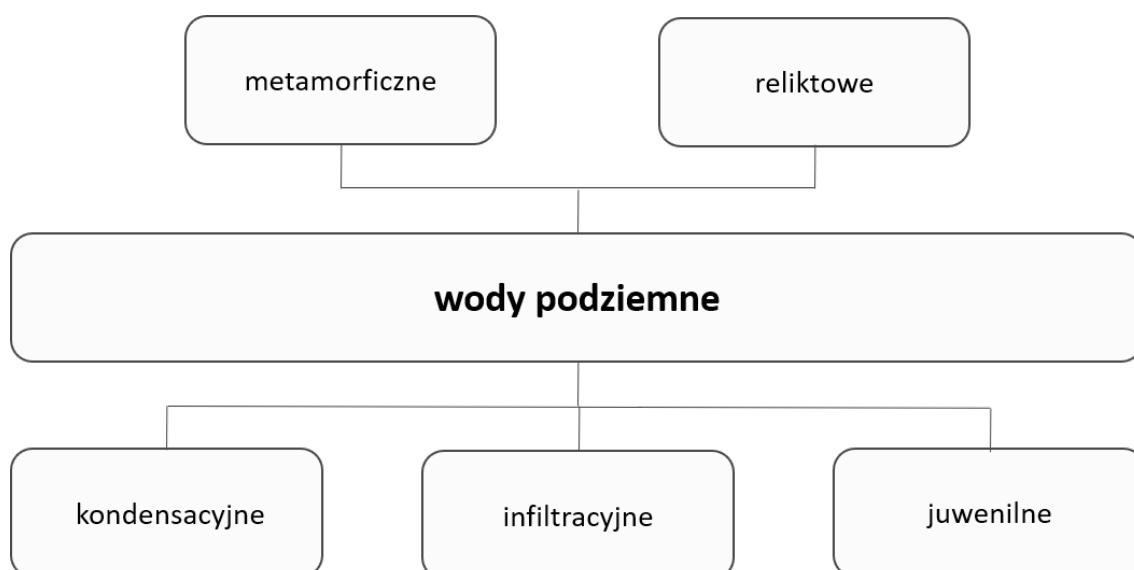
Badaniem wód podziemnych w celu określenia możliwości ich wykorzystania w różnej formie zabiegów terapeutycznych: kuracji pitnych, inhalacji czy kąpeli zajmuje się również dziedzina medycyny uzdrowiskowej – balneologia.

GENEZA I PODZIAŁ WÓD PODZIEMNYCH

Pod względem pochodzenia wody podziemne można podzielić na wody infiltracyjne, kondensacyjne, juwenilne, reliktowe i metamorficzne (Schemat 1) [10,21,38].

Wody infiltracyjne stanowią wody podziemne powstałe dzięki wsiąkaniu (infiltracji) opadów atmosferycznych w głąb skorupy ziemskiej. Ilość wód przesiąkających do skał uzależniona jest głównie od ilości opadów oraz od wielkości szczelin i porów w skałach. Przepuszczalność gruntów i skał, czyli zdolność do przewodzenia wody jest tym większa, im więcej jest szczelin, porów i innych przestrzeni w skałach. Ilość

wód opadowych przesiąkających do skał zależy też od ukształtowania terenu – im bardziej urozmaicony jest teren tym większy jest spływ powierzchniowy i tym mniej wód infiltruje w skały. Ujemnymi czynnikami wpływającymi na wielkość wód infiltracyjnych są parowanie i związane z tym temperatura i wilgotność. Szybkość parowania w powietrzu jest tym większa, im wyższa jest temperatura. Powietrze wilgotne zmniejsza lub uniemożliwia parowanie wody i jest wtedy czynnikiem sprzyjającym infiltracji [21]. Roślinność występująca na danym terenie jak również położenie geograficzne obszaru, gdzie występuje woda również istotnie wpływa na ilość wody opadowej. Gęsta szata roślinna hamuje powierzchniowy spływ wody, magazynuje ją między korzeniami i stwarza lepsze warunki do infiltracji. Przepływające w skałach wody infiltracyjne mineralizują się, lecz przeważnie są to wody słabo zmineralizowane. Wody infiltracyjne wykorzystuje się do zaopatrzenia ludności w wodę do picia i na potrzeby gospodarcze. Są one zazwyczaj poddawane procesom napowietrzania i filtracji w celu nadania im akceptowalnych właściwości organoleptycznych (pozbawienia osadów, barwy, zapachu). W niektórych regionach Polski, np. Opola, Buska czy Nowego Korczyna wody infiltracyjne mają bardzo wysokie stężenia związków żelaza, a w rejonie Tarnobrzegu wody te charakteryzuje niestabilny skład fizykochemiczny. To może powodować konieczność zastosowania bardziej zaawansowanych procesów technologicznych przy przygotowaniu ich do udostępniania do spożycia przez ludzi [16]. W wodach infiltracyjnych może dochodzić do przenikania zanieczyszczeń ze środowiska naziemnego. Zanieczyszczenia chemiczne i mikrobiologiczne należy kontrolować oraz usuwać przed wykorzystaniem tego rodzaju wód do zaopatrzenia ludności wodę.



Schemat 1. Podział wód podziemnych ze względu na ich pochodzenie

Wody kondensacyjne są to wody podziemne powstałe z kondensacji (skraplania) pary wodnej zawartej w powietrzu wypełniającym pory i wolne przestrzenie w glebie, gruntach i skałach. Prawdopodobnie występowanie większej ilości wód kondensacyjnych ma miejsce na tych obszarach, gdzie zachodzą silne wahania temperatury w warstwach przypowierzchniowych oraz na obszarach półpustynnych, gdzie w ciągu nocy szybciej ochładza się grunt niż powietrze. W klimatach oceanicznych rola kondensacji w powstawaniu wody podziemnej jest przypuszczalnie niewielka.

Wody juwenilne (magmatyczne) to wody podziemne powstałe w ostatnim etapie krzepnięcia magmy podczas jej wędrówki w kierunku powierzchni Ziemi. W świetle współczesnych poglądów tylko bardzo mała część wody podziemnej jest pochodzenia magmowego [10].

Wody reliktowe definiuje się jako wody występujące w strefie utrudnionej wymiany, o bardzo długim czasie przebywania w ośrodku skalnym [1], a wody metamorficzne powstają w czasie przebudowy termicznej nietrwałych minerałów [38].

FIZYCZNE, FIZYKOCHEMICZNE I ORGANOLEPTYCZNE WŁAŚCIWOŚCI WÓD PODZIEMNYCH

Prawidłowe określenie właściwości fizycznych, fizykochemicznych i organoleptycznych wód podziemnych umożliwia wstępną identyfikację rodzaju wody, a także jej potencjalnych zanieczyszczeń. Do właściwości fizycznych wody zalicza się temperaturę, do fizykochemicznych odczyn tj. pH, racyzynność, potencjał redoks oraz przewodnictwo elektryczne. Natomiast właściwości organoleptyczne stanowi barwa, mętność, smak i zapach. Własności te zależą od wielu czynników, w tym od środowiska geologicznego, w którym badana woda występuje oraz od głębokości jej występowania. Poniżej zostały omówione wybrane parametry fizyczne, fizykochemiczne i organoleptyczne wód podziemnych.

Temperatura wód podziemnych

W szerokościach geograficznych Polski wody podziemne występujące płytko posiadają temperaturę 5-12°C. Z większych głębokości wydobywa się wody o temperaturach dochodzących nawet do kilkudziesięciu stopni Celsjusza.

Na wielkość temperatury wód podziemnych wpływają m.in.: stopień geotermiczny (głębokość wyrażona w metrach, na której temperatura wzrasta o 1°C), głębokość występowania zasobów danej wody, średnie roczne temperatury powietrza, okresowe wahania temperatury powietrza na danym obszarze, prędkość prze-

plywu wody oraz przewodnictwo cieplne skał. Temperatura wody podziemnej jest czynnikiem decydującym o przebiegu procesów hydrogeochemicznych [21,22].

Podział wód podziemnych na podstawie ich temperatury może być oparty na kryterium hydrogeologicznym lub balneologicznym. Podział hydrogeologiczny wyróżniający wody chłodne ($t < t_{sp}$), wody zwykłe ($t = t_{sp}$) oraz wody ciepłe ($t > t_{sp}$) opiera się na kryterium średniej temperatury rocznej powietrza tego terenu, na którym występują dane wody podziemne [21].

Podział balneologiczny opiera się na stosunku temperatury wody do temperatury ciała ludzkiego oraz na działaniu wody o różnej temperaturze na organizm ludzki. Wyróżnia się wody chłodne ($t < 20^{\circ}\text{C}$) i wody termalne ($t > 20^{\circ}\text{C}$). Ponadto wśród wód termalnych wymienia się:

- hipotermalne, czyli podcieplne $t = 20^{\circ}\text{C} - 35^{\circ}\text{C}$
- homeotermalne, czyli równociepne $t = 35^{\circ}\text{C} - 40^{\circ}\text{C}$
- hipertermalne, czyli nadcieplne $t > 40^{\circ}\text{C}$ [21]

Wody naturalnego pochodzenia – podziemne – o odczuwalnej podwyższonej temperaturze w miejscu ich wypływu, określano dawniej w Polsce jako „cieplice”, a obecnie nazywane są również wodami geotermalnymi [12]. W ostatnich latach rozpoznano w Polsce wiele nowych zasobów tego typu wód na terenie naszego kraju. Są one bardzo zróżnicowane pod względem temperatury i składu chemicznego [11,14]. Charakteryzuje je mineralizacja od 0,15 g/dm³ do 135 g/dm³ oraz temperatura od 20°C do 86°C. Do składników dominujących w wodach geotermalnych na terenie Polski należą zazwyczaj jony chlorkowe i sodowe, a także wodorowęglanowe siarczanowe, wapniowe oraz magnezowe. Poza nimi, w tych wodach występują w różnych stężeniach składniki o swoistych właściwościach biochemicznych, w tym jony żelazowe, jodkowe, fluorkowe, radon, a także związki siarki (II) [14,28]. Wody geotermalne uznawane były za pierwsze naturalne surowce uzdrowiskowe [9,12].

W Polsce wody termalne są znane z trzech głównych rejonów występowania: Niż Polski, Sudety i Karpaty. Z obserwacji przeprowadzonych przez *Chowaniec* i wsp. wynika, że najlepsze warunki uzyskania wód termalnych na terenie Karpat istnieją w obrębie niecki podhalańskiej ze względu na: korzystną budowę geologiczną, wysoką temperaturę (do 86°C na wypływie), niską mineralizację (do 3 g/dm³), wysoką wydajność (nawet ponad 200 m³/h z pojedynczego ujęcia), odnawialność złoża i łatwą dostępność terenu [4].

Energię geotermalną można wykorzystać bezpośrednio do celów grzewczych, wycieczkowych i balneologicznych, a także w rolnictwie i akwarystyce czy hodowli ciepłolubnych gatunków zwierząt. Ma to obecnie miejsce w 78 krajach świata, jednakże to Chiny, USA, Szwecja, Turcja i Japonia stanowią 55% całkowitego rocznego globalnego zużycia ciepła geotermalnego [28]. Polskie wody termalne są wodami

o zróżnicowanej temperaturze, dlatego ich wykorzystanie powinno przede wszystkim służyć ogrzewaniu, przygotowaniu ciepłej wody użytkowej oraz rekreacji i balneologii. Trudno natomiast uznać, że mogą być one w bliskiej przyszłości źródłem wytwarzania energii elektrycznej [20].

Przewodnictwo elektryczne wód podziemnych

Woda stanowi roztwór elektrolitów, które są przewodnikami prądu elektrycznego. Przewodnictwo elektryczne jest jedną z charakterystycznych cech wód podziemnych i zależy od stężenia i wartościowości wszystkich wolnych jonów. Ta sama liczba jonów dwuwartościowych może przenieść dwa razy więcej ładunku niż jony jednowartościowe. Oznaczanie przewodnictwa ma znaczenie praktyczne, gdyż jest jedną z metod wykrywających zmiany w stanie fizykochemicznym wody [27]. Może być więc prostym wskaźnikiem stałości lub zmian w składzie chemicznym wody w prowadzonych badaniach kontrolnych wód podziemnych [11]. Wartości przewodności elektrolitycznej wody wyrażane w $\mu\text{S}/\text{cm}$ w przybliżeniu odpowiadają mineralizacji wody wyrażonej w mg/dm^3 [27]. Należy jednak pamiętać, że w przypadku obecności w wodzie substancji powierzchniowo czynnych lub innych takich jak oleje, tłuszcze, smoły, może dochodzić do zafałszowania uzyskanych wyników z uwagi na zanieczyszczenie elektrody aparatu pomiarowego.

Potencjał utleniająco-redukcyjny wód podziemnych

Jest to jeden z czynników, który w znacznym stopniu kształtuje skład chemiczny wód podziemnych. Charakteryzuje on zdolność do transferowania (oddawania lub przyjmowania) elektronów przez jony, cząsteczki, fazy stałe uczestniczące w reakcji. Jest to parametr wskaźnikowy, wynikający z obecności w roztworze określonych stężeń (aktywności) wszystkich składników biorących udział w reakcjach utleniania-redukcji [8]. Zarówno odczyn wody (pH) jak i potencjał utleniająco-redukcyjny (in. potencjał redoks, Eh) są wartościami zmieniającymi się po kontakcie wody ze środowiskiem zewnętrznym. Stąd oznaczanie potencjału redoks wody podziemnej powinno następować tuż po jej wypłynięciu lub możliwie krótkim czasie od pobrania, aby nie dopuścić do wytworzenia wodorotlenku żelaza (III). Potencjał redoks zależy od pH wody i jej temperatury [34]. Wpływ na wartość potencjału redoks ma głównie stopień utlenienia pierwiastków wielowartościowych, a także zawartość niektórych związków organicznych, które utleniając się stanowią źródło CO_2 . Obecność CO_2 w wodzie podziemnej wpływa na utrzymanie w niej niskiego po-

tencjału redoks. W wodach o niskim potencjale redoks np. jony żelaza i manganu pozostają na niższym stopniu utlenienia, a więc w formie lepiej przyswajalnej przez organizm [5].

Barwa wód podziemnych

Wody podziemne są przeważnie bezbarwne. Zabarwienie wód podziemnych może być spowodowane zawartością niektórych związków organicznych lub mineralnych oraz mechanicznych zawiesin. Najczęstszą przyczyną powstawania naturalnego zabarwienia wody (żółtego lub brunatnego) jest wymywanie z podłoża substancji humusowych i innych produktów rozkładu materiału roślinnego. Największą rolę przypisuje się kwasom huminowym i fulwowym, stanowiącym wysokocząsteczkowe substancje z licznymi grupami funkcyjnymi. Zielonkawoniebieskawe zabarwienie wody może wskazywać na obecność kwaśnych soli żelaza (np. siarczanów), a rdzawe na zawartości związków żelaza trójwartościowego [2,21,22].

Barwę wody oznacza się z wykorzystaniem skali wzorcowych roztworów platynowo-kobaltowych lub dwuchromianowo-kobaltowych przez porównanie próbki wody z wzorcami. Oznaczanie barwy powinno być wykonywane bezpośrednio po pobraniu próbki.

Mętność wód podziemnych

Mętność to optyczna własność wody, polegająca na rozpraszaniu i adsorbowaniu części widma promieniowania widzialnego przez cząstki zdyspergowane w wodzie. Do najczęstszych przyczyn zmętnienia wód należy obecność w nich piasku, nierozpuszczalnych węglanów, wodorotlenku żelaza, substancji organicznych lub mikroorganizmów. Klarowna woda podziemna może ulegać wyraźnemu zmętnieniu po wypłynięciu na powierzchnię i ekspozycji na powietrze. Zmętnienie to zachodzi wówczas pod wpływem wydzielenia się z wody naturalnego dwutlenku węgla, a tym samym zmiany pH, a następnie wytrącenia wodorotlenku żelaza oraz węglanu wapnia. Oznaczenia mętności powinno wykonywać się w krótkim czasie po pobraniu wody z ujęcia [2,10].

Zapach wód podziemnych

Wody podziemne są przeważnie pozbawione zapachu. Wody charakteryzujące się mniej lub bardziej intensywnym zapachem, to często wody pochodzące z płytkich warstw, pozostające w ścisłym związku z bagnami, moczarami i torfowiskami, a także wody zanieczyszczone ściekami miejskimi lub przemysłowymi. Rozróżnia się 5 stopni natężenia zapachu – podobnie jak smaku. Woda przy natężeniu 3 stopnia

jest niezdatna do picia, przy wyższych stopniach nie można jej również stosować do celów gospodarczych.

Ze względu na pochodzenie można wyróżnić:

1. zapachy pochodzenia naturalnego, które dzielą się na trzy rodzaje:
 - a) roślinne wywołane związkami organicznymi, które nie znajdują się w stanie rozkładu (zapach ziemisty, torfowy, mszysty, kory drzewnej itp.)
 - b) gnilne wywołane substancjami organicznymi w stanie rozkładu (stęchły, zbutwiały itp.)
 - c) związane z występowaniem naturalnych nieorganicznych składników wody (np. siarkowodorowy)
2. zapachy specyficzne pochodzenia nienaturalnego spowodowane są zanieczyszczeniami wody podziemnej głównie ściekami, np.: chlorowy, fenolowy [10].

Smak wód podziemnych

Smak wód podziemnych zależy często ich mineralizacji. Wody wysokomineralizowane (zawierające $>1500 \text{ mg/dm}^3$ substancji rozpuszczonych) mają często wyrazisty smak, np. słonawy pochodzi od zawartego w wodach chlorku sodowego. Gorzki smak może wynikać z zawartości siarczanów sodu lub/i magnezu, a alkaliczny z dominującej zawartości wodorowęglanów sodu, wapnia i magnezu [13]. Nadmiar dwutlenku węgla nadaje wodom smak kwaskowy i szczypiący, stąd wody z zawartością powyżej $250 \text{ mg CO}_2/\text{dm}^3$ nazywane są kwasowęglowymi.

CHEMIZM I TYPY CHEMICZNE WÓD PODZIEMNYCH

Skład chemiczny wód zależy przede wszystkim od składu warstw skorupy ziemskiej, w których powstają oraz przez które przepływają. Składnikom mineralnym, m.in. takim jak wapń, magnez, sód, potas, żelazo, mangan, jon amonu, chlorki, wodorowęglany, fluorki, jodki, siarczany, siarczki towarzyszą składniki niejonizowane: kwas ortoborowy i metakrzemowy. W wodach podziemnych występują również gazy takie jak dwutlenek węgla czy siarkowodor, a także radon. Wody nasycone w stanie naturalnym dwutlenkiem węgla w większym stężeniu, zawierają zazwyczaj pewną ilość dwutlenku węgla związanego w postaci dwuwęglanów. Oprócz wód kwasowęglowych, wyróżnia się szczawy, w których gaz ten występuje w stężeniu powyżej 1000 mg/dm^3 . Wody zawierające siarkowodor, charakteryzują się również obecnością wodorosiarczkw. Azot i gazy szlachetne występują w wodach wytryskujących ze znacznej głębokości [19,21].

Wody podziemne, oprócz pierwiastków i związków korzystnych dla zdrowia, zawierają pewne śladowe zawartości metali ciężkich, w tym naturalnych

pierwiastków promieniotwórczych, które mogą negatywnie oddziaływać na organizm [18]. Jest to szczególnie ważne w przypadku wód podziemnych, będących surowcem do produkcji wód butelkowanych lub stosowanych do celów leczniczych. Do grupy związków nieorganicznych potencjalnie toksycznych naturalnego pochodzenia, które mogą występować w naturalnych wodach mineralnych zalicza się arsen, bar, bor, ołów, antymon, kadm, rtęć, chrom, miedź, mangan, nikiel, selen, cyjanki, fluorki oraz pierwiastki promieniotwórcze [6,15,24]. W wodach udostępnianych do spożycia przez ludzi, w tym naturalnych wodach mineralnych i źródłanych, dla tych składników są ustalone maksymalne limity, których przekroczenie może stanowić ryzyko dla zdrowia. Wody podziemne niektórych rejonów Polski, w tym południowo-zachodniej charakteryzuje znacząca ze względów toksykologicznych zawartość arsenu i radonu. Jednakże zastosowanie odpowiednich procedur przy przygotowaniu tych wód do udostępniania w opakowaniach jednostkowych, w tym odgazowania i napowietrzania z użyciem ozonu powoduje obniżenie zawartości tych pierwiastków poniżej dopuszczalnych limitów. Niektóre z polskich wód zawierają również bar i bor w stężeniach przekraczających maksymalne limity dopuszczone aktualnie obowiązującym Rozporządzeniem Ministra Zdrowia [30]. Jeżeli woda ma być udostępniana jako naturalna woda mineralna czy źródłana (środek spożywczy) przekroczenia limitów stężeń bezpiecznych dla zdrowia konsumenta wyklucza taki surowiec jako wodę przydatną do udostępniania do picia. Dopuszczalne jest usuwanie lub redukcja stężenia tylko niektórych składników, w tym arsenu, radonu, fluorków, manganu metodami sprawdzonymi i zgodnymi z obowiązującymi cytowanymi wyżej przepisami, pod warunkiem, że stosowana metoda nie powoduje zmiany stężenia innych składników, zwłaszcza charakterystycznych dla danej wody.

Naturalnymi składnikami wód podziemnych są też związki organiczne, zwłaszcza kwasy humusowe tj. huminowe, hymatomelanowe i fulwowe. Szczególnym rodzajem wód podziemnych są wody humusowe. Związki humusowe w nich zawarte powstają w procesach biochemicznych, kondensacji i polimeryzacji produktów rozkładu materiału pochodzenia roślinnego i zwierzęcego. Wymienione wyżej kwasy humusowe to związki wielkocząsteczkowe o słabo rozpoznanej budowie chemicznej, które można podzielić w zależności od ich rozpuszczalności na:

- kwasy fulwowe – rozpuszczalne w wodzie w całym zakresie pH i kwasach
- kwasy huminowe – nierozpuszczalne w wodzie i jej roztworach przy $\text{pH} < 2$
- kwasy hymatomelanowe – rozpuszczalne w alkoholu [13], nierozpuszczalne w roztworach wodnych o $\text{pH} < 2$.

Dotychczasowe dane literaturowe podają, że w budowie kwasów humusowych można wyróżnić rdzeń aromatyczny (indol, pirymidyna) i grupy peryferyjne o budowie alifatycznej. Ponadto, kwasy fulwowe oraz huminowe i hymatomelanowe wykazują istotne różnice pod względem masy cząsteczkowej oraz kształtu cząsteczek. Kwasy huminowe są związkami o dużej masie cząsteczkowej w zakresie od 50 000 Da do 100 000 Da i rozbudowanej strukturze – średnicy 60-100 Å. Natomiast kwasy fulwowe posiadają masę w zakresie od 500 Da do 2000 Da i średnicę – 20-30 Å. Cząsteczki kwasów o większej masie mają większą zdolność wiązania jonów metali. Wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego oraz stopnia polimeryzacji wzrasta również intensywność zabarwienia wód humusowych – od żółtego (kwasy fulwowe) do ciemnobrunatnego (kwasy huminowe i hymatomelanowe) [13,32]. Przykładem wód intensywnie zabarwionych w Polsce, są wody humusowe z poziomu miocenu na terenie Wielkopolski [13].

Wody czerpane z głębokich warstw Ziemi z reguły charakteryzuje stałość właściwości chemicznych. Określenie „stały skład chemiczny” nie oznacza bezwzględnie takich samych zawartości poszczególnych składników wody, ale ich stały wzajemny stosunek ilościowy [19,23]. Wahania stężeń zależą często od wielkości poboru wody z danego ujęcia.

Wyniki oznaczania jonów zawartych w badanej wodzie mogą być wyrażone w stężeniach wagowych i równoważnikowych. W praktyce hydrochemicznej stężenia wagowe wyraża się w mg/dm³, natomiast stężenia równoważnikowe w miligramorównoważnikach danego jonu w 1 dm³ (mval/dm³) [10]. Jedną z najczęściej stosowanych kwalifikacji wód zmineralizowanych i swoistych jest kwalifikacja Altowskiego-Szwieca, według składu anionowo-kationowego oraz stężenia składników swoistych, zgodnie z którą typ wody jest określany na podstawie stężenia nie mniejszego niż 20% miligramorównoważników (mval%) sumarycznej zawartości jonów głównych – wodorowęglanowych, siarczanowych, chlorkowych, wapniowych, magnezowych i sodowych. W charakterystyce wód leczniczych poza składnikami dominującymi ilościowo (> 20 mval%) wymienia się nazwy składników o swoistych właściwościach biochemicznych – jeżeli ich zawartość jest równa lub wyższa od ustalonych limitów – również w porządku malejących stężeń.

Ustalając typ chemiczny wody, jej nazwę rozpoczyna się od anionów a następnie wymienia się kationy, których zawartość w wodzie jest największa w przeliczeniu na miligramorównoważniki. Poniżej zostały omówione główne typy chemiczne wód w Polsce (na podstawie dominującego ilościowo składnika anionowego).

Wody wodorowęglanowe

Wody wodorowęglanowe stanowią dominujący typ płytko występujących wód podziemnych pochodzenia infiltracyjnego. Wykorzystywane są głównie do zaopatrzenia w wodę pitną. Charakteryzują się odnawialnością zasobów. Obecność wodorowęglanów w wodach wynika głównie z rozpuszczania minerałów węglanowych oraz atmosferycznego dwutlenku węgla [11].

Z uwagi na przewagę ilościową różnych kationów wody podziemne w Polsce należą do niżej wymienionych typów chemicznych

- wodorowęglanowo-wapniowo-magnezowe HCO₃-Ca-Mg
- wodorowęglanowo-wapniowo-sodowe HCO₃-Ca-Na
- wodorowęglanowo-wapniowo-sodowo-magnezowe HCO₃-Ca-(Na)-(Mg)
- wodorowęglanowo-sodowe HCO₃-Na
- wodorowęglanowo-sodowo-wapniowo-magnezowe HCO₃-Na-(Ca)-(Mg) [11].

Dla przykładu w miejscowości Krynica znajduje się wiele ujęć wód podziemnych charakteryzujących się zróżnicowanymi typami chemicznymi, przy czym wśród anionów zawsze przeważa HCO₃⁻, a wśród kationów natomiast dominują jony Ca²⁺ i Mg²⁺ [5]. Wody wodorowęglanowe występują również na innych obszarach Polski, np. w Świeradowie-Zdroju, Szczawnicy, Polanicy-Zdroju, Kudowie-Zdroju, Dusznikach-Zdroju, Piwnicznej czy Muszynie [12].

Najczęściej wykorzystywanymi w lecznictwie uzdrowiskowym wodami wodorowęglanowymi są wody kwasowęglane oraz szczawy. Zawarty w wodach dwutlenek węgla intensyfikuje proces rozpuszczania składników mineralnych [9].

Wody siarczanowe

Wody te stanowią dość rzadko spotykany typ chemiczny wód na terenie Polski. Dominujące stężenie siarczanów wśród anionów jest związane zwykle z obecnością w środowisku geologicznym łatwo rozpuszczalnych minerałów zawierających siarkę, np. gipsów i anhydrytów [11]. Powstają one również w procesie wietrzenia siarczków, utleniających się powoli poprzez siarkę do postaci siarczanowej [27].

Wody siarczanowe zawierające siarkowodór lub siarczki czy wodorosiarczki, w ilości powyżej 1 mg/dm³ są zaliczone do leczniczych i wykorzystywane w balneoterapii. Siarczany w połączeniu z innymi składnikami tworzą różnorodne typy: SO₄-Cl-Ca-Na,S, SO₄-(HCO₃)-Ca-(Mg)-(Na),S, SO₄-Cl-Na-Ca-Mg,S [11]. Wody siarczanowe i siarczkowe występują m.in. w Busku Zdroju, Solcu Zdroju, Łądku-Zdroju, Tarnowie czy Horyńcu Zdroju [12].

Wody siarczanowe z przeważającą zawartością sodu tj. $\text{SO}_4\text{-Na}$ są nazywane wodami glauberskimi, wapnia tj. $\text{SO}_4\text{-Ca}$ – wodami gipsowymi, magnezu tj. $\text{SO}_4\text{-Mg}$ - wodami gorzkimi, żelaza tj. $\text{SO}_4\text{-Fe}$ – wodami witriolowymi [27].

Wody chlorkowe

Wody chlorkowe stanowią przeważający typ głęboko występujących wód podziemnych na obszarze Polski. Obserwuje się wzrost poziomu ich mineralizacji wraz z głębokością [11].

Wody chlorkowo-sodowe Cl-Na – solanki powstają z ługowania złóż soli kamiennej lub skał osadowych pochodzenia morskiego. W wodach tych występują również bromki i jodki. Obok solanek prostych zawierających głównie jony chlorkowe i sodowe, występują solanki zawierające znaczne ilości jonów wodorowęglanowych ($\text{Cl-HCO}_3\text{-Na}$), wapniowych (Cl-Na-Ca) oraz magnezowych (Cl-Na-Mg).

W geologii solankę definiuje się jako wodę zawierającą powyżej 35 g/dm^3 rozpuszczonych składników, głównie chlorku sodowego, przydatną do celów przemysłowych. W balneologii solanką jest woda zawierająca $> 15 \text{ g/dm}^3$ rozpuszczonych składników z przewagą chlorku sodowego. Do kąpeli leczniczych zaleca się (w zależności od wskazań lekarskich) stężenia od 3 g/dm^3 do 6 g/dm^3 ; do inhalacji stężenia w zakresie $0,9\text{-}1,5 \text{ g/dm}^3$.

Przykładem wód chlorkowych są wody podziemne Rabki Zdroju. Są to wody chlorkowo-sodowe o mineralizacji ogólnej na poziomie $17,1\text{-}27,8 \text{ g/dm}^3$, zawierające składnik swoisty – jodki w stężeniu od 12 do 20 mg/dm^3 [29]. Wody chlorkowo-sodowe o wyższym stężeniu, występują w Ciechocinku, Kołobrzegu, Międzyzdrojach, Bochni, Goczałkowicach-Zdroju czy Konstancinie-Jeziorna [12].

Podziękowanie

Praca została sfinansowana przez Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego - Państwowy Zakład Higieny w Warszawie, w ramach projektu Nr BK-2/2020.

Konflikt interesów

Autorzy deklarują brak konfliktu interesów.

PIŚMIENNICTWO

1. Baza wiedzy hydrogeologicznej – Państwowy Instytut Geologiczny Państwowy Instytut Badawczy [Hydrogeological knowledge base - National Geological Institute National Research Institute]. Available <https://www.pgi.gov.pl/wody-mineralne/> Accessed 20.10.2020 (in Polish).
2. Borczyk D.: Podstawowe parametry mające wpływ na jakość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [Basic parameters affecting the quality of water intended for human consumption]. Powiatowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Wieluniu, Available https://pssewielun.pl/pliki/akt_150806_podstawowe_parametry_wody.pdf Accessed 20.10.2020 (in Polish).
3. Carstea E.M., Levei E.A., Hoaghia M.A., Savastru R.: Quality assessment of Romanian bottled mineral water and tap water. *Environ Monit Assess*, 2016;188:521-535
4. Chowaniec J., Poprawa D., Witek K.: Występowanie wód termalnych w polskiej części Karpat [Occurrence of thermal waters in the Polish part of the Carpathians]. *Prz Geol.* 2001;49(8):734-742 (in Polish).
5. Drobniak M., Latour T.: Badania wpływu procesów technologicznych w toku produkcyjnym wód butelkowanych na ich właściwości utleniająco-redukcyjny [The effect of technological processes in bottled water production on its redox properties]. *Rocz Państw Zakł Hig* 2003; 54(3):275-285 (in Polish).
6. Ciężkowski W., Kozłowski J.: Typy chemiczne wód podziemnych Krynicy. [Chemical types of groundwaters from Krynica]. *Prz Geol.*, 1999;47(6):560-563 (in Polish).
7. Directive 2009/54/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009 on the exploitation and marketing of natural mineral waters. *Official Journal of the European Union*; 26.6.2009; L 164/46
8. Dobrzyński D., Kmieciak E., Wątor K.: Potencjał utleniająco-redukcyjny – informatywny i niewykorzystany wskaźnik jakości wód leczniczych i mineralnych [Oxidation reduction potential – an informative and unused indicator of curative and mineral water quality]. *Acta Balneol.* 2018;4(154):233-238 (in Polish).
9. Dowgiałło J., Kleczkowski A.S., Macioszczyk T., Różkowski A. Słownik hydrogeologiczny [Hydrogeological dictionary]. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 2002 (in Polish).
10. Elbanowska H, Zerbe J., Siepak J.: Fizyczno-chemiczne badania wód [Physico-chemical testing of waters]. Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań, 1999 (in Polish).
11. Felter A., Skrzypczak L., Socha M., Sokołowski J., Sosnowska M., Stożek J., Gryszkiewicz I., Wrzosek A.: Mapa zagospodarowania wód podziemnych zaliczonych do kopalni w Polsce [Map of groundwaters classified of mineral resources in Poland]. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 2019 (in Polish).
12. Fronczyk W., Stanisławska I., Damińska M., Józwiak A.: Lecznicze zastosowanie wód wodorowęglanowych, chlorkowych oraz siarczanowych w Polsce [Therapeutic use of water bicarbonate, chloride and sulphate]. *Eduk Biol Środ.* 2016;4:9-15 (in Polish).
13. Górski J., Latour T., Siepak M., Drobniak M., Sziwa D.: Perspektywy wykorzystania wód intensywnie zabarwionych z poziomu miocenu w Wielkopolsce dla potrzeb przyrodolecznictwa [Prospects of using brown water from the miocene aquifer of the Wielkopolska region for physiotherapy]. *Biul Państw Instyt Geol.* 2012;452:59-66 (in Polish).
14. Kowalski J. Hydrogeologia ogólna In: Kowalski J.: Hydrogeologia z podstawami geologii [General Hydrogeology In: Kowalski J. eds. Hydrogeology with the basics of geology]. UWP, Wrocław 2007 (in Polish).

15. *Krupińska I.*: Problemy związane z występowaniem substancji humusowych w wodach podziemnych [Problems associated with humic substances in the groundwater]. *Zesz Nauk Uniw Zielonog. Inż Środ.* 2012;148(28):55-72 (in Polish).
16. *Latour T.*: Naturalne surowce lecznicze w Polsce: wody mineralne, peloidy i gazy lecznicze. In: *Ponikowska I., Kochanski J.W.* Wielka Księga Balneologii i Medycyny Fizykalnej i Uzdrowiskowej [Natural medicinal sources in Poland: mineral water, healing gases and peloids. In: *Ponikowska I., Kochanski J.W.* eds. The Great Book of Balneology, Physical Medicine and Health Resort]. Aluna, Konstancin – Jeziorna, 2017 (in Polish).
17. *Latour T.*: Właściwości fizykochemiczne i chemiczne wód geotermalnych i ich zastosowanie lecznicze ze szczególnym uwzględnieniem wody z odwiertu PIG/AGH-2 w Uniejowie [Physicochemical and chemical properties of geothermal waters and their therapeutic use with particular emphasis on water from the PIG/AGH-2 well in Uniejów]. *Biul Uniej.* 2012;1:79-93 (in Polish).
18. *Latour T.*: Skład chemiczny i właściwości fizyko-chemiczne wód naturalnych oraz warunki ich rozlewania do opakowań jednostkowych [Chemical composition and physico-chemical properties of natural waters and the conditions of their bottling into individual packages]. *Źródło* 2009;38:21-25 (in Polish).
19. *Latour T., Drobnik M.*: Właściwości biochemiczne wód geotermalnych rozpoznanych w Polsce określające sposób ich wykorzystania do celów leczniczych lub rekreacji [Geothermal waters recognized in Poland – biochemical properties determining their usefulness for medical treatment and recreation]. *Technika Poszukiwań Geologicznych Geotermia, Zrównoważony Rozwój*, 2016; 1:67-73 (in Polish).
20. *Latour T., Drobnik M.*: Pierwiastki potencjalnie toksyczne w wodach naturalnych. Uwarunkowania geologiczne. Zagrożenie dla zdrowia [Elements potentially toxic in natural waters. Geological conditions. Health hazard]. *Źródło. Wody mineralne i napoje* 2006;3: 14-16 (in Polish).
21. *Maćkiewicz J., Dziubek A.M.*: Kierunki rozwoju technologii oczyszczania wód infiltracyjnych [Directions of development of infiltration water treatment technologies]. *Ochr Środ.* 2003;4:19-22 (in Polish).
22. *Mikołajków J., Sadurski A.*: Informator PSH. Główne zbiorniki wód podziemnych w Polsce [PSH Guide. Main groundwater reservoirs in Poland]. PIG-PIB, Warszawa, 2017 (in Polish).
23. *Nguyen D.C.*: Naturalna promieniotwórczość wybranych polskich wód mineralnych i leczniczych [Natural radionuclides of selected mineral and therapeutic waters]. *Acta Balneol.* 2018;4(154):223-228 (in Polish).
24. *Orłowski Z.*: Balneologia ogólna [General Balneology]. Państwowy Zakład Wydawnictw Lekarskich, Warszawa, 1957 (in Polish).
25. Państwowy Instytut Geologiczny - Państwowy Instytut Badawczy. Wody termalne [National Geological Institute - National Research Institute. Thermal waters]. Available <https://www.pgi.gov.pl/wody-mineralne/przydatne/wody-termalne.html> Accessed 20.10.2020 (in Polish).
26. *Pazdro Z.*: Hydrogeologia ogólna [General Hydrogeology]. Wydawnictwa Geologiczne Warszawa, 1977 (in Polish).
27. *Płochniewski Z.*: Hydrogeologia [Hydrogeology]. Wydawnictwa Geologiczne, 1971 (in Polish).
28. *Qattrini S., Pampaloni B., Brandi M.L.*: Natural mineral water: chemical characteristics and health effects. *Clin Cases Miner Bone Metab.* 2016;13(3):173-180
29. *Rajchel L.*: Występowanie i wykorzystanie wód chlorkowych Rabki Zdroju [Occurrence and utilisation of chloride waters in Rabka Zdroj]. *Geologia* 2009;35(2):271-279 (in Polish).
30. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródlanych i wód stołowych Dz. U. 2011, nr 85, poz. 466 [Regulation of the Minister of Health of 31 March 2011 on natural mineral waters, spring waters and table waters. *Journal of Laws of 2011, No 85, item 466*] (in Polish).
31. *Satora S., Chmielowski K., Wałęga A.* Balneologiczne wykorzystanie wód podziemnych w wybranych rejonach Polski południowej [Balneological use of groundwater in selected regions of southern Poland]. *Acta Sci. Pol. Formatio Circumiectus* 2010;9(4):43–53 (in Polish).
32. *Schnitzer M.*: Organic matter: Principles and processes. *Encyclopedia of soils in the environment*, 2005:85-93 doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00208-3
33. *Sengupta P.*: Potential health impacts of hard water. *Int J Prev Med.*, 2013; 4(8):866-875
34. *Szmytówna M.*: Balneochemia. Chemia wód mineralnych i peloidów w Polsce [Balneochemistry. Chemistry of mineral waters and peloids in Poland]. PZWL, Warszawa, 1970 (in Polish).
35. *Tomaszewska B., Szczepański A.*: Possibilities for the efficient utilisation of spent geothermal waters. *Environ Sci Pollut Res.* 2014;21:11409-11417
36. Ustawa Prawo wodne z dnia 18 lipca 2001r. Dz. U. 2001 nr 115, poz. 1229 [Act of 18 July 2001, Water Law. *Journal of Laws of 2001, No 115, item 1229*] (in Polish).
37. Ustawa Prawo wodne z dnia 20 lipca 2017r., Dz. U. 2017, poz. 1566 [Act of 20 July 2017, Water Law. *Journal of Laws of 2017, item 1566*] (in Polish).
38. *White D. E.* Magmatic, connate, and metamorphic waters. *Geol. Soc. Am. Bull.* 1957; 68:1669-1682.

Otrzymano: 09.10.2020

Zaakceptowano: 12.11.2020