

Acta Balneologica

CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA BALNEOLOGII I MEDYCYNY FIZYKALNEJ
JOURNAL OF THE POLISH BALNEOLOGY AND PHYSICAL MEDICINE ASSOCIATION

TOM LX
TOM LX

NUMER 4 (154)/2018
NUMBER 4 (154)/2018

KWARTALNIK
QUARTERLY

PAŹDZIERNIK-GRUDZIEŃ
OCTOBER-DECEMBER



Aluna Publishing

Acta Balneologica

REDAKCJA/EDITORIAL BOARD:

prof. Włodzisław Kuliński
– redaktor naczelny/Editor in Chief

REDAKTORZY WYDANIA:

prof. Wojciech Ciężkowski
mgr inż. Edyta Mardaus-Konicka
dr hab. inż. Lucyna Rajchel prof. AGH

REDAKCJA ZAGRANICZNA/**/FOREIGN EDITOR:**

Walter Karpinski

REDAKTORZY TEMATYCZNI/**/TOPIC EDITORS:**

dr Hanna Tomczak – rehabilitacja,
balneologia, medycyna fizykalna
dr Jacek Chojnowski – interna,
balneologia, medycyna fizykalna
dr Przemysław Adamczyk – urologia,
balneologia, medycyna fizykalna
dr Alicja Szymańska-Paszczuk –
balneokosmetologia

REDAKTORZY JĘZYKOWI/**/LANGUAGE EDITORS:**

mgr Agnieszka Rosa
prof. Oleksandr Pułyk

REDAKTOR STATYSTYCZNY/**/STATISTICAL EDITOR:**

mgr Ewa Guterman

RADA NAUKOWA/**/SCIENTIFIC BOARD:****Przewodnicząca/Chairwoman:**

prof. Irena Ponikowska, Ciechocinek

Członkowie/Members:

prof. Krzysztof Błażejczyk, Warszawa
prof. Mirosław Boruszcak, Gdańsk
dr hab. Marek Chabior, Szczecin
prof. Grzegorz Cieślak, Bytom
prof. Wojciech Ciężkowski, Wrocław
dr hab. Dariusz Dobrzyński, Warszawa
prof. Andrzej M. Fal, Warszawa
prof. Tomasz Ferenc, Łódź
prof. Wojciech Gruszczyński, Łódź
dr Piotr Kalmus, Bydgoszcz
dr Wojciech Kasprzak, Poznań
prof. Jerzy Kiwerski, Warszawa
prof. Robert Latosiewicz, Białystok
dr Teresa Latour, Poznań
prof. Krzysztof Marczewski, Zamość
prof. Roman Ossowski, Bydgoszcz
prof. Aleksander Ronikier, Warszawa
prof. Włodzimierz Samborski, Poznań
prof. Aleksander Sieroń, Bytom
dr Irena Walecka, Warszawa
prof. Bohdan Wasilewski, Warszawa
prof. Piotr Wiland, Wrocław
prof. Jerzy Woy-Wojciechowski, Warszawa
prof. Zygmunt Zdrojewicz, Wrocław

**MIĘDZYNARODOWA RADA NAUKOWA
/INTERNATIONAL SCIENTIFIC BOARD:**

prof. Yuko Agishi, Japan
prof. Tomas Bender, Hungary
prof. Sholpan Bulekbayeva, Kazakhstan
prof. Pedro Cantista, Portugal
prof. Nino Chikhladze, Georgia
prof. Alina V. Chervinskaya, Russia
prof. David Ferson, USA
prof. Antonelle Fioravanti, Italy
prof. Christopher Gutenbrunner, Germany
prof. Giovanni Gurnari, Italy

prof. Shigeko Inokuma, Japan
prof. Zeki Karagulle, Turkey
dr Jan Lidaj, Slovak Republik
prof. Olga Grigorowna Morozowa, Ukraine
dr K'tso Nghargbu, Nigeria
prof. Yoshinori Ohtsuko, Japan
dr hab. Oleksandr Pulyk, Ukraine
prof. Alexander N. Razumov, Russia
prof. Christian Francois Roques, France
prof. Krzysztof Schoeneich, Nigeria
prof. Gabriel Reyes Secades, Cuba
dr hab. Urszula Smorag, Germany
prof. Umberto Solimene, Italy
prof. Olga Surdu, Romania
prof. Sergo I. Tabagari, Georgia
dr Virgaudas Taletavicius, Lithuania
prof. Rosalba Vanni, Italy
dr Khaj Vu, USA

WYDAWCA/PUBLISHER:

Wydawnictwo Aluna
ul. Przesmyckiego 29
05-510 Konstancin Jeziorna
www.actabalneologica.pl

KOORDYNATOR PROJEKTU/**/PROJECT COORDINATOR:**

MEDDOM PRESS
tel. 604-208-453
barbadom@wp.pl

OPRACOWANIE GRAFICZNE/**/GRAPHIC DESIGN:**

Piotr Dobrzyński
www.poligrafia.nets.pl

PRENUMERATA/SUBSCRIPTION:

prenumerata@wydawnictwo-aluna.pl

© Copyright by Aluna

Wydanie czasopisma Acta Balneologica w formie papierowej jest wersją pierwotną (referencyjną).
Redakcja wdraża procedurę zabezpieczającą oryginalność publikacji naukowych oraz przestrzega zasad
recenzowania prac zgodnie z wytycznymi Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

SPIS TREŚCI/CONTENTS

BALNEOCHEMIA/BALNEOCHEMISTRY

Nguyen Dinh Chau

Naturalna promieniotwórczość wybranych polskich wód mineralnych i leczniczych

Natural Radionulides of the Selected Mineral and Therapeutic Waters

223

Dariusz Dobrzyński

Utylitarny potencjał geochemicznych badań wód leczniczych. Przykłady z uzdrowisk sudeckich

Utilitarian Potential of Geochemical Research on Curative Waters.

Case Studies from the Thermal Stations of the Sudetes Mountains (Poland)

229

Dariusz Dobrzyński, Ewa Kmiecik, Katarzyna Wątor

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

233

Magdalena Kostrzon, Wioletta Rogula-Kozłowska, Artur Badyda, Patrycja Rogula-Kopiec

Analiza składu chemicznego aerozolu w strefie oddziaływania tężni solankowej Kopalni Soli „Wieliczka” z wykorzystaniem metody aspiracyjno-wagowej

Analysis of the Aerosol Chemical Composition in the Impact Zone of the Graduation Tower of the “Wieliczka” Salt Mine Using Aspiration Gravimetric Method

239

Arkadiusz Krawiec, Edyta Deja-Sikora, Agnieszka Kalwasińska

Bakterie uczestniczące w przemianach związków siarki w wodach leczniczych rejonu Buska-Zdroju

Bacteria Involved in the Transformation of Sulfur Compounds in the Therapeutic Waters of the Busko-Zdrój Region

245

Teresa Latour

Kryteria oceny i klasyfikacji rodzajowej „mineralnych wód leczniczych” oraz „naturalnych wód mineralnych”.

Historia, współczesność i proponowane uzupełnienia

The Evaluation Criteria and Generic Classification of „Healing Mineral Waters” and „Natural Mineral Waters”.

History, Present Time and New Amendments Proposals

253

Anna Mika, Katarzyna Wątor, Ewa Kmiecik

Walidacja metody oznaczania fluorków w wodach mineralnych i leczniczych

Determination of Fluorides in Mineral and Curative Water – Method Validation

258

Adam Porowski, Anastasiia Romanova, Beata Gebus-Czupyt, Magdalena Radzikowska

Skład izotopowy mineralnych i leczniczych wód butelkowanych Polski: analiza porównawcza w świetle parametrów jakościowych i przyrodniczych

Isotopic Composition of Mineral and Therapeutic Bottled Waters in Poland: Comparative Study in the Light of the Quality and the Environmental Parameters

264

Katarzyna Wątor, Ewa Kmiecik, Piotr Rusiniak

Wpływ metodyki badań na wyniki oznaczeń składu chemicznego wód leczniczych

An Influence of Research Methodology on the Results of Determination of a Chemical Composition of Curative Water

272

BALNEOGEOLOGIA/BALNEOGEOLOGY

Natália Bačová

Chemizm wód mineralnych strefy fliszowej wschodniej Słowacji

Chemical Composition of Mineral Water in the Flysch Zone of the Eastern Slovakia

277

Marek Duliński

Znaczenie izotopów węgla w termodynamicznym modelu eksploatacji dwutlenku węgla

w warunkach pracy okresowej odwiertu wody leczniczej Zuber I

The Significance of Carbon Isotopes in Thermodynamic Model of Carbon Dioxide Exploitation During Periodic Operation of the Zuber I Borehole of Therapeutic Water

283

Tomasz Górka, Edyta MarDAUS-Konicka

Zastosowanie metod geofizyki wiertniczej w planowaniu rekonstrukcji otworów wód leczniczych na przykładzie ujęcia Nr 8 w Krynicy-Zdroju

Application of Geophysical Well Logging Methods in the Planning of Well Reconstructions on the Example of Borehole No. 8 in Krynica-Zdrój

288

Włodzimierz Humnicki, Marzena Szostakiewicz-Hołownia

Źródła siarczkowe w rejonie Pienin

Hydrogen Sulfide Springs in the Pieniny Mountains

295

Barbara Kielczawa, Wojciech Ciężkowski, Marek Duda

Gorzanów – nowe złożo wód leczniczych w Sudetach (SW Polska)

Gorzanów – the New Reservoir of Curative Waters in Sudety Mts. (SW Poland)

301

Elżbieta Liber-Makowska, Bogdan Ciekot, Anna Ogórek

Wpływ ciśnienia atmosferycznego na zmiany wydajności otworu L-2 w złożu wód leczniczych Łądek-Zdroju

Influence of Atmospheric Pressure on Changes of the L-2 Borehole Discharge in Łądek-Zdrój Reservoir of Curative Waters

307

Bogusław Porwisz, Wacław Szarek, Mariusz Hajduga, Paulina Pyrdoł, Tomasz Chmielowski

Stan rozpoznania wód podziemnych mineralnych i zwykłych oraz zasoby eksploatacyjne ujęć w nawiązaniu do zasobów dyspozycyjnych obszaru bilansowego Milika i Andrzejówki

Status of Recognition of Groundwaters (Mineral and Fresh) and Exploitation Resources of Intakes in Relation to Disposable Resources of the Balance Rea Milik and Andrzejówka

313

Lucyna Rajchel

Potencjał balneologiczny województwa małopolskiego

Balneological Potential of the Małopolska Voivodeship

319

Ryszard Ślaski

Wyniki próbnej eksploatacji odwiertu „Tadeusz” w złożu wody leczniczej „Zabłocie” w Zabłociu koło Strumienia

Results of the Trial Exploitation of the „Tadeusz” Well in the Therapeutic Water Reservoir „Zabłocie” Zabłocie Near Strumień

324

Beata Wiktorowicz

Nowe perspektywy wykorzystania siarczkowych wód termalnych w województwie świętokrzyskim

New Perspectives of Usesupphurous Thermal Water in the Świętokrzyskie Region

328

WYWIADY

332

Naturalna promieniotwórczość wybranych polskich wód mineralnych i leczniczych

Natural Radionuclides of the Selected Mineral and Therapeutic Waters

Nguyen Dinh Chau

AGH, Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Kraków, Polska

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego i stężenie niektórych naturalnych izotopów promieniotwórczych w próbkach wód pobranych z dziesięciu ujęć w uzdrowiskach karpackich, oraz dodatkowo jedną próbkę z ujęcia Wielka Pieniawa zlokalizowanego w Polanicy-Zdroju na Dolnym Śląsku. Badane wody mają różne typy hydrochemiczne (HCO_3 -Ca-Mg, HCO_3 -Na, SO_4 -Ca-Na i Cl-Na), a ich mineralizacja zmienia się w szerokim zakresie od ponad 1000 mg/l aż do 117000 mg/l. Stężenia aktywności izotopu radu w nich są znaczące, natomiast stężenia uranu, ołowiu i radonu są nieznaczne, z wyjątkiem wody termalnej z ujęcia PGP1 Bańska Niżna, gdzie stężenie uranu przekracza dopuszczalny poziom dla wody pitnej. Zakładając, że przeciętna konsumpcja wody mineralnej wynosi 2 litry dziennie dla każdej osoby dorosłej, a pacjent w czasie pobytu w uzdrowisku dziennie konsumuje około 0,3 litra wody leczniczej przez trzy tygodnie, to obciążająca dawka efektywna spowodowana pochłonięciem radionuklidów zawartych w wodach mineralnych i leczniczych drogą konsumpcyjną nie przekracza dopuszczalnego poziomu dawki, zgodnie z zaleceniami WHO.

Słowa kluczowe: woda mineralna i lecznicza, skład chemiczny, naturalne izotopy promieniotwórcze, obciążająca dawka efektywna

SUMMARY

This paper presents the analyzed chemical composition and concentration of some natural radionuclides in the water samples collected from ten water intakes of the Polish Carpathian health resorts and from the Wielka Pieniawa intake located in the Lower Silesia. The investigated waters belong to the different hydrochemical types (HCO_3 -Ca-Mg, HCO_3 -Na, SO_4 -Ca-Na i Cl-Na), and their mineralizations range from above 1000 mg/L to 117000 mg/L. The activity concentration of radium isotopes in the studied waters are visibly high, but the concentrations of the uranium, lead and radon isotopes are low, excluding the thermal water from PGP1 Bańska Niżna, where concentration of uranium is higher than the permissible level for drinking water. Assuming that the average daily consumption amounts to two litres of mineral water for adult and 0.3 litres of therapeutic water through 21 days for patient, the both the annual and the curative period committed effective dose rates resulted from the absorption of the radionuclides by the intake of the investigated waters are lower than the maximum permissible dose rate recommended by WHO.

Key words: mineral and therapeutic waters, chemical composition, natural radionuclides, committed effective dose rate

Acta Balneol, TOM LX, Nr 4(154);2018:223-228

WPROWADZENIE

Naturalne wody mineralne i lecznicze odgrywają bardzo ważną rolę w balneoterapii i przemyśle rozlewniczym. Generalnie na całym świecie, a zwłaszcza w krajach rozwiniętych, spożycie wody mineralnej jest coraz większe [1]. W wodach mineralnych znajdują się ważne składniki mające znaczenie fizjologicznie-odżywcze, takie jak: magnez, wapń, sód, siarczany, chlorki, wodorowęglany, dwutlenek węgla. Woda lecznicza jest definiowana zgodnie z Prawem geologicznym i górniczym [2] jako woda podziemna, która pod względem

chemicznym i biologicznym jest niezanieczyszczona, cechuje się naturalną zmiennością cech fizycznych i chemicznych oraz spełnia co najmniej jeden z warunków wymienionych w tym Prawie. Oprócz pierwiastków i związków korzystnych dla człowieka, woda podziemna zawiera pewne śladowe zawartości pierwiastków ciężkich, w tym naturalnych pierwiastków promieniotwórczych, które negatywnie działają na organizm ludzki. Generalnie w Polsce było kilka prac poświęconych badaniom promieniotwórczości mineralnych wód butelkowanych [3-5]. Pierwiastki promieniotwórcze podczas przemian

jądrowych emitują promieniowanie jonizujące, to z kolei oddziałuje z atomami i jądrami komórki. Każde oddziaływanie posiada pewne prawdopodobieństwo przekształcenia komórki genowej i może doprowadzać do ujemnych skutków biologicznych [6, 7]. Dlatego w wielu krajach, w tym w Polsce, wody pitne i mineralne czy lecznicze są obligatoryjnie badane pod względem promieniotwórczości [8-10].

Celem tej pracy było oznaczenie głównych radionuklidów zawartych w niektórych wodach mineralnych i leczniczych, dostępnych na rynku, bądź stosowanych w krenoterapii w uzdrowiskach. Na podstawie wyników otrzymanych analiz oszacowano obciążające dawki efektywne i porównano je z wartościami podanymi w przepisach bądź we wskazówkach opracowanych przez WHO [11].

WODY WYTYPOWANE DO BADAŃ I METODY POMIAROWE

Większość badanych wód pochodzi z Karpat polskich, gdzie występują najcenniejsze wody mineralne i lecznicze. Do badań wytypowano wody z ujęć Warzelnia w Rabce-Zdroju; P-2 w Muszynie, Zuber 1 i Zuber 3 w Krynicy-Zdroju, P-5 i P-6 w Piwnicznej-Zdroju, oraz wody termalne z ujęć PIG 1 w Bukowinie i PGP1 w Bańskiej; dodatkowo wybrano wody z ujęć U-3A i U-3 w Ustroniu oraz wodę Wielka Pieniawa z Polanicy-Zdroju. Wybrane dane ujęć badanych wód są przedstawione w tabeli 1.

METODY OZNACZANIA SKŁADU CHEMICZNEGO I IZOTOPÓW PROMIENIOTWÓRCZYCH

SKŁAD CHEMICZNY

Badania składu chemicznego próbek wody były wykonane na atomowym spektrometrze emisyjnym ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnej sprzężonej Perkin Elmer Optima 7300 DV™ na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Spektrometr ten jest kalibrowany standardowym roztworem wielopierwiastkowym firmy Merck™. Plazma generowana jest indukcyjnie za pomocą zmiennego pola elektromagnetycznego. Próg wykrywalności zależy od poszczególnych pierwiastków i wynosi od części bilionowej do części milionowej, a niepewność oznaczania jest rzędu 3%.

POMIAR STĘŻENIA RADONU W WODZIE

Do pomiaru radonu (^{222}Rn) z ujęcia pobiera się 10 ml wody skalowaną strzykawką, następnie wprowadza się ją do szklanego naczynia pomiarowego o objętości 22 ml z 10 ml scyntylatora przeznaczonego do oznaczania radonu typu „Mineral Oil Scintillator for Measurement of Radon in water and Soil”. Notuje się godzinę pobrania wody z dokładnością do minuty. Przez 7 do 10 dni wykonuje się na α/β spektrometrze codziennie jeden pomiar trwający 60 minut. Po odjęciu od tła sporządza się wykres zależności zmierzonych intensywności zliczeń w kanałach α i β od czasu liczonego od chwili pobrania wody. Na podstawie sporządzonych wykresów wylicza się stężenie radonu zawartego w badanej wodzie [13]:

$$A_{Rn} = \frac{I_{\alpha}^0}{3 \cdot 60 \cdot V} \quad (1)$$

gdzie:

I_{α}^0 – ekstrapolowana częstość zliczeń w kanale alfa w momencie pobrania wody z ujęcia [imp/min],

ε_{α} – wydajność detekcji (dla cząstek α i detektora ciekło scyntylacyjnego równa 1),

V – objętość wody w próbce mierzonej w spektrometrze ciekło scyntylacyjnym [dm^3],

liczba 3 oznacza trzy izotopy emitujące cząstki α , występujące w grupie ^{222}Rn i jego produktów rozpadu (^{218}Po i ^{214}Po),

liczba 60 – przelicznik minuty na sekundy.

Próg wykrywalności izotopu radonu zastosowanej metody wynosi 0,5 Bq/l.

Pomiar stężenia izotopów radu w wodzie (^{226}Ra , ^{228}Ra)

Z próbki badanej wody o objętości dwóch litrów izotopu radu są strącane wspólnie z nośnikiem baru w postaci siarczanu. Otrzymany osad po wymyciu wodą destylowaną i odwirowaniu jest rozpuszczany w roztworze EDTA alkalicznym i powtórnie strącany poprzez obniżanie pH do 4,5 z dodawaniem kwasu octowego; notuje się czas strącania. Po przemyciu osad przenoszony jest do szklanego naczynia pomiarowego o objętości 22 ml i mieszany z 12 ml scyntylatora żelowego. Do uwzględnienia tła pochodzącego od odczynników

Tabela 1. Parametry geologiczne badanych ujęć [12]

Ujęcie	Miejscowość	Głębokość p.p.t. [m]	Rodzaj wody	Typ wody
Warzelnia	Rabka-Zdrój	50	chlorkowa	Cl-Na
P2	Muszyna	100	szczawa	HCO_3 -Ca-Mg
Zuber 1	Krynica-Zdrój	810	szczawa	HCO_3 -Na
Zuber 3	Krynica-Zdrój	936	szczawa	HCO_3 -Na
P-5	Piwniczna-Zdrój	32	szczawa	HCO_3 -Ca-Mg
P-6	Piwniczna-Zdrój	80	szczawa	HCO_3 -Ca-Mg
PIG-1	Bukowina	3789	termalna	SO_4 -Ca-Na
PGP-1	Bańska	3242	termalna	Cl- SO_4 -Na-Ca
U-3A	Ustroń	1731	solanka	Cl-Na-Ca-Mg
U-3	Ustroń	1728	solanka	Cl-Na-Ca-Mg
Wielka Pieniawa	Polanica-Zdrój	32	szczawa	HCO_3 -Ca-Na

chemicznych, promieniowania otoczenia i kontroli wydajności procedury chemicznej przygotowuje się razem z serią próbek badanych dwie próbki, jedną z wodą destylowaną, a drugą z roztworem standardowym izotopu radu-226. Próbkę podaje się do pomiaru na spektrometrze α/β dyskryminacją. Pomiar dwugodzinny próbki wykonuje się codziennie, aż do czasu osiągnięcia równowagi pomiędzy ^{226}Ra i radonem ^{222}Rn (ok. 21 dni od daty wytrącenia). Po odjęciu od tła sporządza się wykres zależności zmierzonych intensywności zliczeń w kanałach α i β od czasu liczonego od chwili wytrącenia radu. Stężenie izotopu ^{226}Ra wylicza się podstawie sporządzonego wykresu zmierzonej intensywności w kanale alfa [13]:

$$A_{\text{Ra}-226} = \frac{I_{\alpha}^{500}}{4 \cdot \varepsilon_{\alpha} \cdot 60 \cdot V} \quad (2)$$

gdzie:

I_{α}^{500} – interpolowana częstość zliczeń w kanale alfa w czasie 500 h licząc od chwili wytrącenia radu w próbce [imp/min],

ε_{α} – wydajność detekcji,

V – objętość wody w próbce mierzonej w spektrometrze ciekło scyntylacyjnym [dm³],

liczba 4 oznacza trzy izotopy emitujące cząstki α , występujące w grupie ^{226}Ra i jego produktów rozpadu (^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{218}Po i ^{214}Po),

liczba 60 – przelicznik minuty na sekundy.

Stężenie aktywności izotopu ^{228}Ra wylicza się na podstawie wykresu zmierzonej intensywności w kanale beta:

$$A_{\text{Ra}-228} = \frac{I_{\beta}^{500} - \beta \cdot I_{\alpha}^{500}}{\varepsilon_{\beta} \cdot F_{\beta}^{\text{Ra}-228} \cdot 60 \cdot V} \quad (3)$$

gdzie: ε_{β} = 0,85 – wydajność detekcji cząstek beta emitowanych od ^{214}Pb , ^{214}Bi i ^{228}Ac ,

β – współczynnik uwzględniający udział promieniowania beta od izotopów z grupy ^{226}Ra . Współczynnik ten może być oznaczony za pomocą próbki roztworu standardowego ^{226}Ra

$$\beta = \frac{I_{\beta-s \tan d}^{500}}{I_{\alpha-s \tan d}^{500}} \quad (4)$$

$F_{\beta}^{\text{Ra}-228}$ – współczynnik uwzględniający względną aktywność promieniowania β emitowanego z grupy ^{228}Ra w czasie 500 h liczona od chwili wytrącenia radu. W pomiarach nastawiono w kanale beta dyskryminację energetyczną od 100 keV, co z grupy radu-228 do kanału beta powoduje wchodzenie tylko impulsów wytwarzanych z promieniowania β od izotopu ^{228}Ac (średnia energia cząstek beta emitowanych z tego izotopu wynosi ok. 700 keV). Przy takim ustawieniu współczynnik $F = 1$ (^{228}Ac jest w równowadze z ^{228}Ra , okres połowicznego rozpadu $^{228}\text{Ac} = 6,13$ h).

Inne oznaczenia we wzorze (3) są takie same jak wyżej wymienione.

Próg wykrywalności wynosi 0,005 Bq/l dla ^{226}Ra i 0,02 Bq/l dla ^{228}Ra .

POMIAR STĘŻENIA IZOTOPÓW URANU

Izotopy uranu są współstrącane z próbki wody o objętości 3 litrów razem z dwutlenkiem manganu, po przemyciu wodą

destylowaną i odwirowaniu otrzymany osad jest rozpuszczany w roztworze HCl 9M i przepuszczany przez kolumnę jonitową DOWEX 200 mesh. Adsorbowane jony uranu w kolumnie są wymywane poprzez przepuszczenie słabego roztworu HCl 0.1 M. Próbkę odparowuje się do suchości i rozpuszcza w normalnym kwasie chlorkowym, po czym uran powtórnie strącany jest z dodawaniem soli Mohra i chlorku neodymu. Powstały osad umieszcza się na filtrze plastikowym o porowatości 0,1 μm . Po wysuszeniu próbka jest gotowa do pomiaru na spektrometrze alfa z półprzewodnikowym detektorem krzemowym typu PIPS. Do określenia zawartości izotopów uranu, na samym początku procesu preparatyki, do próbki dodaje się znaną ilość roztworu znacznikowego izotopu ^{232}U (100 mBq). Czas pomiaru każdej próbki wynosi 72 h. Przy takim czasie niepewność względna zmierzonej liczby zliczeń w pikie ^{232}U waha się od 1% do 5%, w zależności od próbki. Wynikiem pomiaru jest zmierzone widmo impulsów, w którym wyraźnie występują piki odpowiadające energiom cząstek alfa emitowanych z trzech izotopów uranu (^{238}U , ^{234}U i ^{232}U). Wyliczanie stężenia izotopów uranu polega na porównaniu liczby zliczeń pod pikiem zadanego izotopu ze zliczeniami pod pikiem znacznikowego izotopu ^{232}U i jego aktywności dodawanej do próbki na początku preparatyki.

$$A_{\text{U}-238} = A_{\text{U}-232} \frac{N_{\text{U}-238}}{N_{\text{U}-232} \cdot V} \quad 5a$$

$$A_{\text{U}-234} = A_{\text{U}-232} \frac{N_{\text{U}-234}}{N_{\text{U}-232} \cdot V} \quad 5b$$

gdzie: $N_{\text{U}-238}$, $N_{\text{U}-234}$, $N_{\text{U}-232}$ są to liczby zliczeń odpowiednio pod pikami U-238 (4,15 i 4,20 MeV), U-234 (4,72 i 4,77 MeV) i U-232 (5,27 i 5,32 MeV) [14].

Próg wykrywalności dla izotopów uranu wynosi $5 \cdot 10^{-4}$ Bq/l.

POMIAR STĘŻENIA IZOTOPU OŁOWIU (^{210}Pb)

Ołów zawarty w trzech litrach badanej wody jest współstrącany razem z nośnikiem stabilnego ołowiu w postaci siarczanu. W celu odczyszczenia izotopów radu z próbki, po przemyciu osadu wodą destylowaną i odwirowaniem, osad rozpuszcza się w roztworze EDTA alkalicznym, a następnie dodaje się kwas octowy. W wyniku takiej reakcji izotopy radu są strącane z roztworu, a ołów dalej pozostaje w próbce. Następnie ołów zostaje strącony przez dodawanie kwasu siarkowego do ogrzewanej próbki. Notuje czas strącenia. Po przemyciu wodą destylowaną i odwirowaniem otrzymany osad przemieszcza się do plastikowego naczynia pomiarowego o objętości 22 ml i miesza się z ciekłym scyntylatorem w żelu, próbka jest gotowa do pomiaru na spektrometrze. Podobnie jak w przypadku izotopów radu, pomiar dwugodzinny próbki wykonuje się codziennie aż do czasu osiągnięcia równowagi pomiędzy ołowiem ^{210}Pb i bizmutem ^{210}Bi (ok. 27 dni od daty wytrącenia). Po odjęciu od tła sporządza się wykres zależności zmierzonych intensywności zliczeń w kanale β od czasu liczonego od chwili wytrącenia. Stężenie izotopu ^{210}Pb wylicza się podstawie sporządzonego wykresu zmierzonej intensywności w kanale beta [13].

$$A_{Pb-210} = \frac{I_{\beta}^{650}}{60 \cdot \varepsilon_{\beta} \cdot F_{\beta}^{650} \cdot V} \quad (6)$$

gdzie:

I_{β}^{650} – ekstrapolowana częstość zliczeń (imp/min) w kanale beta w czasie 650 h licząc od chwili strącenia ołowiu,

ε_{β} – wydajność rejestracji cząstek beta emitowanych z izotopu ^{210}Bi i równa 90%,

F_{β}^{650} – współczynnik uwzględniający względną aktywność promieniowania β emitowanego z izotopu ^{210}Bi w czasie 650 h licząc od chwili wytrącenia ołowiu; współczynnik ten jest równy 1,

V – objętość próbki wody.

Podobnie jak w przypadku izotopów radu do oznaczania wydajności procedury chemicznej i uwzględnienia promieniowania tła (od odczynników chemicznych i otoczenia) razem z serią próbek badanych preparowano próbkę standardową ze wzorca standardowego ołowiu ^{210}Pb i próbkę tła z wody destylowanej.

WYNIKI I DYSKUSJA

Składy chemiczne analizowanych wód i stężenia naturalnych izotopów promieniotwórczych przedstawione są odpowiednio w tabelach 2 i 3. Mineralizacja badanych wód zmienia się w szerokim zakresie od ponad jednego grama aż do powyżej 100 g na litr i wzrasta z głębokością (ryc. 1). Z tabeli 2 wynika, że typy hydrochemiczne badanych wód są bardzo różnorodne. Jednak można zauważyć, że w wodach o mineralizacji poniżej 3 g/l dominują jony HCO_3^- i Ca^{2+} . Natomiast w wodach o większej mineralizacji stopniowo dominują jony SO_4^{2-} , Cl^- i Na^+ . Większe zawartości bromu i jodu obserwowane są raczej w wodach o dużej mineralizacji (>10 g/l). Stężenie bromu w wodach leczniczych z Ustronia jest bardzo duże i sięga powyżej 0,3 g/l.

Stężenia izotopów uranu w badanych wodach są niskie i wynoszą poniżej 25 mBq/l, z wyjątkiem wody termalnej z ujęcia w Bańskiej Niżnej, w której stężenie izotopu ^{238}U i ^{234}U wynosi odpowiednio 205 i 148 mBq/l. Tak wysokie stężenie izotopów uranu może być związane z wymywaniem

Tabela 2. Główne składniki chemiczne badanych wód [mg/dm³]

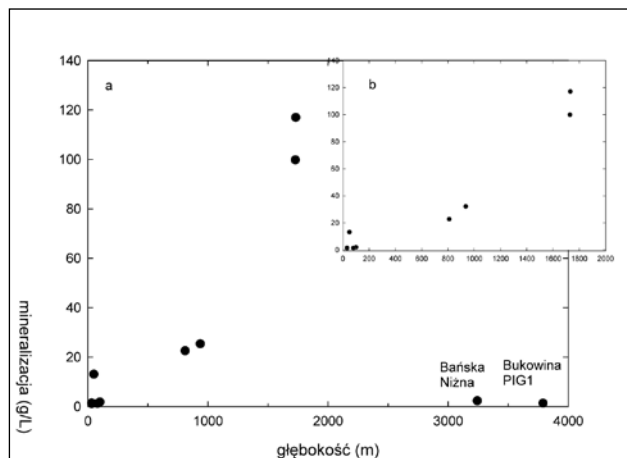
Ujęcie	TDS	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Fe^{2+}	Ba^{2+}	Br	I
Rabka Warzelnia	13100	1280	6550	6,54	46,5	23,3	4780	0,910	0,767		
Muszyna P2	1840	1380	13	32	158	174	54,5	1,8	1,09	0,013	0,006
Krynica Zuber 1	22600	15900	628	33,6	180	473	5070	3,16	0,519	2,76	0,132
Krynica Zuber 3	25400	17100	968	49,2	174	304	6310	5	0,560	5,20	0,342
Piwniczna P-5	1240	853	12,9	67,9	160	54,4	53,6	8,34	0,367	0,013	0,006
Piwniczna P-6	1150	798	14,2	47,1	139	52,4	64,0	6,24	0,472	0,001	---
Bukowina PiG1	1350	198	43,7	696	215	38,2	116	0,114	0,05	0,35	0,11
Bańska Niżna PGP1	2350	385	492	655	224	45,4	421	0,256	0,07	1,35	0,45
Ustroń U-3A	117000	102	71700	428	9410	2660	30800	17,8	1,62	354	17,9
Ustroń U-3	99800	81,2	63100	368	8290	2530	26400	27,4	1,44	310	18,4
Polanica Wielka Pieniawa	1430	1030	7,10	29,0	232	26,0	68,0	8,20		0,022	---

Tabela 3. Stężenie ^{238}U , ^{234}U , ^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{210}Po [mBq/dm³] i obciążające dawki efektywne [mSv]

Ujęcie	^{238}U	^{234}U	^{226}Ra	^{228}Ra	^{222}Rn	^{210}Pb	D_r^a	D_k^b
Rabka Warzelnia	$0,9 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	246 ± 18	207 ± 19	$2,8 \pm 1,3$	≤ 5	---	0,001
Muszyna P2	$1,1 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,2$	24 ± 3	36 ± 5	$6,8 \pm 1,3$	≤ 5	0,026	
Krynica Zuber 1	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$	485 ± 32	736 ± 51	$0,8 \pm 0,2$	288 ± 60	---	0,005
Krynica Zuber 3	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$	437 ± 26	393 ± 25	$0,5 \pm 0,2$	263 ± 56	---	0,004
Piwniczna P-5	$1,9 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,3$	22 ± 3	31 ± 4	$3,8 \pm 0,9$	≤ 5	0,023	
Piwniczna P-6	$1,3 \pm 0,2$	$\leq 0,5$	15 ± 2	21 ± 3	$3,8 \pm 0,9$	≤ 5	0,016	
Bukowina PiG1	$0,5 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,9$	480 ± 34	187 ± 15	$2,7 \pm 0,8$	35 ± 4	---	0,002
Bańska Niżna PGP1	205 ± 17	148 ± 12	522 ± 37	395 ± 32	$1,3 \pm 0,4$	$82,2 \pm 7,1$	---	0,003
Ustroń U-3A	$4,8 \pm 1,8$	$9,6 \pm 2,6$	65000 ± 1100	13700 ± 4100	---	---	---	0,174
Ustroń U-3	$22,1 \pm 6,1$	$7,1 \pm 3,1$	57660 ± 1600	13080 ± 3270	---	---	---	0,159
Polanica Zdrój Wielka Pieniawa	$4,4 \pm 1,2$	$19,0 \pm 2,7$	625 ± 51	1062 ± 70	---	---	---	0,006

a) roczna efektywna dawka obciążająca

b) kuracyjna efektywna dawka obciążająca



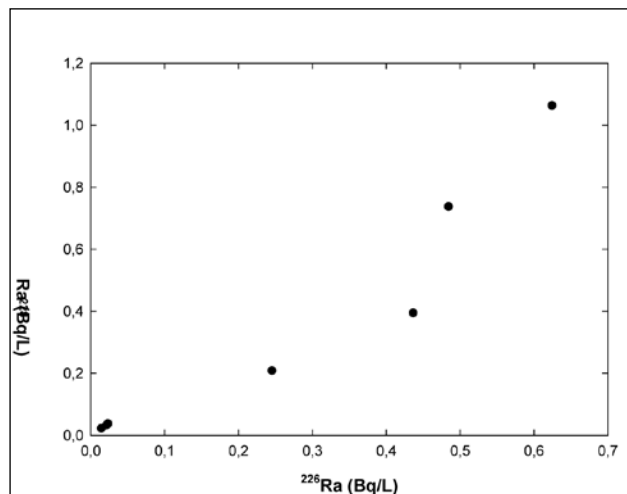
Rycina 1. Zależność mineralizacji wód od głębokości ich ujęcia: a – dla wszystkich badanych wód, b – bez wód termalnych

uranu z łupków triasowych i tufów wulkanicznych Doliny Białego [15].

Stężenia radonu w badanych wodach wynoszą poniżej 7 Bq/l; takie niskie stężenie radonu może wynikać z występowania formacji piaskowców i wapieni.

W większości badanych wód mineralnych stężenia izotopów ołowiu są niższe od poziomu wykrywalności (5 mBq/l) z wyjątkiem wody Zuber, w którym stężenie ^{210}Pb sięga aż ponad 250 mBq/l. Zawartość ^{210}Pb w wodach termalnych jest rzędu kilkudziesięciu mBq/l; takie poziomy stężenia mogą wynikać z bardziej intensywnego oddziaływania wody termalnej ze skałami oraz z dużej głębokości występowania tych wód.

W wodach mineralnych i termalnych stężenia aktywności izotopów radu zwykle znacznie przewyższają stężenia izotopów uranu, ołowiu i toru. Ten efekt jest rezultatem wielu czynników, takich jak: podobieństwa własności geochemicznych radu do głównych składników mineralizacji wody (wapnia, magnezu itp.), wymiany jonowej między radem i sodem, a także odrzutu jądrowego. W badanych



Rycina 2. Relacja pomiędzy stężeniami ^{226}Ra i ^{228}Ra w badanych wodach

wodach zakres zmiany zawartości izotopów radu jest bardzo szeroki, od kilkunastu mBq/l aż do 65000 mBq/l. Choć izotopy radu należą do różnych serii promieniotwórczych (^{226}Ra do szeregu uranu, ^{228}Ra i ^{224}Ra do torowego szeregu), w wodach mineralnych izotopy radu zwykle sobie towarzyszą (ryc. 2) i ich stosunek stężenia aktywności ($^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$) odzwierciedla stosunek aktywności uranu i toru w formacjach wodonośnych [13, 16, 17].

EFEKTYWNE DAWKI OBCIĄŻAJĄCE

Do scharakteryzowania stopnia oddziaływania promieniowania jonizującego z organizmem żywym posługujemy się efektywną dawką obciążającą; wielkość ta w przypadku wchłonięcia izotopów promieniotwórczych drogą konsumpcyjną jest definiowana wzorem [18]:

$$D(g) = \left(\sum_{i=1}^N (A_i \cdot e_i(g)) \right) \cdot V \quad (7)$$

gdzie:

$D(g)$ – obciążająca dawka skuteczna dla danej grupy wiekowej g [mSv];

A_i – stężenie promieniotwórcze i -tego izotopu w wodzie [mBq/l];

$e_i(g)$ – jednostkowa obciążająca dawka skuteczna od i -tego izotopu dla ludzi g [mSv/mBq];

V – zakładane roczne spożycie (wody) [l/rok].

Zakładając, że dzienna konsumpcja wynosi dwa litry wody o mineralizacji niższej od 3000 mg/l, co daje 730 litrów na rok, natomiast pacjent wypija dziennie 0,3 litra wody leczniczej (mineralizacja >3000 mg/l) przez 21 dni jednego turnusu kuracji, co daje 6,3 litra. W wodach, w których stężenie któregoś z izotopów jest poniżej poziomu wykrywalności, do obliczenia dawki brano wartość tego poziomu dla danego izotopu. Obliczone obciążające dawki roczne (D_r) i kuracyjne (D_k) spowodowane wchłonięciem naturalnych izotopów zawartych w badanych wodach drogą konsumpcyjną (z wyjątkiem wód z Ustronia) są niższe od 0,1 mSv (tab. 3). Obliczone dawki dla wody z ujęć Ustroń -3A i Ustroń -3 wynoszą odpowiednio 0,174 i 0,159 mSv/kurację. Te wartości mają tylko charakter informacyjny, w rzeczywistości stosowanie każdej wody leczniczej zawsze musi być zalecane przez lekarza.

WNIOSKI

Badane wody mają różne typy hydrochemiczne, ich mineralizacja mieści się w szerokim zakresie od ponad 1000 mg/l aż do powyżej 100 000 mg/l i wzrasta z głębokością. Zawartości bromu i jodu są obecne w wodach o dość wysokiej mineralizacji. Stężenia izotopów uranu w wodach mineralnych i leczniczych są raczej małe i nie przekraczają 0,1 Bq/l, natomiast w badanych wodach termalnych stężenie uranu mogą być podwyższone. Zawartość ^{210}Pb w większości mineralnych wód jest poniżej progu wykrywalności, natomiast w wodach Zuber stężenie tego izotopu jest dość wysokie i wynosi ok. 300 mBq/l. Stężenia izotopów radu w wodach mineralnych, leczniczych i termalnych są dominujące i wahają się od kilkunastu mBq/l aż do 65 000 mBq/l i wzrastają z mineralizacją wody. Z założeniem, że w ciągu roku konsumpcja wody

mineralnej wynosi 2 litry na dzień dla dorosłego człowieka, a każdy pacjent codziennie wypije 0,3 litra wody leczniczej w jednym turnusie (21 dni), obciążająca dawka efektywna spowodowana wchłonięciem naturalnych izotopów promieniotwórczych zawartych w większości badanych wód nie przekracza poziomu dopuszczalnego (0,1 mSv).

Autor chciałby wyrazić serdeczne podziękowanie panu prof. W. Cieżkowskiemu za wnikliwą recenzję artykułu.

Praca została zrealizowana w ramach badań statutowych w Akademii Górniczo-Hutniczej im St. Staszica w Krakowie Nr 11.11.140.645.

Piśmiennictwo

1. Kłos L. Spożycie wody butelkowanej w Polsce i jej wpływ na środowisko przyrodnicze. *Barometr Regionalny*. 2015;14(1):111-117.
2. Mielnikow A, Skowronek J, Michalik B. Izotopy radu w butelkowanych wodach mineralnych. *Post. Tech. Jądr.* 2000;43(1):15-18.
3. Chau ND, Michalec B. Natural radioactivity in bottled natural spring, mineral and therapeutic waters in Poland. *J Radioanal. Nucl. Chem.* 2008;279:121-129.
4. Chau ND, Duliński M, Rajchel L. Uwagi o naturalnej promieniotwórczości wód butelkowanych. *Źródło*. 2018;2(56):28-29.
5. Prawo geologiczne i górnicze. Dz. U. z 17 listopada 2017 r., poz. 2126.
6. UNCEAR 2000 – Sources and Effects of Ionizing Radiation Vol. 1 Sources. New York
7. Hryniewicz A. Człowiek i promieniowanie jonizujące. PWN, Warszawa 2001.
8. RMZ. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29.04.2004 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych i wód stołowych Dz.U. Nr 276, poz. 1256.
9. Bonotto DM. Doses from ^{222}Rn , ^{226}Ra and ^{228}Ra in groundwater from Guarani aquifer. South America. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2005;76: 319-335.
10. Waller G, Steininger G. Radium isotopes and ^{222}Rn in Austrian drinking waters. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*. 2007;274(3): 511-516.
11. WHO. Drinking water directions, Radiological aspects. WHO, Geneva 2008.
12. Rajchel L. Szczawny i wody kwasowęglowe Karpat Polskich. Wydawnictwo AGH. Kraków 2012.
13. Chau ND. Promieniotwórczość naturalna wybranych wód mineralnych Karpat Polskich. JAK. Kraków 2010.
14. Brown E, Firestone R and Shirley V. Table of Radioactive Isotopes. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1986.
15. Kozak K, Mazur J, Vaupotic J, Kobal I, Grządziel D, Omran K. Poziom radioaktywności naturalnej w starych sztolniach uranowych (Dolina Białego) oraz w Jaskiniach Mylnej i Mroźnej (Dolina Kościeliska). [W:] Kotarba A. (red.) - Przyroda Tatrzańskiego Parku Narodowego a człowiek. 2010 T. 1:69-76.
16. King P, Michel J, Moore W. Ground water geochemistry of ^{228}Ra , ^{226}Ra and ^{222}Rn . *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1982;46:1173-1182.
17. Martin P, Akber R. Radium isotopes as indicators of adsorption-desorption interaction and barite formation in groundwater. *Journal of Environmental Radioactivity*. 1999;46:271-286.
18. BSS 1986 – International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources. IAEA, Vienna.

Konflikt interesów:

Autor nie zgłasza konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 25.10.2018

Zaakceptowano: 19.11.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Nguyen Chau
AGH, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
al. Mickiewicza 30
31-422 Kraków
e-mail: Nguyen.Chau@fis.agh.edu.pl
tel.: +48 12 8883983

Utylitarny potencjał geochemicznych badań wód leczniczych. Przykłady z uzdrowisk sudeckich

Utilitarian Potential of Geochemical Research on Curative Waters. Case Studies from the Thermal Stations of the Sudetes Mountains (Poland)

Dariusz Dobrzyński

Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej. Warszawa, Polska

STRESZCZENIE

Wody lecznicze podlegają systematycznym obserwacjom i uchodzą za względnie lepiej chemicznie udokumentowane od większości zwykłych wód podziemnych. Rozwój metod i technik analitycznych winien stymulować postęp w pogłębianiu znajomości składu i potencjału balneoterapeutycznego wód leczniczych. Rozszerzanie standardowego zakresu geochemicznych badań wód leczniczych dostarcza danych, które niosą także walory marketingowe i potencjalne utylitarne korzyści dla dysponentów tych wód. Przedstawiono dwa przykłady tego typu badań własnych przeprowadzonych nad sudeckimi wodami leczniczymi.

Słowa kluczowe: wody lecznicze, badania hydrogeochemiczne, koloidy glinokrzemianowe, german

SUMMARY

The curative waters are subjected to systematic examination and are regarded as relatively better chemically documented than majority of the fresh groundwater. The development of analytical methods and techniques should stimulate deepening the recognition of the composition and the balneotherapeutic potential of curative waters. Expanding the scope of standard geochemical research on curative waters can provide data, which give also marketing values and potential utilitarian benefits to the administrators of the waters. Two case studies of such new geochemical research on curative waters in Sudetes (Poland) are presented.

Key words: curative water, hydrogeochemical research, aluminosilicate colloids, germanium

Acta Balneol, TOM LX, Nr 4(154);2018:229-232

WPROWADZENIE

Syntetycznie ujmując, badania hydrogeochemiczne zajmują się rozwiązywaniem trzech rodzajów zadań: 1. dokumentowaniem stanu chemicznego wód podziemnych, 2. wyjaśnianiem procesów, które doprowadziły do utworzenia obserwowanego składu wód i 3. jego prognozowaniem. Kompleksowe geochemiczne rozpoznanie wód podziemnych powinno być prowadzone w kolejności wskazanych wyżej zadań. W większości przypadków badania hydrogeochemiczne sprowadzają się do punktu pierwszego. Pozyskiwanie wiarygodnych danych o obecnym stanie chemicznym wód podziemnych wymaga spełniania wymogów metodycznych i ma absolutnie podstawowe znaczenie dla rozwiązywania wszelakich innych problemów.

Badania geochemiczne wód leczniczych sprowadzają się najczęściej do dokumentowania (monitorowania) ich składu. Wody mineralne (w tym te, które tradycyjnie i/lub formalnie uznawano za lecznicze) były pierwszymi rodzaja-

mi wód naturalnych poddawanych analizom chemicznym. Wynikało to przede wszystkim z obecności dużych stężeń niektórych składników dostępnych ówczesnym metodom badawczym. Poznawanie składu chemicznego wód leczniczych (wód mineralnych) postępowało w ślad za rozwojem chemii analitycznej. Do 1800 roku znane były 32 pierwiastki chemiczne, a do 1850 roku, już 55 pierwiastków. W tym czasie, poza głównymi składnikami (Ca, Mg, Na, K, C, S, Cl), możliwe było już zbadanie w wodach leczniczych także innych specyficznych składników przypuszczalnie nadających wodom podziemnym właściwości lecznicze (Fe, B, I, Li, Br, Si).

Obecnie wykonywane standardowo analizy wód leczniczych mają na celu kontrolowanie składu chemicznego w celu ochrony jakości i ilości wód, a także z dbałości o skuteczność zabiegów balneoterapeutycznych i zdrowie kuracjuszy. Generalnie, wody lecznicze można uznać za lepiej udokumentowane chemicznie od większości zwykłych wód podziemnych. Rozwój

metod i technik analitycznych dostarcza nowych narzędzi do pełniejszego poznania wód leczniczych, jak i szerszego wykorzystania ich potencjału balneoterapeutycznego. Celem niniejszej publikacji jest zwrócenie uwagi na potrzebę poszerzania zakresu geochemicznych badań bardzo cennego surowca jakim są wody lecznicze. Przedstawione przykłady badań własnych wykraczają poza standardowy zakres analiz chemicznych wód leczniczych i wskazują także na potencjalne użytkowe korzyści jakie dać może stosowanie nowych metod badawczych. W obydwu omówionych przypadkach, kontynuowanie badań wymaga zainteresowania i współudziału ze strony podmiotów zarządzających wodami leczniczymi.

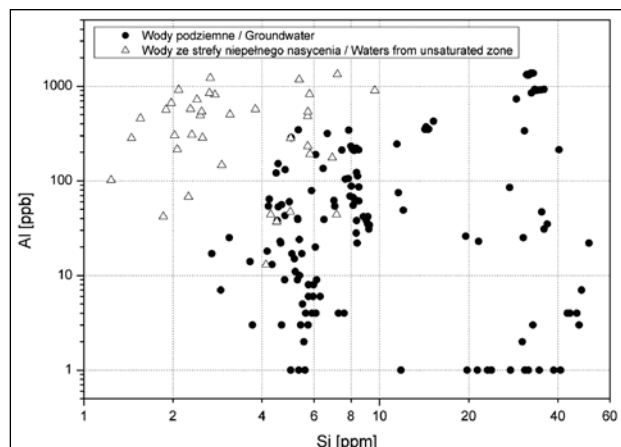
NA TROPIE KOLOIDÓW GLINOKRZEMIANOWYCH W WODACH PODZIEMNYCH

Krzem i glin stanowią, po tlenie, dwa pierwiastki chemiczne najliczniej występujące w składzie skorupy kontynentalnej. W wodach podziemnych występują one w podrzędnych stężeniach względnych. Obydwa pierwiastki różnią się znacząco właściwościami chemicznymi, zachowaniem w środowiskach wodnych, jak i toksycznością. Krzem jest pierwiastkiem niezbędnym dla prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, co znalazło wyraz w uznaniu go za składnik nadający wodom właściwości lecznicze. Z kolei, glin jest pierwiastkiem o udowodnionej toksyczności, wywołującym m.in. chorobę Alzheimera.

Krzem i glin powszechnie współwystępują w tych samych pierwotnych i wtórnych minerałach krzemianowych. W powstawaniu minerałów wtórnych istotną rolę odgrywają amorficzne/słabo uporządkowane mineraloidy (allofany, imogolit) i koloidy glinokrzemianowe. Tworzenie się wtórnych faz glinokrzemianowych zależy m.in. od składu roztworów, a z drugiej strony, wpływa na stężenia obydwu pierwiastków w wodach.

W drodze badań laboratoryjnych udokumentowano warunki tworzenia się dwóch podstawowych typów koloidów glinokrzemianowych (koloidu HAS_A i HAS_B ; HAS – hydroxylaluminosilicates), strukturę oraz częściowo ich rozpuszczalność [1-3]. Naturalnym odpowiednikiem koloidu HAS_A ($Al_2SiO_3(OH)_4$) jest glebowy koloid proto-imogolit [np. 4]. Jak dotąd, nie napotkano naturalnego odpowiednika koloidu HAS_B ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). Analiza licznego zbioru danych hydrochemicznych sugerowała możliwość tworzenia się koloidu HAS_B w środowisku wód podziemnych [5]. Podjęto po raz pierwszy próbę potwierdzenia obecności koloidu HAS_B w wodach naturalnych. W tym celu zastosowano metodę chemiczną z użyciem żywic jonowymiennych przetestowaną na syntetycznych koloidach HAS [6]. Na podstawie sugestii hydrochemicznych [5] wytypowano najbardziej obiecujące środowiska hydrogeochemiczne, skupiając się na wodach mających jak największe stężenia krzemu, oraz odpowiednie aktywności glinu i odczyn pH.

Badaniom poddano wody ze strefy niepełnego nasycenia i wody podziemne z terenu Sudetów i Karpat oraz bogate w krzem wody podziemne z 19 ujęć w Hiszpanii i jednego ujęcia w Malezji. Łącznie, zbadano 175 próbek wód podziemnych i 44 próbki wód ze strefy niepełnego nasycenia



Rycina 1. Stężenia glinu i krzemu w badanych wodach podziemnych i wodach ze strefy niepełnego nasycenia.

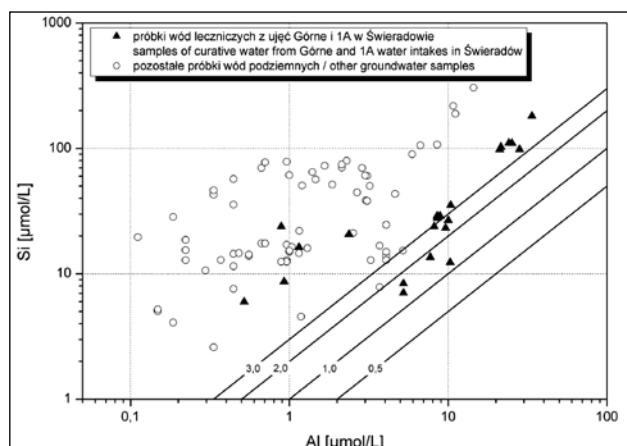
Figure 1. Concentrations of aluminium and silicon in studied groundwater and waters from unsaturated zone

(ryc. 1). W wybranych ujęciach powtarzano opróbowanie wód modyfikując sposób poboru i postępowania z próbkami. W efekcie wyselekcjonowano najbardziej obiecujące wody, które poddano analizie z użyciem żywic jonowymiennych. Wśród tych wód znalazły się wody lecznicze z Długopola-Zdroju, Kudowy-Zdroju, Świeradowa-Zdroju i Czerniawy-Zdroju. Próbkę wód filtrowano przez różne rodzaje filtrów, a w eluatach z żywic oznaczano krzem i glin w dwóch różnych laboratoriach. Łącznie, wykonano analizy 141 eluatów.

Diagnostycznym parametrem obecności w wodzie poszukiwanych koloidów jest stosunek molowy Si:Al w eluacie z żywicy. W przypadku obecności koloidów HAS_B należałoby spodziewać się stosunku Si:Al $\approx 1,0$. W większości eluatów stosunek Si:Al był większy od wartości równej 1, odpowiadającej czystemu syntetycznemu koloidowi HAS_B . Najbardziej obiecujące są próbki, w których stosunek Si:Al jest najbliższy jednemu, tj. szczególnie wody z ujęć Górne i 1A w Świeradowie-Zdroju (ryc. 2).

Wyniki badań eluatów sugerują, że: 1. na żywicach adsorbuje się mieszanina faz o zróżnicowanym stosunku Si:Al, bądź 2. adsorbują się fazy zwykle bogatsze w krzem od koloidów HAS . W pierwszym przypadku nie można wykluczyć obecności zaadsorbowanych koloidów HAS . Ich ewentualna obecność może być maskowana przez fazy glinokrzemianowe o zbliżonych stosunkach Si:Al. W wodach naturalnych, w zawiesinach występować mogą wtórne fazy glinokrzemianowe o składzie bliskim koloidowi HAS_B , jak np. kaolinit, halloizyt, allofany. W drugim przypadku, wyniki wskazywałyby na adsorpcję na żywicy faz innych niż koloidy HAS . Jeszcze innym hipotetycznym wyjaśnieniem mogłoby być tworzenie się w naturalnych środowiskach koloidów HAS o stosunkach Si:Al większych niż 1, czego potwierdzenie wymagałoby badań. Napotkane trudności badawcze wynikają z faktu, że wody naturalne mają matryce chemiczne dużo bardziej złożone od syntetycznych roztworów tworzonych w warunkach laboratoryjnych.

Potwierdzenie obecności koloidów HAS w wodach naturalnych miałoby znaczenie dla badań geochemicznych,



Rycina 2. Stężenia krzemu i glinu w eluatach z żywic porównane ze stosunkami molowymi Si:Al. Linie odpowiadają stosunkom molowym Si:Al równym, odpowiednio, 0,5; 1,0; 2,0 i 3,0. Stosunek Si:Al=0,5 odpowiada stężeniom krzemu i glinu w koloidzie HAS_A, zaś stosunek Si:Al=1,0 stężeniom w koloidzie HAS_B.

Figure 2. Concentrations of silicon and aluminium in eluates from resin compared with different Si:Al molal ratios. Lines correspond Si:Al molal ratio of 0.5, 1.0, 2.0 and 3.0, respectively. The Si:Al ratio of 0.5 refers to Si and Al concentrations as in HAS_A colloid, whereas Si:Al=1.0 as in HAS_B colloid

mineralogicznych i środowiskowych (ekotoksykologicznych). Koloidy glinokrzemianowe odgrywają ważną rolę w formowaniu się gleb oraz prawdopodobnie pośredniczą w tworzeniu się w strefie wietrzenia wtórnych minerałów glinokrzemianowych. Zrozumienie czynników kontrolujących aktywność krzemu w wodach strefy przypowierzchniowej ułatwić może interpretację i ilościową ocenę procesów wietrzenia chemicznego.

Tworzenie się koloidów HAS w warunkach naturalnych wyjaśniać może ograniczenie biologicznej dostępności i stopnia toksyczności glinu dla organizmów wodnych i człowieka [7-9]. Wody podziemne bogate w krzem mają nie wykorzystany potencjał terapeutyczny [10-12] i stanowić mogą cenne uzupełnienie diety w ten niezbędny dla zdrowia pierwiastek. Interakcja między krzemem a glinem w organizmie odbywa się przypuszczalnie na drodze analogicznej do tworzenia się koloidów HAS. Wyniki badań medycznych i biochemicznych dowodzą, że podwyższone stężenia krzemu w wodzie sprzyjają m.in. detoksykacji organizmu z glinu [np. 13].

Próba znalezienia koloidów HAS z użyciem żywic jonowymiennych nie dała jednoznacznej odpowiedzi w kwestii ich obecności w badanych wodach [14]. Niezbędne są dalsze badania. Na obecnym etapie, wody lecznicze bogate w krzem, a szczególnie szczawy Świeradowa należy uznać za najbardziej obiecujące medium do znalezienia koloidu HAS_B. Byłoby to pierwsze na świecie potwierdzenie obecności tego koloidu w wodach naturalnych, a dla uzdrowiska Świeradów mógłby to być znakomity element marketingowy.

GERMAN W WODACH LECZNICZYM

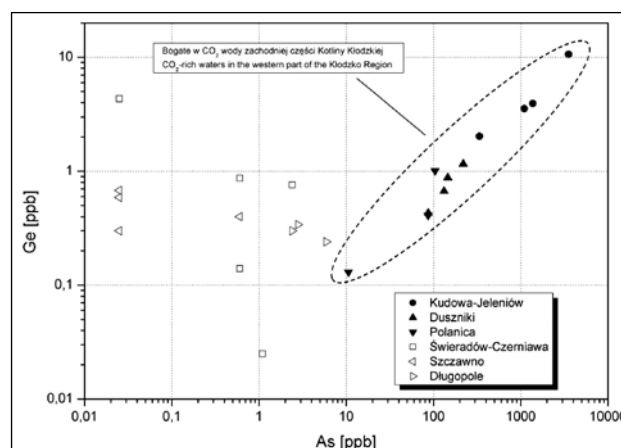
German jest pierwiastkiem o wielu właściwościach zbliżonych do krzemu, czego przejawem jest podobne zachowanie się w środowiskach geochemicznych. Obydwa pierwiastki łączą także to, że german wykazuje bardzo korzystne działanie na

organizmy żywe, w tym na człowieka. Na aspekt ten po raz pierwszy zwrócono uwagę w latach dwudziestych XX wieku [15, 16]. W krajach Azji Wschodniej german od kilkudziesięciu lat jest przedmiotem szerokich badań biologicznych i medycznych, a wody naturalnie lub syntetycznie wzbogacone w german są cenionym produktem. W europejskiej praktyce medycznej, w tym w balneologii, pierwiastkowi temu nie poświęca się uwagi. Rozpoznanie obecności germanu w wodach leczniczych Europy jest szczątkowe. Jedynie w pojedynczych przypadkach obecność podwyższonych stężeń germanu w europejskich wodach butelkowanych lub leczniczych (Dunaris (Daun, Niemcy) – 80 ppb, Vincentka (Luhačovice, Czechy) – 110 ppb) jest eksponowana i wykorzystywana jako element marketingowy. W Polsce, jak dotąd największe stężenie germanu (36 ppb) stwierdzono w szczawie w Bieszczadach [17].

W wyniku badań bardzo szerokiego zbioru pierwiastków śladowych, w tym germanu, w wodach leczniczych z sudeckich uzdrowisk, stwierdzono podwyższone stężenia tego pierwiastka w niektórych wodach oraz interesujące relacje między germanem a innymi składnikami i cechami fizyczno-chemicznymi wód. Relacje te analizowano pod kątem lokalnych warunków hydrogeochemicznych, w tym charakterystyki geochemicznej i mineralogicznej skał zbiornikowych [18].

W sudeckich leczniczych wodach termalnych (Cieplice, Łądek) stwierdzono wyraźny „klasyczny” związek między germanem a krzemem. W poszczególnych sudeckich szczawach zidentyfikowano odmienne relacje geochemiczne. W wodach Świeradowa i Czerniawy najwyraźniej ujawnia się związek między germanem a żelazem. Z kolei, w szczawach Szczawna i Długopola sytuacja jest bardziej złożona, widać powinowactwo germanu tak do krzemu, jak i żelaza.

Najbardziej interesującą sytuację stwierdzono w szczawach zachodniej części Kotliny Kłodzkiej. Największe stężenie germanu (10,6 ppb) napotkano w wodzie z ujęcia K-200 w Kudowie-Zdroju [18]. Analiza składu wód a także ich względnego wzbogacenia (w stosunku do składu skorupy



Rycina 3. Stężenia germanu i arsenu w wybranych szczawach z terenu Sudetów

Figure 3. Germanium and arsenic concentrations in selected CO₂-rich (acidulous) waters of the Sudetes

kontynentalnej) wskazuje, że występowanie germanu w szczawach Kudowy, Jeleniowa, Dusznik i Polanicy powiązane jest z obecnością arsenu (ryc. 3). Rola minerałów krzemianowych jako źródeł germanu wydaje się być w tym przypadku mało istotna [18]. Prawdopodobnie obydwa pierwiastki (Ge, As) uruchamiane są do wód z arsenonośnych faz mineralnych (być może siarczków), bądź dostarczane w wyniku działania tego samego procesu. Występowanie szczaw w tym obszarze związane jest ze strefą uskokową Poříčí-Hronov-Gorzanów i towarzyszącymi jej dyslokacjami. Bogate w CO₂ i arsen wody występują także w niedalekim sąsiedztwie, w miejscowościach Běloves, Nachod i Hronov w czeskiej części tej samej struktury geologicznej (basenu Nachodu). Jednak, brak rozpoznania obecności germanu w tych wodach nie pozwala na porównania i dyskusję.

Na podstawie dotychczasowych badań można stwierdzić, że największa szansa napotkania wód wzbogaconych w german w Sudetach jest w podłożu transgranicznego basenu Nachodu, którego wschodnią częścią jest depresja Kudowy. Udokumentowanie podwyższonych stężeń germanu w wodach leczniczych dostarczyłoby nowych potencjalnych walorów balneoterapeutycznych. Niezbędne są dalsze badania geochemiczne wód, jak i ośrodka skalnego. Na obecnym etapie, podstawowym ograniczeniem jest nadal słabe rozpoznanie obecności germanu w środowisku hydrogeochemicznym. Podobnie jak w przypadku badań nad koloidem HAS_B, badania germanu w wodach leczniczych Kotliny Kłodzkiej wymagają zainteresowania i współudziału dysponentów wód leczniczych.

Praca częściowo finansowana w ramach UW BST180303. Badania wód naturalnych pod kątem obecności koloidów HAS_B prowadzono w ramach projektu N N307 103435.

Piśmiennictwo

1. Doucet FJ, Schneider C, Bones SJ, Kretschmer A, Moss I, Tekely P, Exley C. The formation of hydroxylaluminosilicates of geochemical and biological significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2001;65:2461-2467.
2. Schneider C, Doucet F, Strekopytov S, Exley C. The solubility of an hydroxylaluminosilicate. *Polyhedron*. 2004;23:3185-3191.
3. Beardmore J, Lopez X, Mujika JJ, Exley C. What is the mechanism of formation of hydroxylaluminosilicates? *Scientific Reports*. 2016;6, art. nr: 30913.
4. Farmer VC, Russell JD, Berrow ML. Imogolite and proto-imogolite allophane in spodic horizons: evidence for a mobile aluminium silicate complex in podzol formation. *Journal of Soil Science*. 1980;31:673-684.
5. Dobrzyński D. Chemistry of neutral and alkaline waters with low Al³⁺ activity against hydroxylaluminosilicate HAS_B solubility. *Aquatic Geochemistry*. 2007;13:197-210.
6. Exley C, Birchall, JD. A mechanism of hydroxylaluminosilicate formation. *Polyhedron*. 1993;12:1007-1017.
7. Exley C, Pinnegar JK, Taylor H. Hydroxylaluminosilicates and acute aluminium toxicity in fish. *Journal of Theoretical Biology*. 1997;189:133-139.
8. Exley C. The solubility of hydroxylaluminosilicates and the biological availability of aluminium. W: "Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues" T.M. Letcher (ed.). Elsevier. 2007:315-325.
9. Exley C. Darwin, natural selection and the biological essentiality of aluminium and silicon. *Trends in Biochemical Sciences*. 2009;34(12):589-593.
10. Dobrzyński D, Exley C. Solubility control and therapeutic potential of silicon in curative mineral waters of the Sudetes Mountains, Poland. *Acta Balneologica*. 2010;52:296-304.
11. Dobrzyński D, Cruz T, Kostka A, Cabrera MC, Hernández P. The origin of high silicon content in potentially medicinal groundwater of Gran Canaria (Canary Islands, Spain). *Modelling of chemical water-rock interactions*. *Balneo Research Journal*. 2012;3:108-124.
12. Exley C. Reflections upon and recent insight into the mechanism of formation of hydroxylaluminosilicates and the therapeutic potential of silicic acid. *Coordination Chemistry Reviews*. 2012;256:82-88.
13. Exley C, Korchazhkina O, Job D, Strekopytov S, Polwart A, Crome P. Non-invasive therapy to reduce the body burden of aluminium in Alzheimer's disease. *Journal of Alzheimer's Disease*. 2006;10:17-24.
14. Dobrzyński D, Galbarczyk-Gąsiorowska L, Kostka A. Silicon-aluminium interactions in medicinal waters. The first geochemical attempt to confirm the presence of hydroxylaluminosilicate colloids. *The Journal of the Japanese Society of Balneology, Climatology and Physical Medicine*. 2014;77:535-536.
15. Goldstein F. *Der Krebs. Seine Verhütung und Heilung nach den Grundsätzen moderner Säftelehre*. Leipzig: Hummel Verlag, 1932.
16. Goldstein F. Über den Einfluss des Wassers aus dem Kreise Daun in der Eifel auf den Krebs. *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*. 1927;25:71-77.
17. Dobrzyński D, Słaby E, Mętlak A. Germanium versus silicon geochemistry in medicinal and mineral groundwater from the Sudetes and the Carpathians mountains (Poland). *Metal Ions in Biology and Medicine* 2011;11:285-285.
18. Dobrzyński D, Boguszewska-Czubara A, Sugimori K. Hydrogeochemical and biomedical insights into germanium potential of curative waters. A case study of health resorts in the Sudetes Mountains (Poland). *Environmental Geochemistry and Health*. 2018;40:1355-1375.

Konflikt interesów:

Autor nie zgłasza konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 13.09.2018

Zaakceptowano: 18.10.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Dariusz Dobrzyński

Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii,
Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej,
al. Żwirki i Wigury 93,
02-089 Warszawa
tel.: +48 22 55 40 522
e-mail: d.r.dobrzyński@uw.edu.pl

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

Dariusz Dobrzyński¹, Ewa Kmiecik², Katarzyna Wątor²

¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Warszawa, Polska

²AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Kraków, Polska

STRESZCZENIE

Warunki utleniająco-redukcyjne to jeden z najważniejszych czynników kształtujących skład chemiczny wód podziemnych. Potencjał redoks to parametr nietrwały, którego pomiar jest wymagany m.in. do ustalenia właściwości leczniczych wód. W praktyce terenowej pomiar ten jest trudny, należy wykonywać go *in situ*, w warunkach ograniczonego kontaktu z powietrzem atmosferycznym, a podając wynik końcowy konieczne jest uwzględnienie odpowiedniej korekty zależnej od rodzaju zastosowanych elektrod oraz temperatury. Właściwie określona wartość potencjału redoks może być wykorzystana jako wskaźnik warunków hydrogeochemicznych oraz zmian zachodzących w układzie, informacja wejściowa do obliczeń geochemicznych, czy parametr pomocny w ocenie jakości analizy chemicznej.

Słowa kluczowe: potencjał utleniająco-redukcyjny, wody lecznicze, wody mineralne, badania hydrogeochemiczne

SUMMARY

Oxidation-reduction conditions are one of the most important factors affecting on the chemical composition of groundwater. The redox potential is an unstable parameter which measurement is required i.a. to determine curative properties of water. In a field practice this measurement is exacting, it should be conducted *in situ*, in a condition of limited contact with air, and referring the final result it is necessary to take into account the appropriate correction depending on the type of used electrodes and temperature. Properly determined redox potential can be used as an indicator of hydrogeochemical conditions and changes occurring in the system, an input information for geochemical calculations or a parameter helpful in assessing the quality of chemical analysis.

Key words: redox potential, curative water, mineral water, hydrogeochemical research

Acta Balneol, TOM LX, Nr 4(154);2018:233-238

WPROWADZENIE

Warunki utleniająco-redukcyjne to jeden z najważniejszych czynników kształtujących skład chemiczny wód podziemnych. Ich miarą jest potencjał utleniająco-redukcyjny, który charakteryzuje zdolność do transferowania (oddawania lub przyjmowania) elektronów przez formy (jony, cząsteczki, fazy stałe) uczestniczące w reakcji. Ilościowo zdolność tą można wyrazić podając wartość potencjału (E_H [V]) w odniesieniu do potencjału standardowej elektrody wodorowej (SEW).

Potencjał utleniająco-redukcyjny (potencjał redoks, E_H) wody podziemnej jest parametrem wskaźnikowym wynikającym z obecności w roztworze określonych stężeń (aktywności) wszystkich składników biorących udział w reakcjach utleniania-redukcji. W praktyce badań hydrogeochemicznych

potencjał redoks określany jest jednak znacznie rzadziej niż inne cechy, jak odczyn pH, temperatura czy przewodność elektryczna właściwa (PEW). Przypomnieć należy, że potencjał redoks jest jedną z cech fizyczno-chemicznych, których pomiar jest wymagany do ustalenia właściwości leczniczych wód [1].

Pomiar potencjału redoks w wodach podziemnych jest bardziej wymagający od pomiaru innych wymienionych wyżej cech. Wynika to m.in. z konieczności szczególnej dbałości o stan i czystość sprzętu i odczynników, zachowania kontrolowanych warunków pomiaru i wprowadzenia odpowiedniej korekty wyników pomiarów terenowych.

Celami niniejszej pracy są: 1. Syntetyczne przypomnienie najważniejszych informacji o potencjale redoks oraz

2. Przedstawienie przykładowych możliwości wykorzystania pomiarów E_H w interpretacji warunków hydrogeochemicznych zilustrowane wynikami badań własnych różnych typów wód: leczniczych, mineralnych i termalnych.

PODSTAWOWE INFORMACJE O POTENCJALE UTLENIAJĄCO-REDUKCYJNYM

Pomiar potencjału redoks roztworu jest w swojej istocie podobny do pomiaru pH. Odczyn pH opisuje stan reakcji kwasowo-zasadowych w roztworze i podaje aktywność jonów wodorowych, zaś potencjał redoks, stan utleniająco-redukcyjny roztworu, wskazując aktywność (umownych) elektronów w roztworze.

Potencjał utleniająco-redukcyjny (potencjał redoks, E_H) wyraża się bezpośrednio w woltach (V), lub częściej w mV. Wartość potencjału redoks wyrazić można także jako aktywność teoretycznych elektronów w roztworze (pe , pE , pe) [Jørgensen, 1945; *vide* 2], która zależy od potencjału redoks (E_H):

$$pe = \frac{F}{2,303 RT} E_H$$

gdzie: pe – ujemny logarytm aktywności elektronów, $pe = -\log[e^-]$ [1]; F – stała Faradaya $9,64853329 \cdot 10^4$ C/mol; R – stała gazowa $8,31447$ J/(mol·K); T – temperatura absolutna [K]; E_H – różnica potencjału redoks [V].

W systemach naturalnych obserwuje się związek wartości potencjału redoks z odczynem pH. Wynika to z przebiegu reakcji utlenienia-redukcji, podczas których poza transferem elektronów, zachodzi również transfer protonów, jak np. reakcji definiujących warunki trwałości wody.

W praktyce hydrogeologicznej, w celu uwzględnienia związku między aktywnością protonów (pH) a potencjałem redoks (E_H) oraz kompleksowego opisu warunków utleniająco-redukcyjnych bywa nadal stosowany wskaźnik rH , zależny również od temperatury [3]. Dla potencjału redoks wyrażonego w mV przyjmuje on postać:

$$rH = \frac{E_H}{0,09915 T} + 2pH$$

gdzie T to temperatura absolutna [K].

Wskaźnik rH (a faktycznie, rH_2) z definicji odpowiada ujemnemu logarytmowi z ciśnienia cząstkowego wodoru ($rH = \log PH_2$).

Badania warunków utleniająco-redukcyjnych w wodach podziemnych wymagają właściwego: 1. Wykonywania pomiarów, 2. Wprowadzania korekty pomiarów terenowych, 3. Interpretowania wyników. Pomiary potencjału E_H w wodach podziemnych należy wykonywać *in situ*, w warunkach ograniczonego kontaktu lub braku kontaktu z powietrzem atmosferycznym (w komorze przepływowej). Na etapie przygotowywania się do pomiarów i ich wykonywania najważniejsze znaczenie mają: sprawność i czystość ogniwa pomiarowego i miernika, świeżość i czystość roztworów standardowych, rejestrowanie wyników pomiarów dopiero po ich ustabilizowaniu.

Ogniwa pomiarowe składają się z elektrody pomiarowej i elektrody odniesienia. Obecnie powszechnie stosuje się tzw. elektrody zespolone. Składają się one z platynowej elektrody

pomiarowej i elektrody odniesienia, którą często jest elektroda chlorosrebrowa. Aby móc porównywać wartości potencjału redoks, wyniki pomiarów terenowych (wykonywanych w różnych temperaturach i przy użyciu różnych elektrod) muszą być korygowane względem umownego poziomu odniesienia, za który przyjęto potencjał SEW. W praktyce nie stosuje się jednak pomiarów z użyciem standardowych elektrod wodorowych, gdyż są one niewygodne w użyciu i niebezpieczne. Pomiar potencjału E_H wykonywanego z zastosowaniem elektrody odniesienia innej niż wodorowa wymaga wprowadzenia korekty. Wartość korekty zależy od rodzaju użytego ogniwa pomiarowego i temperatury. W korygowaniu pomocne są informacje podawane przez producenta elektrody i literatura tematu. Wymogi dotyczące pomiarów potencjału E_H dostępne są w publikacjach [4-7].

BADANE WODY LECZNICZE, MINERALNE I TERMALNE

Przykładowe możliwości wykorzystania pomiarów E_H w badaniach hydrogeochemicznych zilustrowano wynikami badań własnych autorów wykonanych w latach 2004-2018 w wodach z wybranych ujęć (tab.1).

Próbki wody pobierane były zgodnie z wymaganiami zawartymi w normach serii ISO 5667 oraz „Katalogu wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania” [7]. Jako kryterium wyboru wód dla potrzeb niniejszej publikacji przyjęto istotne zróżnicowanie wartości potencjału E_H oraz stężeń dwóch pierwiastków elektroaktywnych (pierwiastków, których specjacja zależy od i wpływa na potencjał E_H), które jednocześnie są pierwiastkami nadającymi/bądź mogącymi nadawać tym wodom właściwości lecznicze, tj. żelaza i siarki. W badanych wodach potencjał redoks (skorygowany) wynosił od -285 mV do +298 mV, zaś stężenia żelaza, siarczanów i siarki (II), kształtowały się na poziomie odpowiednio, od poniżej 0,01 do 13,21 mg/L, od 1 do 1831 mg/L i od poniżej 0,01 do 44,68 mg/L (tab. 1).

PRZYKŁADY WYKORZYSTANIA POMIARÓW POTENCJAŁU E_H

Potencjał E_H można wykorzystać bezpośrednio jako wskaźnik warunków hydrogeochemicznych, jako informację wejściową do dalszych obliczeń, a także jako parametr pomocny w ocenie jakości analizy chemicznej.

PRZYBLIŻONA OCENA JAKOŚCI ANALIZ

Przybliżona (półilościowa) ocena jakości analiz wód polega na zidentyfikowaniu wyników, które z hydrogeochemicznego punktu widzenia są nieprawdopodobne (lub mało prawdopodobne) [7]. Należą do nich także wyniki (stężenia składników) wykluczające się wzajemnie ze względu na warunki redoks. Potencjał E_H może mieć walor rozstrzygający przy tego typu ocenie.

WSKAŹNIK NASYCENIA ROZTWORU SI

Użyteczną miarą oceny stanu równowagi chemicznej między wodą a fazami mineralnymi budującymi ośrodek skalny lub tworzącymi się np. w instalacjach jest wskaźnik nasycenia wody (SI – *saturation index*) [np. 8]. Na jego podstawie można dokonać wstępnej oceny trwałości faz mineralnych oraz pochodzenia składników rozpuszczonych. W stanie równowagi chemicznej między wodą a minerałem wskaźnik SI oscyluje blisko zera. Ujemne wartości wskaźnika

Tabela 1. Ujęcia badanych wód

Nazwa/ numer ujęcia	Miejscowość	Typ wód	Mineralizacja [g/L]	pH	E_H [mV]	temp	SO ₄ [mg/L]	S(II) [mg/L]	Fe [mg/L]	Typ hydrochemiczny
C-1 i C-2	Cieplice Śląskie-Zdrój	Lecznicze wody termalne	0,6	7,96 – 8,66	-165 – -59	56,5 – 79,4	120 – 180	0,02 – 0,08	<0,010 – 0,030	SO ₄ -HCO ₃ -Na, F, Si
KI-1	Karpniki	Woda termalna	0,4	8,37 – 8,41	-123 – -106	48,2 – 51,2	82 – 93	0,07 – 0,15	<0,010 – 0,015	HCO ₃ -SO ₄ -Na
L-2	Łądek-Zdrój	Lecznicza woda termalna	0,2	9,19 – 9,22	-160 – -124	43,0 – 44,3	11,0-15,2	1,45 – 3,66	<0,010 – 0,037	HCO ₃ -F-Na, S, Si, Rn
K-200	Kudowa-Zdrój	Lecznicza szczawa	3,4	6,08 – 6,30	127 – 243	10,2 – 13,3	190 – 248	0,01	8,50 – 13,21	HCO ₃ -Na-Ca
Renata	Długopole-Zdrój	Lecznicza szczawa	1,3	5,57 – 5,72	204 – 298	7,9 – 11,4	1 – 19	<0,01	14,28 – 17,90	HCO ₃ -Ca-Mg-Na, Si, Fe, Rn
Anna (13), C-1	Busko-Zdrój	Lecznicze wody mineralne	13	7,02 – 7,60	-285 – -98	11,0 – 23,6	1369 – 1831	17,8 – 38,4	<0,01 – 0,30	Cl-Na, S, I
LW-1	Las Winiarski	Lecznicza woda mineralna	13	7,04 – 7,27	-170 – -106	12,8 – 13,3	1467 – 1567	42,56 – 44,68	<0,01 – 0,03	Cl-Na, S, I
Źródło Św. Stanisława	Kraków	Woda mineralna	2,3	6,68 – 7,34	-224 – -195	12,3 – 13,8	408 – 413	2,08 – 2,27	0,09 – 0,23	Cl – SO ₄ – Na, S
Źródło Królewski	Kraków	Woda zwykła	0,9	7,38 – 7,60	101 – 120	11,1 – 11,5	236 – 258	0,11 – 0,17	0,92 – 1,48	HCO ₃ -SO ₄ -Mg-Ca-Na

SI świadczą o braku trwałości minerału w kontakcie z wodą. Dodatkowo wartości wskaźnika SI (przesycenie wody względem minerału) sugerują trwałość minerału obecnego w warstwie wodonośnej (brak tendencji do rozpuszczania) lub teoretyczną możliwość tworzenia się minerału (jeśli pozwalają na to warunki termodynamiczne). Obliczenie wskaźnika SI wymaga użycia programu do modelowania geochemicznego. Jakość tych obliczeń i ich wartość interpretacyjna zależą przede wszystkim od poprawności opróbowania wód, jakości pomiarów i analiz fizyczno-chemicznych oraz jakości danych w bazach danych termodynamicznych [np. 9-14].

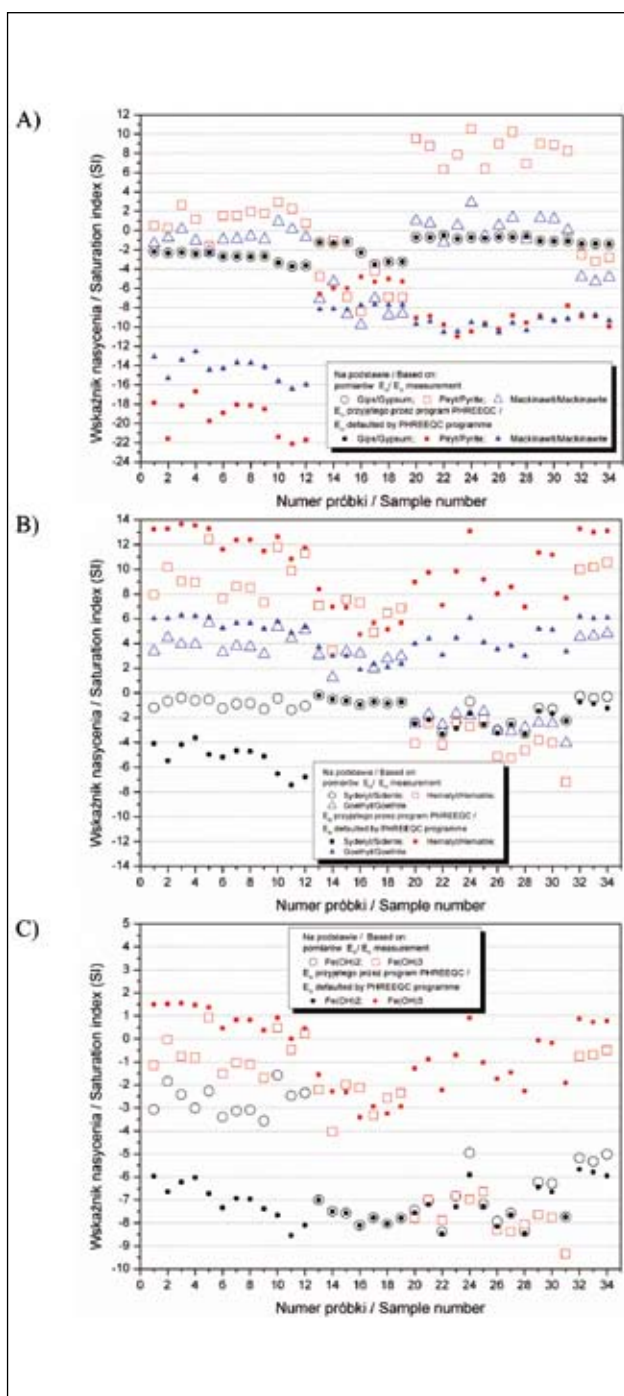
Istnieje szereg faz mineralnych, które w określonych warunkach skutecznie kontrolują stężenia składników w wodach podziemnych. Na przykład, stężenia baru często są limitowane przez baryt lub witeryt, fluoru przez fluoryt, wapnia przez kalcyt i/lub gips, żelaza – ferryhydrit, goethyt lub lepidokrokoit [np. 15]. W warunkach kontroli, tj. równowagi woda-minerał, wartości wskaźników nasycenia utrzymywane są na poziomie zbliżonym do zera.

Dodatknie wartości SI mogą być przejawem procesów naturalnych lub konsekwencją błędów popełnionych podczas opróbowania, błędów analitycznych lub błędów w bazach danych, i wymagają skrupulatnej analizy tych czynników. W sytuacji, gdy możemy wykluczyć występowanie przesycenia w warunkach naturalnych, dodatnie wartości SI stają się użytecznym wskaźnikiem jakości analiz chemicznych i pomagają wskazać analizy obarczone błędami. Przykładowo, wody podziemne zwykle prezentują stan równowagi z kalcytem. Nieuzasadnione warunkami naturalnymi przesycenie wód względem kalcytu może świadczyć o błędnym pomiarze pH i/lub błędnym oznaczeniu stężenia wodorowęglanów lub węglanów. Przesycenie wód podziemnych względem minerałów trudno-rozpuszczalnych, jak np. fluorytu sugerować może błędy oznaczeń fluorków lub wapnia.

Ocena wskaźnika SI dla minerałów, które zawierają w swoim składzie pierwiastki elektroaktywne wymaga znajomości wartości skorygowanego potencjału E_H . W przypadku braku tych danych program komputerowy domyślnie przyjmuje stałą wartość E_H , która może znacząco różnić się od wartości rzeczywistej. Na przykład, program PHREEQC [16] przyjmuje w takiej sytuacji wartość $pe=4$, co w temperaturze 25°C odpowiada wartości E_H około +235 mV.

Dla badanych wód obliczono (przy użyciu programu PHREEQC i bazy danych *llnl.dat*) wskaźniki nasycenia wód względem wybranych, powszechnych faz mineralnych (gips, syderyt, piryt, mackinawit, hematyt, goethyt, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$), zawierających w swoim składzie wskazane pierwiastki elektroaktywne: żelazo i/lub siarkę (ryc. 1).

Wskaźniki nasycenia obliczane są na podstawie aktywności specjacji biorących udział w reakcji przy założeniu stanu równowagi chemicznej w roztworze opisanego stałą równowagi reakcji w danej temperaturze. Błędy analityczne (np. brak lub błędny pomiar potencjału E_H) wpływają na obliczenia modelu specjacyjnego roztworu wodnego (tj. dystrybucji poszczególnych pierwiastków między specjacje potencjalnie występujące w roztworze), a pośrednio na wartości wskaźników nasycenia.



Rycina 1. Wskaźnik nasycenia badanych wód względem: A) gipsu, pirytu i mackinawitu; B) syderytu, hematytu i goethytu; C) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ i $\text{Fe}(\text{OH})_3$, obliczony z wykorzystaniem skorygowanych terenowych pomiarów E_h i wartości przyjmowanej przez program PHREEQC. Numery próbek: 1, 2 – ujęcie C-1 (Cieplice), 3-5 – C-2 (Cieplice), 6-9 – KT-1 (Karpniki), 10-12 – L-2 (Łądek), 13-15 – K-200 (Kudowa), 16-19 – Renata (Długopole), 20-22 – Anna (Busko), 23-25 – C-1 (Busko), 26-28 – LW-1 (Las Winiarski), 29-31 – źródło Św. Stanisława (Kraków), 32-34 – Zdrój Królewski (Kraków)

Figure 1. Saturation indices of studied waters with respect to: A) gypsum, pyrite and mackinawite; B) siderite, hematite and goethite; C) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ and $\text{Fe}(\text{OH})_3$, calculated after corrected field measurements and values defaulted by PHREEQC programme. Sample numbers: 1, 2 – C-1 intake (Cieplice), 3-5 – C-2 (Cieplice), 6-9 – KT-1 (Karpniki), 10-12 – L-2 (Łądek), 13-15 – K-200 (Kudowa), 16-19 – Renata (Długopole), 20-22 – Anna (Busko), 23-25 – C-1 (Busko), 26-28 – LW-1 (Las Winiarski), 29-31 – St. Stanisław Spring (Kraków), 32-34 – Królewski intake (Kraków)

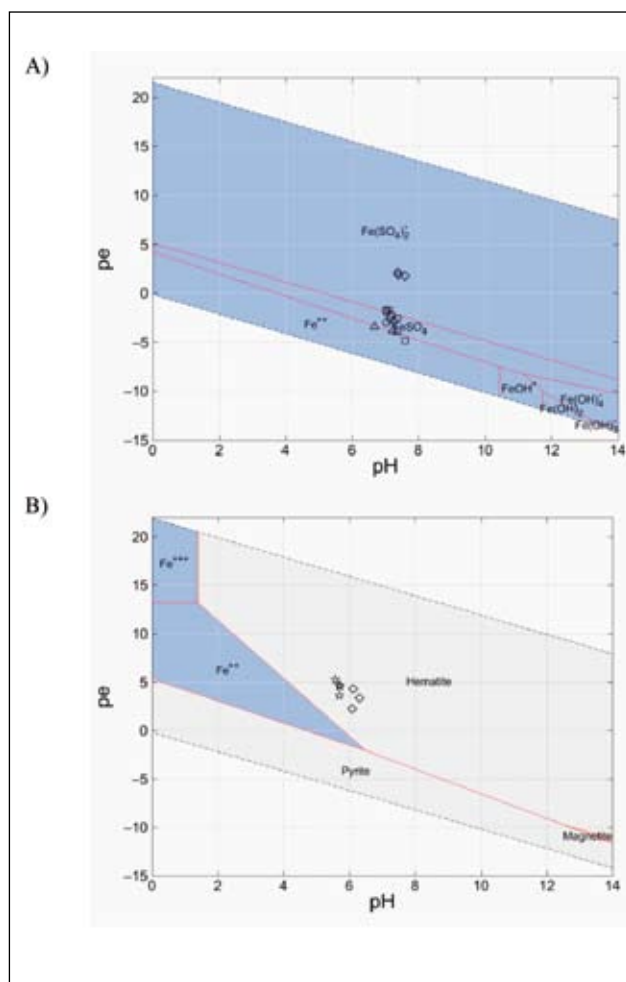
W przypadku niektórych minerałów błędne wartości wskaźników SI obliczone przy braku pomiaru potencjału redoks różnią się o kilka, kilkanaście rzędów wielkości od wartości obliczonych z wykorzystaniem rzeczywistych pomiarów E_h (ryc. 1). Prowadzić to może do skrajnie odmiennych wniosków co do trwałości minerałów, np. sugerując ich trwałość, bądź tendencję do ich rozkładu (patrz piryt – ryc. 1A; goethyt – ryc. 1B, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – ryc. 1C).

DIAGRAMY PÓŁ TRWAŁOŚCI

Przydatnymi narzędziami w interpretacji pochodzenia chemizmu wód oraz czasowych i/lub przestrzennych relacji między wodami są wykresy krzywych rozpuszczalności, diagramy rozpuszczalności i diagramy pół trwałości. Pozwalają one m.in. na wygodną i informatywną ocenę dużych zbiorów danych. W niniejszej pracy przytoczono przykładowe diagramy pół trwałości ilustrujące relacje w układzie dwóch najważniejszych zbiorczych parametrów, potencjału redoks i odczynu pH (tzw. diagramy E_h -pH lub pe-pH) (ryc. 2). Zasady tworzenia i interpretacji takich diagramów opisuje klasyczna praca Garrelsa i Christa [17]. Generalnie, diagramy E_h -pH przedstawiają zakresy trwałości (dominacji) w środowisku hydrogeochemicznym specjacji wodnych, faz mineralnych i gazowych. Uprozczone wersje diagramów sporządzone dla przykładowych warunków dostępne są na przykład w pracy [18]. Diagramy E_h -pH należy konstruować dla rzeczywistych warunków fizyczno-chemicznych panujących w analizowanym systemie hydrogeochemicznym. Z uwagi na różnice między badanymi wodami diagramy tworzy się dla średnich wartości kluczowych parametrów chemizmu (ryc. 2). Użytecznym narzędziem do ich wykonywania są niektóre z programów do modelowania geochemicznego [16, 19]. Przykład zastosowania diagramów E_h -pH znaleźć można np. w pracy [20].

Diagramy dla wybranych badanych wód (ryc. 2) zostały sporządzone przy użyciu programu Geochemist's Workbench, ver. 12 [19]. Na diagramach można przedstawiać tylko specjacje wodne (ryc. 2A), bądź z uwzględnieniem faz mineralnych (ryc. 2B) i/lub gazowych. Położenie punktów odpowiadających próbkom wód w obrębie danego pola wskazuje na warunki sprzyjające trwałości danej specjacji wodnej lub fazy stałej (w praktyce przesyconiu wody względem fazy mineralnej). Położenie punktów na granicy pół świadczy o warunkach bardzo bliskich równowadze między specjacjami wodnymi, stałymi lub gazowymi.

W przypadku siarczanowo-siarczkwowych wód mineralnych Buska, Winiarskiego Lasu i Krakowa (źródło Św. Stanisława) dominującą trwałą specjacją łączącą w sobie żelazo i siarkę jest kompleks FeSO_4^0 (ryc. 2A). W wodzie ze źródła Królewskiego przewagi nabiera specjacja $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$. Szczawy (Długopole, Kudowy) prezentują mniejszy odczyn, większy potencjał E_h , a równocześnie około stukrotnie mniejsze stężenie siarki przy stukrotnie większym stężeniu żelaza (Fe^{2+}) od wód Buska i Krakowa (ryc. 2B). Szczawy przesycone są względem tlenków (np. hematytu) i wodorotlenków żelaza. Dominującą żelaza w tych wodach jest jon Fe^{2+} .



Rycina 2. Diagramy pe-pH dla wybranych systemów specjacji żelaza i siarki: A) wody Buska-Zdroju, Lasu Winiarskiego i Krakowa (dla $5 \mu\text{M Fe}^{2+}$; 10 mM S ; 15°C ; 10^5 Pa). Kwadraty – Busko, kółka – Las Winiarski, trójkąty – źródło Św. Stanisława, Kraków, romby – Zdrój Królewski, Kraków; B) szczawiny Długopola i Kudowy (dla $0,3 \text{ mM Fe}^{2+}$; $0,1 \text{ mM S}$; 10°C ; 10^5 Pa). Gwiazdki – Długopole, romby – Kudowa. Pola trwałości specjacji wodnych – niebieskie, faz stałych – szare

Figure 2. pe-pH diagrams for selected systems with iron and sulphur species: A) waters of Busko-Zdrój, Winiarski Las and Kraków (at $5 \mu\text{M Fe}^{2+}$; 10 mM S ; 15°C ; 10^5 Pa). Squares – Busko, circles – Winiarski Las, triangles – St. Stanisław spring, Kraków, diamonds – Królewski intake, Kraków; B) acidulous curative waters of Długopole and Kudowa (at $0,3 \text{ mM Fe}^{2+}$; $0,1 \text{ mM S}$; 10°C ; 10^5 Pa). Stars – Długopole, diamonds – Kudowa. Stability fields of aqueous species – blue, solid species – gray

UWAGI KOŃCOWE

Badania potencjału redoks w wodach podziemnych w Polsce prowadzone są i publikowane zbyt rzadko. Do pierwszych prac na tym polu należały np. publikacje [21, 22]. Potencjał redoks jest wskaźnikowym, wrażliwym, zbiorczym parametrem informującym o chemizmie wody i jego ewentualnych zmianach. Powinien być on jak najczęściej badany, gdyż dostarcza informacji istotnych dla wyjaśnienia pochodzenia składu wód podziemnych, oceny ich jakości, a także przydatnych dla ich ochrony.

Zwracano uwagę na użyteczność i potrzebę badania potencjału redoks w wodach butelkowanych [23, 24] i w wodach leczniczych [6, 25]. Pomiar potencjału E_H w wodach lechni-

czych wymagany jest przy dokumentowaniu ich właściwości [1]. Należy dążyć do tego, aby był on mierzony w wodach leczniczych systematycznie, *in situ* i jak najczęściej, podobnie jak inne podstawowe cechy fizyczno-chemiczne.

Praca częściowo finansowana w ramach tematów: 11.11.140.797 (AGH) i BST180303 (UW).

Piśmiennictwo

1. 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., ze zmianami (tekst jednolity: Obwieszczenie Ministra Zdrowia z 27 lutego 2018 r. Dz.U. z 2018 r. poz. 605)
2. Sillén LG. Redox diagrams. *Journal of Chemical Education*, 1952;29:600-608.
3. Clark WM, Cohen B. Studies on oxidation-reduction. II. An analysis of the theoretical relations between reduction potentials and pH. *Public Health Reports*, 1923;38(13):666-683.
4. Schüring J, Schulz HD, Fischer WR, Böttcher J, Duijnvisveld WHM. (red.). Redox: Fundamentals, processes and applications. Springer, Berlin Heidelberg, 2000.
5. Nordstrom DK, Wilde FD. 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, 1998, Book 9.
6. Dobrzyński D. Badania potencjału redoks na przykładzie sudeckich wód leczniczych. *Przegląd Geologiczny*, 2010;58(1):46-53.
7. Witczak S, Kania J, Kmiecik E. Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa, 2013. http://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/raporty/ebook2_20130422.pdf
8. Macioszczyk A, Dobrzyński D. Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. PWN, Warszawa, 2002.
9. Wątor K, Kmiecik E. Changes in concentration of sulphur(II) compounds — comparison of the results from modeling of curative water mixing and results from chemical analysis. W: SGEM 2017: 17th international multidisciplinary scientific geoconference: science and technologies in geology, exploration and mining: 29 June–5 July, 2017, Albena, Bulgaria. Conference proceedings, 2017; 17(12):199-126.
10. Wątor K, Kmiecik E. Formy występowania składników swoistych w wodach wykorzystywanych w balneologii w rejonie Buska-Zdroju. *Acta Balneologica*. 2017;59(3):244.
11. Sekuła K, Tomaszewska B, Wątor K, Kmiecik E, Mika A. Modelowanie hydrogeochemiczne wód termalnych eksploatowanych z trzech ujęć geotermalnych w Bańskiej Niznej (Podhale). *Przegląd Geologiczny*. 2017;65(11/1):1014-1018.
12. Tomaszewska B, Kmiecik E, Wątor K, Tyszer M. Use of numerical modelling in the prediction of membrane scaling. Reaction between antiscalants and feedwater. *Desalination*. 2018;427:27-34.
13. Nordstrom DK, Ball JW. Mineral saturation states in natural waters and their sensitivity to thermodynamic and analytic errors. *Sciences Géologiques Bulletin*. 1989;42(4):269-280.
14. Nordstrom DK. Advances in the hydrogeochemistry and microbiology of acid mine waters. *International Geology Review*. 2000; 42:499-515.

15. Deutsch WJ. Groundwater Geochemistry: Fundamentals and Applications to Contamination. CRC Press (Lewis Publishers), Boca Raton, USA, 1997.
16. Parkhurst DL, Appelo CAJ. Description of input and examples for PHREEQC version 3 – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, 2013, book 6, chapter A43.
17. Garrels RM, Christ CM. Solutions, Minerals, and Equilibria. Harper and Row, New York, 1965.
18. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan, Open File Report. 2005;419:1-285.
19. Bethke CM, Farrell B, Sharifi M, Yeakel S. The Geochemist's Workbench® User's Guides, Release 12.0. Aqueous Solutions LLC, Champaign, 2018.
20. Samborska K, Kowalczyk A. Zastosowanie diagramów stabilności i modelowania hydrogeochemicznego w celu wyjaśnienia procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych ujęcia z rejonu Dąbrowy Górniczej. W: Współczesne Problemy Hydrogeologii. 2007;12(2):193-201.
21. Ciężkowski W. Hydrogeologia i hydrochemia wód termalnych Łąka Zdroju. Problemy Uzdrawiskowe. 1980;150(4):125-193.
22. Ratajczak T, Witczak S. Mineralogia i hydrogeochemia żelaza w kolmatacji filtrów studziennych ujmujących wody czwartorzędowe. Zesz. Nauk. AGH, ser. Geologia. 1983;29:1-229.
23. Drobniak M, Latour T. Badania porównawcze poziomu wykładnika wodorowego rH naturalnej wody źródlanej nasyczonej CO₂ i niegazowanej, przechowywanej w różnych opakowaniach jednostkowych. Roczniki Państwowego Zakładu Higieny. 2004;55(1):27-37.
24. Drobniak M, Latour T. Badania wpływu procesów technologicznych w toku produkcyjnym wód butelkowanych na ich właściwości utleniająco-redukcyjne. Roczniki Państwowego Zakładu Higieny. 2003;54(3):275-285.
25. Dobrzyński D. Wymóg badania potencjału redoks w wodach leczniczych z punktu widzenia hydrogeochemii. Acta Balneologica 2010;53(3):207-213.

Wkład autorów:

Według kolejności

Konflikt interesów:

Autorzy nie zgłaszają konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 13.09.2018

Zaakceptowano: 03.10.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Katarzyna Wątor

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza,
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,
Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej,
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
e-mail: katarzyna.wator@agh.edu.pl
tel.: +48 12 617 24 28

Analiza składu chemicznego aerozolu w strefie oddziaływania tężni solankowej Kopalni Soli „Wieliczka” z wykorzystaniem metody aspiracyjno-wagowej

Analysis of the Aerosol Chemical Composition in the Impact Zone of the Graduation Tower of the “Wieliczka” Salt Mine Using Aspiration Gravimetric Method

Magdalena Kostrzon¹, Wioletta Rogula-Kozłowska², Artur Badyda³, Patrycja Rogula-Kopiec⁴

¹Uzdrowisko Kopalnia Soli „Wieliczka”, Wieliczka, Polska

²Szkoła Główna Służby Pożarniczej, Wydział Inżynierii Bezpieczeństwa Pożarowego, Warszawa, Polska

³Politechnika Warszawska, Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska, Warszawa, Polska

⁴Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze, Polska

STRESZCZENIE

Wstęp: Aerozoloterapia w strefie otaczającej tężnię solankową polega na wdychaniu solnego aerozolu powstającego na ogromnych konstrukcjach drewnianych z drewna i tarniny. W tężni solankowej Kopalni Soli „Wieliczka” do produkcji aerozolu solnego stosuje się mineralną wodę leczniczą (solankę) z ujęcia W-VII-16.

Cel: Celem badania była ocena składu chemicznego cząstek aerozolu atmosferycznego w strefie tężni solankowej w aspekcie bezpieczeństwa zdrowotnego.

Metody: Badanie przeprowadzono metodą aspiracji próbek aerozolu na filtry (aerozol całkowity oraz PM_{10}), a następnie dokonano pomiaru stężenia: Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^- , I^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} metodą chromatografii jonowej. Uzyskane wyniki porównano ze składem chemicznym solanki z ujęcia W-VII-16.

Wyniki: Stężenie całkowite aerozolu atmosferycznego w strefie tężni solankowej wyniosło średnio $993,6 \mu g/m^3$ (zakres: $547-1732 \mu g/m^3$) natomiast stężenie frakcji aerozolu atmosferycznego o wielkości cząstek nie przekraczającej 10 mikrometrów (PM_{10}) wyniosło średnio $38,2 \mu g/m^3$ (zakres $28-47 \mu g/m^3$). Udział procentowy poszczególnych oznaczonych jonów jest zbliżony w przypadku aerozolu całkowitego oraz solanki wielickiej, z ponad 80% udziałem jonów chlorkowosodowych w sumarycznej masie oznaczanych składników, natomiast różni się on od rozkładu stężeń w aerozolu PM_{10} , w którym wyraźniej zaznacza się obecność innych składników jonowych. Skład solanki stosowanej w aerozoloterapii determinuje udział poszczególnych składników mineralnych w aerozolu całkowitym w strefie okołotężniowej.

Słowa kluczowe: tężnia, solanka, aerozol, PM_{10} , Kopalnia Soli Wieliczka

SUMMARY

Introduction: Aerosol therapy in graduation towers consists of inhaling a brine mist formed on huge wooden structures of blackthorn wood. In the graduation tower of the “Wieliczka” Salt Mine, medical mineral water (brine) from the outflow W-VII-16 is used for the production of brine mist.

Aim: The aim of the study was assessment of the atmospheric aerosol chemical composition in the impact zone of the graduation tower in terms of health safety

Methods: The study was conducted by aspiration of aerosol samples on filters (total aerosol and PM_{10}), and then a measurement of concentration of the following ions: Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^- , I^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} was performed by ion chromatography. The obtained results were compared with the chemical composition of brine from the outflow W-VII-16.

Results: The concentration of total atmospheric aerosol in the graduation tower amounted to an average of $993.6 \mu g/m^3$ (range: $547-1732 \mu g/m^3$), while the concentrations of the atmospheric aerosol fraction with particulate matter diameter smaller than 10 micrometers (PM_{10}) amounted to an average of $38.2 \mu g/m^3$ (range $28-47 \mu g/m^3$). The percentage share of particular determined ions is similar in the case of

total aerosol and Wieliczka brine, with over 80% sodium chloride ions in the total mass of the determined components, but it differs from the concentration distribution in the PM_{10} aerosol, in which the presence of other ionic components is more clearly visible. The composition of the brine applied in aerosol therapy determines the proportion of mineral components in the total aerosol around the graduation tower.

Key words: graduation tower, brine, aerosol, PM_{10} , Wieliczka Salt Mine

Acta Balneol, TOM LX, Nr 4(154);2018:239-244

WSTĘP

Dynamiczna urbanizacja i industrializacja spowodowała, że w większości rozwijających się miast zanieczyszczenie powietrza jest poważnym problemem. Według raportu Europejskiej Agencji Środowiska Polska znajduje się na 2 miejscu w Europie pod względem najwyższego zanieczyszczenia powietrza cząstkami stałymi PM_{10} [1]. Najbardziej powszechnymi źródłami zanieczyszczeń powietrza atmosferycznego są: spalanie węgla, drewna oraz ropy i produktów ropopochodnych. Wysokie stężenia pyłu zawieszonego występują w pobliżu zakładów przemysłowych, w dużych miastach, w bezpośredniej bliskości dróg o dużym natężeniu ruchu, czy osiedli mieszkaniowych, w których powszechnie do celów grzewczych stosowane są paliwa stałe [1-4].

Ekspozycja na zanieczyszczenia powietrza powoduje całe spektrum negatywnych efektów zdrowotnych, od często występujących efektów relatywnie łagodnych (zmiany fizjologiczne) po skutki znacznie poważniejsze (choroby, w tym zaostrzenia istniejących chorób, ale także nowe zachorowania), a nawet przedwczesne zgony przypisywane wpływowi zanieczyszczeń [1, 5]. W jednym z ostatnich raportów Europejskiej Agencji Środowiska podano, iż narażenie na wysokie stężenia samych tylko cząstek stałych o średnicy nie większej niż $2,5 \mu m$ ($PM_{2,5}$) w Polsce było związane z przedwczesnym zgonem u ponad 46 000 osób [1].

Z rosnącą świadomością społeczną dotyczącą ochrony własnego zdrowia wiąże się obecny, intensywny rozwój metod leczniczych i profilaktycznych z zakresu balneologii i medycyny fizykalnej. Zainteresowanie możliwością praktycznego zastosowania surowców naturalnych, w tym wód leczniczych, w prewencji chorób układu oddechowego, stało się bodźcem do budowy tężni solankowych w wielu miastach w Polsce.

Tężnie solankowe (gradiernie) to konstrukcje o znacznych rozmiarach wykonane z drewna i gałęzek tarniny, pełniące funkcję inhalatorium na otwartej przestrzeni. Solanka, wykorzystywana do produkcji aerozolu, spływa z drewnianych rynien, znajdujących się na szczycie, do zbiornika usytuowanego u jej podstawy po ścianach konstrukcji, wypełnionych gałęziami tarniny. Wytwarzany jest na niej aerosol o zróżnicowanej wielkości cząstek (różnokropłisty), ze znacznym udziałem cząstek o dużej średnicy, docierający przede wszystkim do górnych dróg oddechowych [6, 7].

Pierwotną funkcją tężni było zwiększanie stężenia (za-tężanie) solanek w celu usprawnienia produkcji soli w warzelniach. Najstarsze, istniejące do dziś, tężnie solankowe

w Polsce powstały w XIX w. w Ciechocinku z inicjatywy Stanisława Staszica [6].

Wielicka tężnia solankowa została oddana do użytku 6 listopada 2014 r. Powierzchnia zabudowy wynosi $1843 m^2$. Ma nieregularny, owalny kształt, który tworzą wysokie na 9 m ściany z tarniny, otaczające obszerny dziedziniec. W północnej części znajduje się wieża widokowa o wysokości 22,5 m. Obwód tężni wynosi 150 m, powierzchnia zabudowy to $1843 m^2$ a powierzchnia ścian tężni wynosi $3 200 m^2$ [6].

Aerozol na tężni solankowej jest wytwarzany z solanki wielickiej, czyli wody z wypływu W-VII-16. Jest to mineralna woda lecznicza chlorkowo-sodowa o mineralizacji wynoszącej $68,9 g/dm^3$. Pochodzi ona z ujęcia/wypływu, znajdującego się na VII poziomie Kopalni Soli „Wieliczka” na głębokości 255 m pod ziemią. Posiada ona świadectwo potwierdzające jej właściwości lecznicze, wydane przez Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny, Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych w Poznaniu w 2013 r. Składnikiem umożliwiającym wykorzystanie jej w celach leczniczych, jest mineralizacja, przekraczająca wymagany próg farmakodynamiczny [8].

Celem przedmiotowej pracy była analiza składu chemicznego cząstek aerozolu atmosferycznego całkowitego oraz frakcji PM_{10} w strefie przebywania ludzi w tężni solankowej w aspekcie bezpieczeństwa zdrowotnego z uwzględnieniem kryteriów dla obszarów uzdrowiskowych.

MATERIAŁ I METODY

W dniach od 19 sierpnia do 2 września 2015 roku w kompleksie Uzdrawiska Kopalnia Soli „Wieliczka” zrealizowano badania, polegające na separacji z powietrza na filtry pomiarowe próbek aerozolu metodą aspiracyjną i oznaczeniu składu chemicznego pobranych próbek.

W punkcie pomiarowym znajdującym się na dziedzińcu wewnątrz tężni solankowej przez 5 kolejnych dni pobierano próbki aerozolu całkowitego (ang. *total suspended particles* – TSP), a następnie przez kolejne 5 dni próbki aerozolu atmosferycznego PM_{10} (*Particulate matter* – PM – cząsteczki ciekłe i stałe o średnicy aerodynamicznej zastępczej nie przekraczającej $10 \mu m$).

W każdej z pobranych próbek aerozolu dokonano pomiaru jego stężenia i analizy zawartości jonów: Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^- , I^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Sposób lokalizacji urządzenia pomiarowego w tężni solankowej pokazano na fot. 1.

Pomiary prowadzono zgodnie z normą PN EN 1234 pt: „Jakość powietrza. Oznaczanie frakcji PM_{10} pyłu zawieszonego. Metoda odniesienia i procedura badania terenowego do



Fot. 1. Usytuowanie urządzenia pomiarowego w tężni solankowej

wykazania równoważności stosowanej metody pomiarowej z metodą odniesienia, określając warunki pomiarów manualnych stężeń masowych aerozolu atmosferycznego [9]. Oznaczanie stężenia aerozolu przeprowadzono metodą filtracyjno-wagową, która polega na przepuszczaniu powietrza

przy znanym strumieniu objętości w określonym czasie, przez filtr pomiarowy (na którym osadzają się cząstki stałe i ciekłe aerozolu atmosferycznego). Dla wyznaczenia stężenia aerozolu PM_{10} zastosowano dodatkowo głowicę z impaktorem stanowiącym selektor wstępny (zatrzymujący aerozol gruboziarnisty, o średnicy aerodynamicznej cząstek większej lub równej $10\ \mu m$). Masę aerozolu zatrzymanego na filtrze wyznaczono jako różnicę masy filtru przed i po pobraniu próbki aerozolu. Stężenie aerozolu obliczono jako stosunek masy pyłu na filtrze pomiarowym do objętości przefiltrowanego powietrza.

Pobornik pyłu w strefie oddziaływania tężni umieszczony był na podeście w celu zapewnienia usytuowania głowicy pomiarowej na odpowiedniej wysokości (ok. 1,8 m nad poziomem terenu).

Resztę aerozolu zebranego na filtrze wyekstrahowano wodą i roztwór poddano oznaczeniu zawartości jonów Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Br^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , F^- , I^- , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} metodą chromatografii jonowej. Szczegóły analizy zawartości jonów w próbkach aerozolu z wykorzystaniem metody chromatograficznej omówiono m.in. w publikacji [10].

WYNIKI

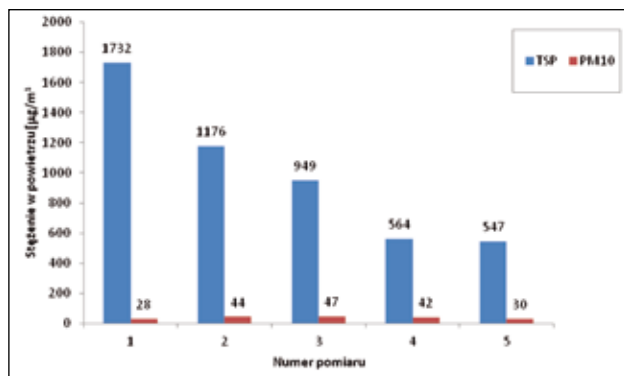
Warunki meteorologiczne panujące w trakcie prowadzenia pomiarów przedstawiono w tabeli 1.

Wewnątrz tężni solankowej stężenie aerozolu całkowitego wynosiło średnio w okresie pomiarowym $993,6\ \mu g/m^3$ (zakres: $547-1732\ \mu g/m^3$). Stężenie to jest wysokie w stosunku do wyników badań prowadzonych tą samą metodą w różnych rejonach Polski (poza tężnią) [1,10-13]. Stężenia aerozolu całkowitego mierzone wewnątrz tężni silnie spadały w kolejnych dobach okresu pomiarowego. Stężenia PM_{10} mierzone wewnątrz tężni solankowej wyniosły średnio $38,2\ \mu g/m^3$ (zakres $28-47\ \mu g/m^3$), a ich poziom w kolejnych dniach był bardziej wyrównany (ryc. 1). Udział średniego stężenia aerozolu PM_{10} do średniego stężenia aerozolu całkowitego wyniósł 3,8%. Wydaje się, że ma to związek z faktem, że aerozol solny generowany na tężni składa się w większości (masowo) z kropeł znacznie większych niż $10\ \mu m$.

Tabela 1. Warunki meteorologiczne w trakcie prowadzenia pomiarów w tężni solankowej Kopalni Soli „Wieliczka” w okresie 19.08 - 02.09.2015

Data odczytu	Frakcja aerozolu	Czas pomiaru	Ilość powietrza [m ³]	Temperatura początek pomiaru [°C]	Temperatura koniec pomiaru [°C]	Wilgotność względna początek pomiaru [%]	Wilgotność względna koniec pomiaru [%]
19.08.2015	TSP	3 h 45'	8,68	-	-	-	-
20.08.2015	TSP	7 h 00'	16,10	-	-	-	-
21.08.2015	TSP	6 h 59'	16,08	-	-	-	-
24.08.2015	TSP	7 h 10'	16,51	-	32,9	-	41,9
26.08.2015	TSP	7 h 14'	16,65	20,8	28,0	65,9	48,0
27.08.2015	PM10	7 h 09'	16,46	23,6	26,8	59,4	53,3
28.08.2015	PM10	7 h 21'	16,92	22,1	34,8	65,9	38,0
31.08.2015	PM10	6 h 59'	16,09	26,3	37,6	68,0	39,8
01.09.2015	PM10	6 h 33'	15,07	25,0	36,0	54,4	39,6
02.09.2015	PM10	7 h 16'	16,71	22,6	23,0	68,5	60,0

TSP – aerozol całkowity; PM10 aerozol o średnicy cząstek fazy rozproszony (stała i ciekła) mniejszej lub równej $10\ \mu m$



Rycina 1. Stężenia całkowitego aerozolu zawieszonego (TSP) i jego frakcji rozmiarowej PM₁₀ w strefie oddziaływania tężni solankowej Kopalni Soli „Wieliczka” w okresie od 19 sierpnia do 2 września 2015 roku

Udział poszczególnych nieorganicznych jonów wyekstrahowanych wodą z TSP i PM₁₀ pobranych w strefie oddziaływania tężni solankowej w masie wszystkich jonów przedstawiono na rycinach 2 i 3. Na rycinie 4 pokazano analogiczne wartości dla solanki, którą zasilana jest tężnia.

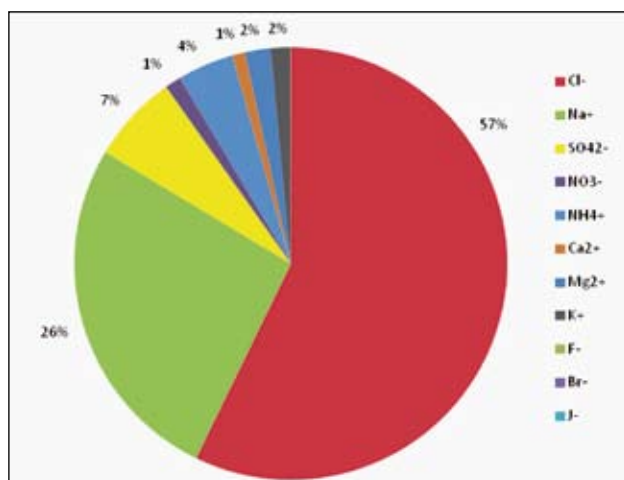
Skład aerozolu całkowitego TSP definiują jony chlorkowo-sodowe, które stanowią ponad 80% sumarycznej masy wszystkich ekstrahowalnych w wodzie jonów. Podobnie jak w składzie solanki, ilościowo dominują jony chlorkowe. Natomiast w składzie aerozolu PM₁₀ występuje przewaga jonów sodowych, które wraz z jonami chlorkowymi stanowią 60% sumarycznej masy oznaczanych składników.

W szczegółowym ujęciu można określić, że dla sumy wszystkich jonów oznaczanych w TSP i solance kolejność udziału poszczególnych jej składników kształtuje się kolejno:

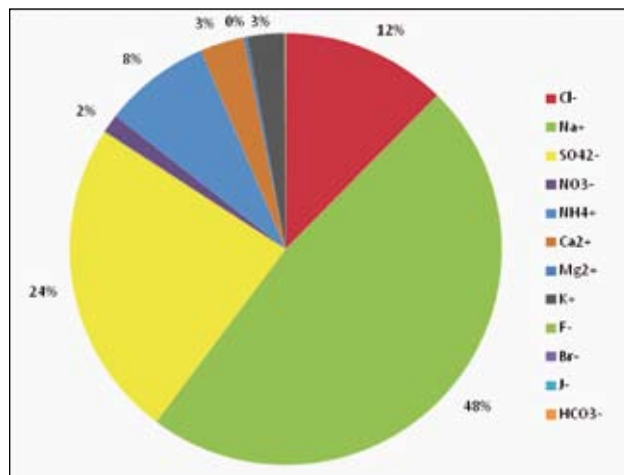
TSP: Cl⁻ > Na⁺ > SO₄²⁻ > NH₄⁺ > Mg²⁺ > K⁺ > NO₃⁻ > Ca²⁺ > F⁻ > Br⁻ > I⁻,

solanka: Cl⁻ > Na⁺ > SO₄²⁻ > HCO₃⁻ > Ca²⁺ > Mg²⁺ > K⁺ > Br⁻ > I⁻ > F⁻.

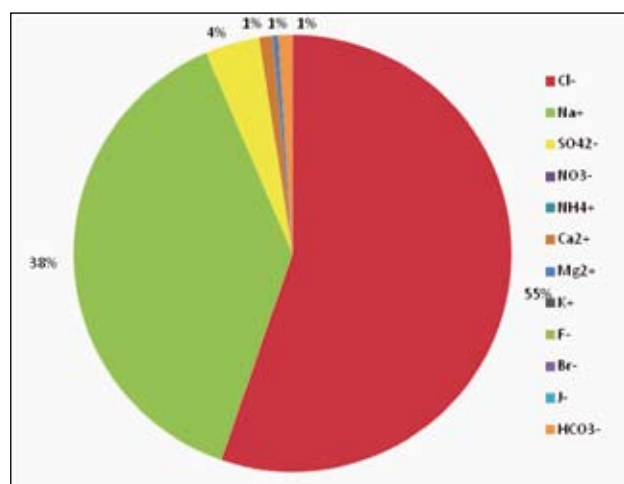
Tymczasem dla PM₁₀ kolejność ta jest następująca: Na⁺ > SO₄²⁻ > Cl⁻ > NH₄⁺ > Ca²⁺ > NO₃⁻ > K⁺ > Mg²⁺ > F⁻ > I⁻ > Br⁻.



Rycina 2. Udział masowy różnych składników w sumarycznej masie wszystkich ekstrahowalnych w wodzie jonów oznaczonych w TSP



Rycina 3. Udział masowy różnych składników w sumarycznej masie wszystkich ekstrahowalnych w wodzie jonów oznaczonych w aerozolu PM₁₀



Rycina 4. Udział masowy różnych składników w sumie wszystkich jonów oznaczonych w solance z wypływu W-VII-16

DYSKUSJA

Oznaczone stężenia aerozolu PM₁₀ można porównać ze stężeniami pyłu PM₁₀ w różnych innych rejonach Polski w okresie letnim. W powietrzu atmosferycznym w rejonie tzw. Zielonych Płuc Polski, w Puszczy Boreckiej na północy Polski, średnie roczne stężenia aerozolu są jedynie o kilkanaście procent niższe; podobne stężenia PM₁₀ notowane są latem i jesienią w Gdańsku w strefie przybrzeżnej morza [11]. Natomiast w miastach na południu kraju, np. w Krakowie notowane są stężenia znacznie wyższe. Przykładowo w roku 2014 średnioroczne stężenia mierzone w stacjach monitoringu jakości powietrza w Krakowie notowały wartości od 46 µg/m³ do 64 µg/m³, zaś stężenia średniodobowe utrzymywały się powyżej poziomu 50 µg/m³ przez okres od 100 do 188 dni w roku, w zależności od miejsca pomiaru (www.krakow.pios.gov.pl). Stężenia PM10 wewnątrz tężni utrzymują się na stosunkowo wyrównanym poziomie, podczas gdy stę-

zenia TSP malały w kolejnych pomiarach. Zaobserwowana silna gradacja stężenia aerozolu całkowitego wewnątrz tężni solankowej w kolejnych dniach pomiarowych jest prawdopodobnie efektem spadku prędkości wiatru w tym okresie lub zmiany kierunku wiatru. Widać zatem, że mogą one być uzależnione od siły przenoszenia kropel solanki znad powierzchni tężni w kierunku głowicy pomiarowej, co warto byłoby weryfikacji w toku dalszych pomiarów. Spodziewać się zatem można silniejszego związku składu chemicznego TSP ze składem chemicznym solanki, aniżeli w przypadku analogicznej zależności dla PM_{10} .

W drobnych cząstkach PM_{10} , nawet 50% masy stanowiąć mogą cząstki stałe – elementy gleby i innych substancji mineralnych oraz pył drogowy [12, 13]. W przypadku omawianych badań jony rozpuszczalne w wodzie stanowiły 36% całej masy PM_{10} . Inaczej było w przypadku TSP. Tu masę całkowitą aerozolu tylko w 8% stanowiła masa sumaryczna oznaczonych nieorganicznych jonów. Dla solanki było to 7%. Widać tu podobieństwo pomiędzy składem solanki i aerozolu atmosferycznego TSP. Warto jednak wspomnieć o ograniczeniach towarzyszących porównania składu solanki i aerozolu związanych z oszacowaniem masy nieoznaczonych składników solanki oraz różnicą w metodzie zastosowanych analiz chemicznych.

Zarówno dla TSP jak i solanki w składzie jonowym dominują jony chlorkowe i sodowe. W PM_{10} natomiast większe udziały notuje się dla SO_4^{2-} i NO_3^- , co jest wynikiem spodziewanym i zgodnym z doniesieniami literaturowymi odnośnie składu PM_{10} w różnych obszarach. Można zatem stwierdzić, że w strefie oddziaływania tężni solankowej, solanka emitowana do powietrza atmosferycznego w wyraźny sposób kształtuje skład chemiczny TSP podczas gdy skład chemiczny PM_{10} jest zmodyfikowany poprzez większy udział chlorków i sodu w PM_{10} w strefie oddziaływania tężni niż w innych rejonach badań [14-15].

Jak dotąd nie badano tego rodzaju cząstek w strefach okoleżeńskich w Polsce przy zastosowaniu metody aspiracyjno-wagowej, zatem bezpośrednie porównanie z wynikami badań aerozolu solanki, które były prowadzone w powietrzu w okolicach tężni solankowych w Ciechocinku, Inowrocławiu, Konstancinie i Gołdapii przy zastosowaniu innej metodologii badawczej nie jest możliwe [16, 17]. Możemy przypuszczać, że w przytoczonych badaniach aerozolu solanki większą masę stanowiły cząstki bardzo duże, większe od 100 mikrometrów; dokładnie duże cząstki wody solankowej. W tych badaniach skupiono się na frakcji wdychalnej aerozolu. Znaczne wahania odnotowanych w przytoczonej pracy stężeń aerozolu ($0,24-66,1 \text{ mg/m}^3$) wskazują na silną zależność tego czynnika od warunków meteorologicznych (wiatr, temperatura i wilgotność) oraz odległości od dodatkowych urządzeń rozpylających solankę, co jest zbieżne z wynikami uzyskanymi w publikowanych pracach [16, 17].

Warto jednak zaznaczyć, iż wyniki eksperymentu polegającego na jednoczesnym prowadzeniu pomiarów aerozolu w komorach solnych Uzdrowiska Kopalnia Soli „Wieliczka” metodą aspiracyjno-wagową oraz metodą „płuczkową” wykazały znaczną

rozbieżność wyników uzyskanych tymi dwiema metodami [18]. Ogranicza to zatem możliwość porównywania wyników uzyskanych w niniejszej pracy do wyników prowadzonych na tężniach solankowych we wcześniejszych badaniach.

PODSUMOWANIE

Wewnątrz tężni solankowej stężenia aerozolu atmosferycznego są bardzo wysokie (średnie stężenie aerozolu atmosferycznego TSP w okresie pomiarowym wyniosło $994 \mu\text{g/m}^3$). Na podkreślenie zasługuje fakt, że aerozol ten z definicji zawiera cząstki stałe i ciekłe o wielkościach od 1 nm do 100 mikrometrów, a zatem takie które w trakcie oddychania bez problemów docierają do układu oddechowego człowieka. Badania tego aerozolu prowadzone były po raz pierwszy.

40% masy PM_{10} stanowią chlorki, sól i siarczany, zaś sam sól i chlorki to nie mniej niż 20% masy PM_{10} . Należy podkreślić, że warunki aerosanitarne panujące w strefie oddziaływania tężni solankowej Kopalni Soli „Wieliczka” są korzystne dla zdrowia ze względu na skład, ale także stężenie aerozolu. Jest to jeden z ważnych czynników warunkujących bezpieczeństwo zdrowotne osób przebywających w tężni solankowej.

WNIOSKI

W celu prowadzenia działalności leczniczej o profilu ukierunkowanym na leczenie schorzeń układu oddechowego w warunkach panujących w strefie tężni solankowej należy kontrolować te obiekty w zakresie czystości powietrza. W uzdrowiskach obiekty te znajdują się na obszarach ochrony, spełniających określone wymagania dotyczące czystości powietrza, oddalonych od ruchu miejskiego.

Piśmiennictwo

1. Air quality in Europe – 2017 report; European Environment Agency; pobrane z: www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2017; 10.09.2018.
2. Widziewicz K, Rogula-Kozłowska W, Majewski G. Lung cancer risk associated with exposure to benzo (a) pyrene in polish agglomerations, cities, and other areas. *Int J Environ Res.* 2017; 11(5-6):685-693.
3. Rogula-Kopiec P, Rogula-Kozłowska W, Kozielska B, Sówka I. PAH Concentrations Inside a Wood Processing Plant and the Indoor Effects of Outdoor Industrial Emissions *Pol J Environ Stud.* 2015;24(4):1867-1873.
4. Jerzy Badyda AJ, Dąbrowiecki P, Czechowski PO, Majewski G. Risk of bronchi obstruction among non-smokers—Review of environmental factors affecting bronchoconstriction. *Respiratory Physiology & Neurobiology.* 2015;209:39-46.
5. Jędrak J, Konduracka E, Badyda AJ, Dąbrowiecki P. Wpływ zanieczyszczeń powietrza na zdrowie. *Krakowski Alarm Smogowy.* Warszawa 2017.
6. D'Obyrn K, Rajchel L. Balneologiczne walory Kopalni Soli „Wieliczka”. *Acta Balneologica.* 2014;4(138):220-223.
7. Kubiak S. Podstawy Aerozoterapii. Red. Ponikowska I. Rozdz. w: *Wielka Księga Balneologii i Medycyny Fizykalnej.* Wyd. Aluna. Konstancin-Jeziorna 2017: 295-312.
8. Paraszczuk K, Brudnik K, Kostrzon M. Wydobycie i wykorzystanie wody leczniczej w Kopalni Soli „Wieliczka” S.A.. *Bezpieczeństwo Pracy i ochrona Środowiska w Górnictwie.* 2017;6(274):22-26.
9. PN-EN 12341:2006a. Air quality – Determination of the PM_{10} fraction of suspended particulate matter – Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods.

10. Rogula-Kozłowska W. Size-segregated urban particulate matter: mass closure, chemical composition, and primary and secondary matter content. *Air Quality, Atmosphere & Health*. 2015;9 (5):533-550.
11. Rogula-Kozłowska W, Klejnowski K, Rogula-Kopiec P et al. Spatial and seasonal variability of the mass concentration and chemical composition of PM_{2.5} in Poland. *Air Qual Atmos Health*. 2014;7:41-58.
12. Rogula-Kozłowska W. Chemical composition and mass closure of ambient particulate matter at a crossroads and A highway in Katowice, Poland. *Environment Protection Engineering* 2015; 41: 15-29.
13. Rogula-Kozłowska W. Traffic-Generated Changes in the Chemical Characteristics of Size-Segregated Urban Aerosols. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2014;93:493-502.
14. Holland HD. The chemistry of the atmosphere and oceans. Wiley-Intersciences, New York, 1978.
15. Seinfeld JH, Pandis SN. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. John Wiley & Sons, Inc., New York 2006.
16. Czajka K, Sziwa D, Drobnik M, Latour T. Porównanie właściwości mikroklimatu i aerozoli w wyrobiskach kopalnianych i naziemnych grotach solnych. *Balenologia Polska*. 2006;3:176-181.
17. Latour T, Drobnik M, Sziwa D. Strefa okołoteżniowa jako inhalatorium na otwartej przestrzeni. *Acta Balneologica*. 2017;3(149):238-239.
18. Kostrzon M, Latour T, Badyda AJ, Rogula-Kozłowska W, Leśny M. Badania składu chemicznego aerozolu w Uzdrożisku Kopalnia Soli „Wieliczka” metodą „płuczkową” *Przegląd Solny*. 2017;13:107-114.

Wkład autorów:

Według kolejności

Konflikt interesów:

Autorzy nie zgłaszają konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 10.10.2018

Zaakceptowano: 05.11.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Magdalena Kostrzon

Uzdrowisko Kopalnia Soli „Wieliczka”

Park Kingi 1, budynek I, 32-020 Wieliczka, Polska

e-mail: magdalena.kostrzon@kopalnia.pl

Komunikat

**First Announcement of the 44rd World Congress
of the International Society of Medical Hydrology (ISMH)
“From basic research to clinical challenges”**

On behalf of the International Society of Medical Hydrology (ISMH) and Polish Association of Balneology and Physical Medicine we would like to invite you all to join us in Wieliczka (Poland) and participate in our congress.

This important scientific event will be organized by the Polish Association of Balneology and Physical Medicine with coordination with Board of ISMH

The meeting will take place from 13 to 16 June 2019 at the “Hotel Lenart” and Salt Mine and Thermal Center Wieliczka”

The Wieliczka mine is often referred to as “the Underground Salt Cathedral of Poland”. In 1978 it was placed on the original UNESCO list of the World Heritage Sites. It is also an underground health resort recognized by the Polish minister of health. Wieliczka is located 15 km from Cracow - the former capital of Poland, one of the most popular tourist destinations, not only in Poland but also in Europe.

Main topics of Congress are:

- Modern balneological treatment of patient with chronic diseases
- Advancements in balneology, physical therapy, balneochemistry, climatology and thermal geology.
- Basic research in balneology field
- We also anticipate special session about management in thermal institutions.

The local authorities are doing their best to the support the participants, namely assuring all the transfers from the Balice Airport and all the hotels. All relevant information regarding travel, registration, accommodation, scientific and social programs can be found soon on the Congress website.

We look forward to meeting you in Wieliczka!

Yours sincerely,

Pedro Cantista
ISMH President

Jacek Chojnowski
Congress Chairman

Bakterie uczestniczące w przemianach związków siarki w wodach leczniczych rejonu Buska-Zdroju

Bacteria Involved in the Transformation of Sulfur Compounds in the Therapeutic Waters of the Busko-Zdrój Region

Arkadiusz Krawiec¹, Edyta Deja-Sikora^{2,3}, Agnieszka Kalwasińska²

¹Katedra Geologii i Hydrogeologii, Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń, Polska

²Zakład Mikrobiologii Środowiskowej i Biotechnologii, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń, Polska

³Interdyscyplinarne Centrum Nowoczesnych Technologii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń, Polska

STRESZCZENIE

Wstęp: W przedstawionej pracy oznaczono przynależność rodzajową mikroorganizmów występujących w wybranych wodach leczniczych z rejonu Buska i Solca-Zdroju. Próbkę wody pobrano z ujęć wód leczniczych eksploatujących różne poziomy wodonośne.

Cel: Celem badań była ocena bioróżnorodności bakterii w wodach siarczkowych za pomocą technik molekularnych opartych na izolacji całkowitego środowiskowego DNA oraz sekwencjonowaniu bakteryjnych genów 16S rRNA. Szczególną uwagę poświęcono identyfikacji grup bakterii zaangażowanych w przemiany związków siarki ponieważ mogą one wywierać istotny wpływ na właściwości fizykochemiczne tych wód.

Wyniki: Uzyskane wyniki wskazują, że badane wody siarczkowe są powszechnie zasiedlone przez bakterie związane z obiegiem siarki. Stosunek bakterii redukujących siarkę (SRB) do bakterii utleniających siarkę (SOB) różnił się pomiędzy próbkami z poszczególnych ujęć. W próbkach z najgłębiej zalegających warstw wodonośnych może mieć miejsce intensywna produkcja S^0 i H_2S z powodu większościowej reprezentacji SRB (> 79% całości zbiorowiska bakteryjnego) i małej proporcji SOB (9%). W próbce wody z najpłytszego ujęcia można oczekiwać wydajnego wytwarzania SO_4^{2-} , ponieważ SOB zdominowały SRB (73% vs. 7%). W badanych wodach nie wykryto bakterii patogennych.

Wnioski: Przeprowadzone badania umożliwiły wnioskowanie na temat roli mikroorganizmów w kształtowaniu chemizmu wód siarczkowych, co może być kluczowe dla zachowania ich leczniczego potencjału. Wody siarczkowe Buska i Solca-Zdroju są mikrobiologicznie bezpieczne, a ich lecznicze zastosowanie nie wiąże się z ryzykiem zdrowotnym.

Słowa kluczowe: wody siarczkowe, bakterie, wody lecznicze, rejon Buska-Zdroju

SUMMARY

Introduction: In this study, we determined the genus-level composition of microbial communities present in the therapeutic waters from the region of Busko and Solec-Zdrój. Water samples were taken from five intakes exploiting different aquifers.

Aim: The aim of this study was to determine the biodiversity of bacteria in sulphidic waters using molecular methods based on isolation of environmental DNA and sequencing of 16S rRNA genes. We were interested in the identification of bacterial groups involved in the transformations of sulfur compounds as they can significantly impact the chemical properties of these waters.

Results: The results indicate that the investigated sulphidic waters are commonly inhabited by bacteria associated with the sulfur cycle. The ratio of sulfur-reducing bacteria (SRB) to sulfur-oxidizing bacteria (SOB) differed between the samples from individual wells. In samples taken from the deepest aquifers, intensive production of S^0 and H_2S can take place due to the large representation of SRB (> 79% of the total bacterial community) and the low SOB ratio (9%). In the water sample from the shallowest borehole, one can expect an efficient production of SO_4^{2-} because SOB dominated over SRB (73% vs. 7%). No pathogenic bacteria were detected in the analyzed water samples.

Conclusions: Our study enabled understanding the relation between microbiome composition and chemistry of sulphidic underground waters, which is crucial for preservation of water curative properties. Sulphidic waters of Busko-Zdrój and Solec-Zdrój are microbiologically safe, and their therapeutic usage does not involve health risk.

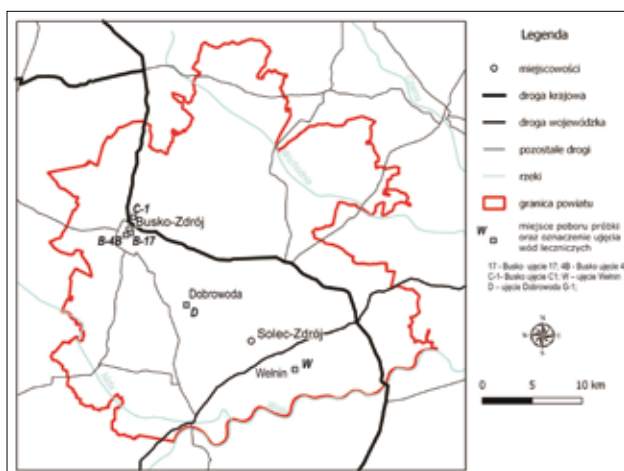
Key words: sulphurous water, bacteria, therapeutic water, Busko-Zdrój area

WPROWADZENIE

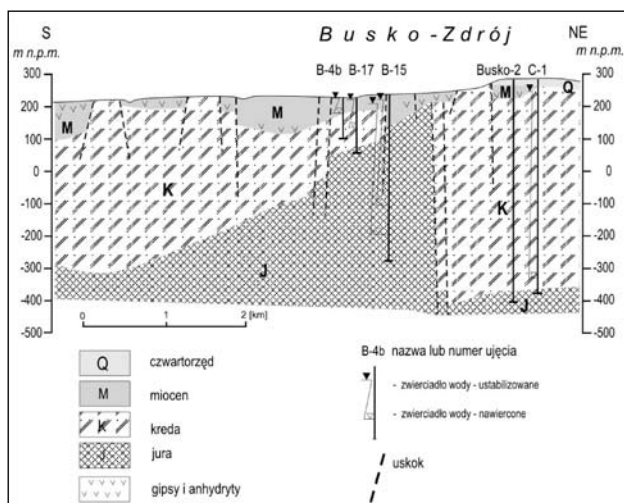
Próbki wód leczniczych do analiz mikrobiologicznych i chemicznych pobrano z terenu Niecki Nidziańskiej. Na obszarze tym, w środkowej części zapadliska przedkarpackiego znajdują się uzdrowiska Busko-Zdrój i Solec-Zdrój, działające w oparciu o słone wody siarczkowe i solanki. Wody siarczkowe są ujmowane z utworów kredy górnej. Występują one najczęściej pod gipsami i iłami miocenu. Celem badań było oznaczenie bioróżnorodności bakterii uczestniczących w przemianach związków siarki w wodach leczniczych z rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju (ryc. 1).

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

Wody siarczkowe rejonu Buska-Zdroju to wody mineralne, chlorkowo-sodowe (lokalnie jodkowe), o mineralizacji 12-14 g/dm³, zawierające składniki swoiste. Znajduje się w nich siarkowodor w ilości 20-60 mg/dm³ [1-4]. Wyższą mineralizacją (ponad 30 g/dm³) i zawartością siarkowodoru (ponad 700 mg/dm³), charakteryzują się wody siarczkowe z warstw jury ze złoża Wełnin (tab. 1).



Rycina 1. Lokalizacja punktów opróbowania w rejonie Buska-Zdroju i Solca-Zdroju



Rycina 2. Schematyczny przekrój hydrogeologiczny Buska-Zdroju (wg [5] z uzupełnieniami)

Skałami zbiornikowymi wód siarczkowych badanego obszaru są osady cenomanu. Formowanie się osadów cenomańskich zachodziło pierwotnie w jednym zbiorniku (prawdopodobnie w zatoce morskiej). Ruchy tektoniczne, których największe nasilenie miało miejsce w fazie laramijskiej orogenezy alpejskiej, doprowadziły do powstania szeregu struktur geologicznych (ryc. 2).

Złoże leczniczych wód siarczkowych Busko-Zdrój ograniczone jest od strony północnej uskokiem radzanowskim (z warstw cenomanu pobierana jest woda otworem B-17). Nad warstwą wodonośną w osadach cenomanu występuje (tzw. złożo wtórne) w utworach turonu, santonu, które w znaczący sposób zasilane jest wodami z warstw cenomanu [6]. Prawdopodobnym jest tu także zasilanie lateralne od wychodni tych warstw. Obecnie złożo leczniczych wód siarczkowych eksploatowane jest kilkoma otworami, w tym także przez ujęcie B-4b. Mineralizacja wody z poziomu turon-santon (tab. 1) jest niemal identyczna jak wód z osadów cenomanu (np. B-17). Jednakże zawartość H₂S w wodach z utworów turońsko-santonskich jest niższa (otwory B-4b, B-8b) niż w złożu pierwotnym (B-17).

Otwór Busko C-1, wykonany został w 2009 r. w NE części miasta Busko-Zdrój. Ujęcie to pobiera wodę z głębokości 622,2-649,6 m, czyli znacznie głębiej niż eksploatuje się wody lecznicze w Uzdrowisku Busko-Zdrój (np. otwory B-4b czy B-17). Otworem C-1 ujęto warstwę wodonośną w piaszczysto-piaskowcowych osadach cenomanu, w których występuje woda siarczkowa o temperaturze około 22°C i o składzie chemicznym zbliżonym do wód eksploatowanych ze złóż Busko-Zdrój.

Poza obszarem Buska wody lecznicze siarczkowe występują i są eksploatowane w złożach Solec, Wełnin i Dobrowoda. W rejonie Solca i Wełnina pobiera się je z warstw kredy i jury, a w Dobrowodzie otwór eksploatacyjny znajduje się w zagłębieniu (rowie?) tektonicznym lub erozyjno-tektonicznym, wypełnionym utworami miocenu na podłożu kredowo-jurajskim [7].

Zagadnieniem nie do końca rozwiązany jest problem pochodzenia mineralizacji wód siarczkowych oraz genezy tych wód. Zdania różnych badaczy są podzielone. Chowaniec i in. [7] twierdzą: „wody siarczkowe rejonu Buska-Zdroju, w tym woda z Dobrowody, pochodzą z opadów z czasu ostatniego interglacjału”. Lisik [3] uważa natomiast, że dominujący jest w nich udział wód morskich. Oszczypko i Oszczypko-Clowes [8] oraz Prażak [9] twierdzą, że omawiane wody są prawdopodobnie pochodzenia morskiego. Zuber i in. [10] z kolei dowodzą: „Siarczany pochodzą głównie z ługowania gipsów, które zostały prawie całkowicie zdenudowane na kierunku napływu wód mineralnych. Zasolenie pochodzi z ługowania osadów soli kamiennej, które także musiały istnieć w przeszłości na kierunku napływu wód” i dalej: „Wody chlorkowo-siarczkowe Buska-Zdroju i Lasu Winiarskiego pochodzą z zasilania opadami w okresie ostatniego interglacjału. Głównym kolektorem tych wód są piaski i piaskowce cenomanu”.

Inaczej pochodzenie tych wód opisują Lisik i Szczepański [6]: „Wody te zostały zamknięte (uwięzione) w piaskach i piaskow-

Tabela 1. Skład chemiczny badanych wód (według [25])

Parameter	B-4b	B-17	C-1	Dobrowoda-D	Wetmin-W
Głęb. ujęcia [m]	60	148	663	300	170
Ujęta warstwa Stratygrafia:	Kreda (Turon-Senon)	Kreda (Cenoman)	Kreda (Cenoman)	Neogen-Kreda-Jura	Górna Jura
Litologia:	margle, piaskowce	margle, piaskowce	margle, piaskowce	piaskowce	wapienie, margle
pH	7,0	7,0	7,8	6,9	6,6
Eh [mV]	-349	-360	-375	-358	-209
PEW [mS/cm]	21,7	22,0	17,3	22,4	48,7
Temperatura [°C]	12,4	12,7	22,8	16,3	13,5
Kationy [mg/dm ³]	4691,1	4643,5	4654,3	4830,5	11478,3
Na ⁺	3949,6	3875	4166,7	3897,3	9303,3
K ⁺	100,8	99,9	80,7	105,1	189,1
Ca ²⁺	376,4	395,4	232,5	483,9	1035
Mg ²⁺	226	230,9	155,6	291,6	873,2
NH ₄ ⁺	16,7	23,5	18,8	35,9	39,6
Fe ²⁺	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,3
Aniony [mg/dm ³]	8531,2	8377,6	8056,5	9069,4	20975,4
Cl ⁻	6156	5938	5743	6205	17643
SO ₄ ²⁻	1918	1962	1893	2394	2303
HCO ₃ ⁻	431,4	452,3	408,6	456,2	944,3
NO ₃ ⁻	0,57	0,62	0,55	0,63	63,23
PO ₄ ³⁻	^a pgo	pgo	pgo	pgo	pgo
Br ⁻	22,2	21,7	9,3	10,2	68,2
I ⁻	1,6	1,7	1,8	2	16,1
F ⁻	0,93	1,05	1,04	0,91	0,34
Mineralizacja [%]	1,33	1,30	1,28	1,39	3,25
HS ⁻ /H ₂ S [mg/dm ³]	20,6	40,7	23,5	59,3	960
TP ^b [mg/dm ³]	pgo	pgo	pgo	pgo	pgo
TOC ^c [mg/dm ³]	12,4	4,57	29,4	1,06	54,9
N _{org} [mg/dm ³]	0,77	5,28	0,18	3,82	29,28
TN ^d [mg/dm ³]	18,04	29,4	19,5	40,4	132,1
TNC ^e [cells/cm ³]	6,5 x 10 ⁵	5,0 x 10 ⁵	2,3 x 10 ⁵	2,6 x 10 ⁵	3,4 x 10 ⁵

^a pgo – poniżej granicy oznaczeń (1,8 µg/dm³ dla PO₄³⁻; 10 µg/dm³ dla TP); ^b fosfor całkowity; ^c całkowity węgiel organiczny; ^d azot całkowity; ^e ogólna liczba bakterii (total number of cells)

cach, a ich mineralizacja przemawia za tezą o ich morskim, syngenetycznym pochodzeniu. Rozwój późniejszych procesów geologicznych, w tym i przemian składu chemicznego wód przy udziale bakterii, prowadził do pojawienia się siarkowodoru w skałach zbiornikowych i wodzie oraz do silnych przeobrażeń strukturalnych, szczególnie w wyniku ruchów tektonicznych [6, 11]. Zebrane i przeanalizowane z rejonu Buska i obszarów przyległych materiały wskazują, że wody siarczkowe w osadach cenomanu zostały uformowane przed fazą laramijską orogenezy alpejskiej. Stąd też wywodzi się teza, że uformowane zostały jako wody syngenetyczne w warstwach klastycznych osadów cenomańskich. Możliwe były lokalne modyfikacje składu chemicznego i mineralizacji tych wód w różnych blokach tektonicznych, powodowane później rozwijającymi się procesami geologicznymi, chemicznymi i biologicznymi [6].

Poglądy na temat genezy i składu mineralnego siarczkowych wód kredowych i solanek są zróżnicowane i niekiedy

niespójne. W większości z nich autorzy dopuszczają jednak znaczący udział wód morskich, sedimentacyjnych. Ciekawe zatem wydaje się być zagadnienie dotyczące udziału i znaczenia mikroorganizmów uczestniczących w przemianach związków siarki w poszczególnych ujęciach wód leczniczych tego rejonu. Mikroorganizmy znajdujące się w wodach głębiowych z całą pewnością zaangażowane są w przemiany związków chemicznych tam występujących. Skutkiem tego mają one realny wpływ na kierunek i tempo tych przemian oraz na ostateczną kompozycję składu chemicznego wód [12-15]. Na przykład wysokie stężenia siarkowodoru w niektórych z tych ujęć są skutkiem procesów redukcyjnych prowadzonych przez bakterie w warunkach beztlenowych [16-18].

Skład zbiorowisk mikroorganizmów badano w przeszłości głównie klasycznymi metodami mikrobiologicznymi, takimi jak analizy mikroskopowe oraz hodowla czystych kultur drobnoustrojów w warunkach laboratoryjnych. Obecnie

wiadomo, że metody te umożliwiają zaobserwowanie jedynie niewielkiej puli mikroorganizmów (od 1 do maksymalnie 3%). W związku z tym nowoczesne badania mikrobiomu środowiskowego oparte są na analizach molekularnych. Charakteryzują się one dużo wyższą rozdzielczością, dają bowiem dostęp do wszystkich drobnoustrojów, również tych niehodowlanych [19].

Wiedza na temat mikroorganizmów występujących w naturalnych i leczniczych wodach bogatych w siarkę jest dość uboga, co bezpośrednio wynika z nielicznych badań przeprowadzonych do tej pory [10-11, 20-24]. W wodach powierzchniowych karpaccich źródeł siarczkowych stwierdzono bujnie rozwinięte życie mikrobiologiczne i obfitą reprezentację bakterii utleniających siarkę (SOB), które tworzyły konsorcja składające się z rodzajów *Chlorobium*, *Chromatium* i *Thiothrix* lub *Beggiatoa* i *Thiothrix* [17]. Znacznie mniej jest informacji na temat mikroorganizmów zasiedlających siarczkowe wody lecznicze ujmowane ze zbiorników głębinowych. Wykazano już, że tego typu unikatowe środowisko, często charakteryzuje się ograniczonym dostępem tlenu lub jest beztlenowe, co zapewnia warunki sprzyjające rozwojowi bakterii redukujących siarczany (SRB) [22].

Celem niniejszej pracy było dokonanie (i) oceny bioróżnorodności bakterii występujących w leczniczych wodach siarczkowych, (ii) ustalenie ich relacji ilościowych w środowisku oraz (iii) zidentyfikowanie grup mikroorganizmów zaangażowanych w transformację związków siarki. Założono, że wyniki uzyskane w ramach przeprowadzonych badań pozwolą stwierdzić, które grupy mikroorganizmów uczestniczą w kształtowaniu chemizmu wód siarczkowych, co z całą pewnością jest istotne dla zachowania ich leczniczego potencjału.

MATERIAŁY I METODY

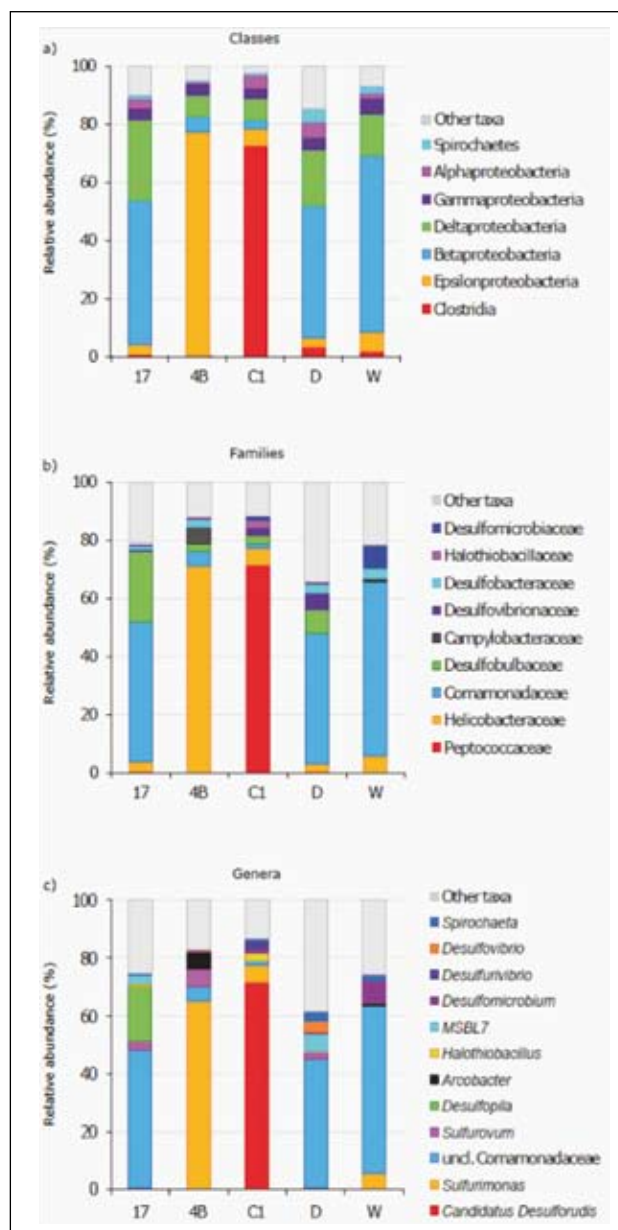
Próbki wód siarczkowych pobrano w sierpniu 2014 r. z pięciu ujęć wód leczniczych w rejonie Buska-Zdrój i Solca-Zdrój z odwiertów: Busko 4b, Busko 17, Busko C1, Dobrowoda G-1 oraz Welnin (ryc. 1). Próbkę wody o objętości 5 litrów zostały umieszczone w sterylnych szklanych butelkach. Przed pobraniem próbki stagnująca woda została wypompowana, a wylot zaworu sterylizowany był płomieniem palnika. Butelki zostały całkowicie wypełnione wodą, unikając pęcherzyków powietrza, a następnie szczelnie zamknięto je i przetransportowano bezpośrednio do laboratorium. Próbkę wody przechowywano w temperaturze 8°C do czasu analizy, która rozpoczęła się w ciągu 24 godzin od czasu pobrania próbek.

OGÓLNA LICZBA BAKTERII

Ogólną liczbę bakterii oraz liczebność komórek oznaczano metodą bezpośredniego liczenia komórek na filtrach membranowych [25]. W tym celu określoną objętość wody filtrowano przez filtr poliwęglanowy o średnicy porów 0,22 µm. Wybarwione komórki zliczano pod mikroskopem epi-fluorescencyjnym. Liczbę komórek na filtrze przeliczano na liczebność komórek w danej próbce.

SEKWENCJONOWANIE I ANALIZA BAKTERYJNYCH GENÓW 16S rRNA

Ekstrakcja całkowitego środowiskowego DNA, jego amplifikacja, przygotowanie bibliotek 16S rRNA, sekwencjonowanie



Rycina 3. Struktura zbiorowiska bakteriynego na poziomie klasy, rodziny i rodzaju. Oznaczenia próbek: 17 - Busko ujęcie 17; 4B - Busko ujęcie 4b; C1 - Busko ujęcie C1; D - ujęcie Dobrowoda G-1; W - ujęcie Welnin (według [25], z modyfikacjami)

oraz analizy bioinformatyczne wykonane zostały według metodyki opisanej w pracy Deja-Sikora i in. [25].

WYNIKI

OGÓLNA LICZBA BAKTERII

Ogólna liczba bakterii w analizowanych próbkach wód siarczkowych była podobna i mieściła się w zakresie od $2,3$ do $6,5 \times 10^5$ komórek/cm³ (tab. 1). Różnorodność morfologiczna mikroorganizmów była bardzo niska. Dominowały krótkie i długie laseczki.

SKŁAD ZBIOROWISK BAKTERYJNYCH W BADANYCH WODACH

Przeprowadzona analiza bioróżnorodności bakterii (według [25]) wykazała, że w wodach siarczkowych Buska i Solca-Zdroju,

pobranych z ujęć 17, 4b, Dobrowoda i Wełnin, dominowały bakterie gram-ujemne, głównie z typu *Proteobacteria*. Stanowiły one od 77% do blisko 95% składu całego zespołu bakteryjnego (tab. 2). Wymienione ujęcia różniły się między sobą pod kątem udziału procentowego poszczególnych klas *Proteobacteria*. W ujęciu 4b znaczącą reprezentację stanowiły bakterie z klasy *Epsilonproteobacteria* (ok. 77%) i rodzajów *Sulfurimonas* (ok. 65%) i *Sulfurovum* (ok. 6%). Udział procentowy pozostałych klas *Proteobacteria* w wodzie z ujęcia 4b był niewielki. Ujęcia 17, Dobrowoda i Wełnin były do siebie bardziej zbliżone pod względem składu zespołu bakteryjnego. Dominowały tu odpowiednio klasy *Betaproteobacteria* (ok. 45-60%) oraz *Deltaproteobacteria* (ok. 14-27%). W obrębie *Betaproteobacteria* odnotowano głównie występowanie niesklasyfikowanego rodzaju w obrębie rodziny *Comamonadaceae* (ok. 44-57%). Natomiast w klasie *Deltaproteobacteria* zaobserwowano znaczne zróżnicowanie. W ujęciu 17 dominowały bakterie z rodzajów *Desulfopila* (ok. 19%) oraz *MSBL7* (ok. 2,7%). W ujęciu Dobrowoda występowały głównie bakterie z rodzaju *MSBL7* (ok. 6%) i *Desulfovibrio* (ok. 3,5%). Natomiast w ujęciu Wełnin stwierdzono przewagę bakterii z rodzaju *Desulfomicrobium* (ok. 7,4%).

Woda pochodząca z ujęcia C-1 różniła się znacząco od pozostałych analizowanych wód siarczkowych. W składzie zespołu bakteryjnego dominowały tu bakterie gram-dodatnie z typu *Fimicutes*, klasy *Clostridia* i rodzaju „*Candidatus Desulforudis*”, których udział stanowił ponad 71%. W wodzie z ujęcia C-1 *Proteobakterie* stanowiły niecałe 25% zespołu. Wśród *Proteobakterii* najbardziej liczne były rodzaje: *Sulfurimonas* (ok. 5,7%), *Halothiobacillus* (ok. 2,7%) oraz *Desulfurivibrio* (ok. 2,6%).

W badanych wodach siarczkowych nie wykryto typowych bakterii żelazowych oraz manganowych z rodzajów: *Sphaerotilus*, *Gallionella*, *Leptothrix*, *Pedomicrobium*, *Metallogenium*, *Hyphomicrobium*, *Crenothrix*, *Clonothrix*, *Cladothrix* oraz *Geobacter*.

Z punktu widzenia balneologicznego zastosowania wód siarczkowych ważny jest fakt, że nie stwierdzono w nich obecności bakterii z rodzajów, których przedstawiciele są patogenami człowieka lub stanowią zagrożenie dla zdrowia ludzkiego (np. *Escherichia*, *Shigella*, *Helicobacter*, *Salmonella*, czy *Legionella*).

GRUPY BAKTERII POTENCJALNIE UCZESTNICZĄCE W OBIEGU SIARKI

W wodach siarczkowych stwierdzono obecność bakterii z rodzajów, których przedstawiciele mogą potencjalnie uczestniczyć w biogeochemicznym krążeniu siarki (tzn. przekształcaniu związków siarki o różnym stopniu utlenienia tego pierwiastka) (według [25]).

Bakterie utleniające zredukowane związki siarki (SOB) wykryto we wszystkich analizowanych próbach. Najwyższy udział procentowy SOB (dochodzący do 72%) zaobserwowano w ujęciu 4b. W pozostałych próbkach SOB były mniej liczne i stanowiły nie więcej niż 9% zbiorowiska. SOB należały do rodzajów: *Sulfurimonas*, *Sulfurovum*, *Halothiobacillus* oraz potencjalnie *Arcobacter* (tab. 2).

W wodach siarczkowych stwierdzono powszechne występowanie bakterii redukujących siarczany (SRB). Ta grupa mikroorganizmów była szczególnie liczna w wodzie z ujęcia Busko C1, gdzie stanowiła prawie 80% zbiorowiska. W innych próbkach SRB występowały rzadziej, a ich udział dochodził maksymalnie do 27%. Wykryte SRB należały w większości do rodzajów: „*Candidatus Desulforudis*” (dominował w ujęciu Busko C1), *Desulfopila* (dominował w ujęciu B-17), *MSBL7* (dominował w Dobrowodzie), *Desulfomicrobium* (dominował w Wełninie), *Desulfovibrio* i *Desulfurivibrio* (tab. 2). Rodzaje takie jak: *SEEP-SRB1*, *SEEP-SRB2*, *Desulfocapsa*, *Desulfococcus*, *Desulfobulbus*, *Desulfuromusa*, *Desulfarculus*, *Desulfofustis* czy *Desulfocurvus* reprezentowane były przez nieliczne bakterie, stanowiące nie więcej niż 1% zbiorowiska.

Tabela 2. Skład zbiorowisk bakteryjnych w badanych próbkach wód leczniczych (wybrane dane, za [25])

Poziom taksonomiczny	Takson	Udział procentowy taksonu w wodzie z ujęcia (%)				
		B-17	B-4b	Busko C1	Dobrowoda	Wełnin
Typ	<i>Proteobacteria</i>	88,4	94,4	24,4	77,4	88,8
Klasa	<i>Epsilonproteobacteria</i>	3,4	76,9	5,9	2,9	6,4
Rodzaj	<i>Sulfurimonas</i>	0,4	64,9	5,7	0,4	5,5
Rodzaj	<i>Sulfurovum</i>	2,9	6,2	0	2,4	0,2
Klasa	<i>Betaproteobacteria</i>	49,5	5,6	2,9	45,5	61
Rodzaj	niesklasyfikowane <i>Comamonadaceae</i>	47,3	5,0	1,7	44,4	57,8
Klasa	<i>Deltaproteobacteria</i>	27,7	7,2	7,4	19,5	14,2
Rodzaj	<i>Desulfopila</i>	19,4	0	0	0	0
Rodzaj	<i>MSBL7</i>	2,7	0,1	0	6	0
Rodzaj	<i>Desulfurivibrio</i>	0	0	2,6	0,4	0
Rodzaj	<i>Arcobacter</i>	0	5,5	0	0	0,8
Rodzaj	<i>Desulfomicrobium</i>	0,2	0	1,4	0,3	7,4
Rodzaj	<i>Desulfovibrio</i>	0,0	0	0	3,6	0
Klasa	<i>Gammaproteobacteria</i>	3,9	4,1	3,3	3,9	5,4
Rodzaj	<i>Halothiobacillus</i>	0,6	0,6	2,7	0,4	0,1
Typ	<i>Firmicutes</i>	1,6	0,4	73,6	3,9	2,4
Klasa	<i>Clostridia</i>	0,7	0	72,6	3,3	1,8
Rodzaj	<i>Candidatus Desulforudis</i>	0,3	0	71,4	0,1	0

DYSKUSJA I WNIOSKI

Zastosowane w pracy molekularne metody badania zbiorowisk bakteryjnych umożliwiły dokonanie dogłębnej analizy ich składu taksonomicznego. Ominięcie ograniczeń związanych z klasycznymi metodami hodowlanymi pozwoliło na zaobserwowanie całego bogactwa rodzajów bakterii występujących w leczniczych wodach siarczkowych. Całkowita liczebność komórek w 1 cm³ wód siarczkowych Buska i Solca-Zdroju znajdowała się w zakresie od 2,3 do 6,5 x 10⁵. Jest to wartość typowa dla zbiorników głębinowych, w których liczebności komórek w 1 cm³ kształtują się przeciętnie w przedziale od 10⁴ do 10⁷ [22, 26, 27]. Dane na temat liczebności mikroorganizmów w innych, głębinowych wodach siarczkowych są bardzo skąpe. Badane wody były najbardziej zbliżone pod względem parametrów fizykochemicznych do leczniczej solanki siarczkowej (~240 mg H₂S/dm³) związanej z osadami wczesnego Permu, która eksploatowana jest z głębokości 204-501 m w uzdrowisku Ust'Kachka (Rosja) [22]. Liczebność komórek oznaczona w tej wodzie była około 10-krotnie niższa (od 4 do 5 x 10⁴ komórek/cm³), co może wynikać z dużo wyższego poziomu zasolenia wspomnianego pokładu. Jednocześnie analizy morfologiczne wykazały, że w leczniczej solance siarczkowej, podobnie jak w wodach Buska i Solca-Zdroju występowały głównie laseczki.

Nasze badania ujawniły występowanie dość zróżnicowanych zbiorowisk bakteryjnych nawet w wodach o podobnych parametrach fizykochemicznych (temperatura/ciśnienie, pH, zasolenie, czy zawartość siarkowodoru). Istotnym czynnikiem kształtującym skład zbiorowisk może być głębokość zalegania warstwy wodonośnej i związana z tym dostępność tlenu. Wnioskowanie to wydaje się być uzasadnione obecnością dużej reprezentacji tlenowych bakterii *Sulfurimonas* w najpłytszym z analizowanych ujęć. Z kolei w najgłębszym odwiercie stwierdzono ogromną dominację beztlenowych laseczek „*Candidatus Desulforudis*” (klasa *Clostridia*). W pozostałych trzech ujęciach warunki tlenowe mogą być porównywalne (np. mikroaerofilne), co znajduje odzwierciedlenie w większym podobieństwie mikrobiomu składającego się zarówno z drobnoustrojów tlenowych jak i beztlenowych.

Badania Zuber a i in. (2010) sugerują, że współcześnie występuje hydrogeologiczna separacja badanych zbiorników wód siarczkowych [10]. Przypuszczenia te mogą być w znacznym stopniu potwierdzone przez analizy mikrobiologiczne, ponieważ stopień zróżnicowania poszczególnych zbiorowisk bakteryjnych również wskazuje na brak połączenia pomiędzy rezerwuarami wody siarczkowej. W tym świetle bardzo ciekawa okazuje się obserwacja, że we wszystkich badanych próbkach zidentyfikowano ten sam nieustalony rodzaj bakterii należących do rodziny *Comamonadaceae*. Bardziej szczegółowe analizy sekwencji 16S rRNA wykazały, że wspomniana grupa bakterii jest wysoce homogenna (tj. stopień jej zróżnicowania jest niewielki) [25], co skłoniło nas do wnioskowania, że *Comamonadaceae* mogą stanowić pozostałość pierwotnego mikrobiomu, który występował w wodzie dawnego zbiornika cenomańskiego, zanim doszło do jego fragmentacji w fazie orogenezy laramijskiej. Obecność *Comamonadaceae* w wodach

siarczkowych nie jest zaskakująca, ponieważ bakterie te zostały również stwierdzone w wodach głębinowych Outokumpu Deep Drill Hole we wschodniej Finlandii [28] wydobywanych z głębokości 180 i 500 m. W głębszych warstwach wodonośnych wspomniane bakterie były rzadsze. Obecnie uważa się, że *Comamonadaceae* odgrywają kluczową rolę w funkcjonowaniu podziemnych ekosystemów, a ze względu na duży potencjał metaboliczny, mogą one uczestniczyć w utlenianiu wodoru i pierwotnej produkcji w oligotroficznych zbiornikach wód głębinowych [28-31].

W wodach pochodzących z ujęć B-17, Dobrowoda i Wełnin bakteriom z rodziny *Comamonadaceae* (*Betaproteobacteria*) towarzyszył znaczny udział *Deltaproteobacteria* reprezentowanych przez rodzaje m.in. *Desulfopila*, *MSBL7* oraz *Desulfomicrobium* [25]. Obserwacje te są podobne do wyników innych badań [12, 28], w których także odnotowano współwystępowanie tych dwóch klas *Proteobacteria*. *Deltaproteobacteria* były do tej pory często wykrywane w wodach głębinowych, np. w krasowych wodach podziemnych [32, 33], wodach związanych z formacjami wapiennymi górnej Jury [34] lub w osadach morskich [35]. Co więcej, zostały one również stwierdzone w leczniczej solance głębinowej [22], co może świadczyć o ich powszechnym występowaniu w wodach bogatych w siarkę. Potencjał metaboliczny drobnoustrojów z klasy *Deltaproteobacteria* jest dobrze znany. Mają one zdolność do redukcji siarczanów wykorzystywanych jako ostateczne akceptory elektronów w procesie degradacji materii organicznej w warunkach deficytu tlenowego [18, 36]. Niewątpliwie *Deltaproteobacteria* zaangażowane są w produkcję zredukowanych form siarki w badanych wodach siarczkowych. Tym samym uczestniczą one w cyklach obiegu węgla i siarki, co zapewne jest podstawą funkcjonowania tej podziemnej biosfery.

Spodziewamy się, że w wodzie siarczkowej pochodzącej z najgłębszej warstwy wodonośnej (Busko C1) panują warunki ściśle beztlenowe. Największy udział w procesach hydrogeologicznych mają tu beztlenowe laseczki z rodzaju „*Candidatus Desulforudis*”, uczestniczące w redukcji siarczanów. W przypadku tej wody nie jest jasna zależność pomiędzy bardzo wysokim procentowym udziałem SRB a stężeniem siarkowodoru, którego poziom jest podobny jak np. w ujęciu B-17 (23,5 vs. 20,6 mg/dm³).

Wody siarczkowe, dzięki swoim unikalnym właściwościom, od dawna są znanymi i cenionym środkiem używanym w balneoterapii do kąpieli, inhalacji oraz kuracji pitnych [18]. Przeprowadzone w ramach tej pracy analizy mikrobiologiczne wykazały, że są one pozbawione drobnoustrojów patogennych dla człowieka. W żadnym z badanych ujęć nie zaobserwowano bakterii z rodzajów *Escherichia*, *Shigella*, *Helicobacter*, *Salmonella*, czy *Legionella*. Wyniki sugerują, że wody siarczkowe Buska i Solca-Zdroju są mikrobiologicznie bezpieczne, a ich lecznicze zastosowanie nie wiąże się z ryzykiem zdrowotnym.

PODSUMOWANIE

Badanie siarczkowych wód głębinowych pod kątem mikrobiologicznym jest istotne dla poszerzenia wiedzy na temat

drobnoustrojów bytujących w tego typu środowiskach oraz zrozumienia zachodzących w nich procesów geomikrobiologicznych. Wykrycie w wodach siarczkowych całych grup bakterii odpowiedzialnych za redukcję i utlenianie siarki pozwala wnioskować, że aktywność metaboliczna tych mikroorganizmów, przynajmniej w części odpowiada za utrzymanie odpowiedniej puli zredukowanych form siarki i tym samym zachowanie leczniczego charakteru wód. Dalsze monitorowanie składu zbiorowisk bakteryjnych jest istotne nie tylko ze względów czysto poznawczych. Prowadzi ono również do uchwycenia zmian w bioróżnorodności mikrobiomu, które w przyszłości mogłyby doprowadzić do niekorzystnych zmian we właściwościach wód leczniczych.

Autorzy serdecznie dziękują: A. Szybajło, M. Zardzewiałemu, T. Mateńko i Z. Soprychowi za pomoc w poborze próbek wód do badań.

Badania sfinansowano z grantu badawczego 1919-B/2014 dla E. Deja-Sikora (Wydział Biologii i Ochrony Środowiska UMK).

Piśmiennictwo

- Witczak S, Świąder A. Analiza składników swoistych wód siarczkowych rejonu Buska-Zdroju, [W:] Lisik R. (red), Wody siarczkowe w rejonie Buska-Zdroju, s. 245-266, Hydrogeotechnika Sp. z o.o., Kielce, 2010.
- Ciężkowski W, Chowaniec J, Górecki W, Krawiec A, Rajchel L, Zuber A. Mineral and thermal waters of Poland. Przegląd Geologiczny. 2010;58:762-773.
- Lisik R. Odnawialność zasobów leczniczych wód siarczkowych oraz więzi hydrauliczne poziomów wodonośnych rejonu Buska-Zdroju. [W:] Lisik R. (red), Wody siarczkowe w rejonie Buska-Zdroju, s. 275-281. Hydrogeotechnika Sp. z o.o., Kielce, 2010.
- Wątor K, Kmieciak E. Analiza trendów zmian składu chemicznego wód leczniczych z ujęcia b-13 w Busku-Zdroju z wykorzystaniem programu GWSDAT. Przegląd Geologiczny. 2015;63(10).
- Krawczyk J, Materko T, Mądry J, Porwisz B. Wody lecznicze Buska-Zdroju w świetle dotychczasowych badań. [W:] Krajewski S, Sadurski A. (red.), Współczesne Problemy Hydrogeologii, IX: 159-164. Państw. Inst. Geol., Warszawa, 1999.
- Lisik R, Szczepański A. Siarczkowe wody lecznicze w części zapadliska przedkarpackiego. Hydrogeotechnika Sp. z o.o., Kielce, 2014.
- Chowaniec J, Najman J, Olszewska B, Zuber A. Pochodzenie i wiek wody mineralnej w Dobrowodzie k. Buska-Zdroju. Przegląd Geologiczny. 2009;57(4):286-293.
- Oszczypko N, Oszczypko-Clowes M. Alpejska tektonika południowej części synklinorium miechowskiego. [W:] Lisik R. (red), Wody siarczkowe w rejonie Buska Zdroju. 2010:109-118.
- Prażak J. Szkielet warunków paleohydrogeologicznych w procesie kształtowania się składu chemicznego wód mineralnych w rejonie Buska-Zdroju. [W:] Lisik R. (red), Wody siarczkowe w rejonie Buska-Zdroju. Hydrogeotechnika Sp. z o.o., Kielce. 2010:205-209.
- Zuber A, Chowaniec J, Porwisz B, Najman J, Mochalski P, Śliwka I, Duliński M, Materko T. Pochodzenie i wiek wód mineralnych rejonu Buska-Zdroju, określone na podstawie znaczników środowiskowych, [W:] Lisik R. (red), Wody siarczkowe w rejonie Buska-Zdroju. Hydrogeotechnika Sp. z o.o., Kielce. 2010: 125-149.
- Łebkowska M., Karwowska E.: Mikroorganizmy w wodach siarczkowych, [W:] Materiały III Krajowej Konferencji Naukowo-Technicznej „Geologia stosowana i ochrona środowiska”, s. 113-117. Hydrogeotechnika Sp. z o.o., Kielce, PG Sp. z o.o., Kielce, 2007.
- Itävaara M., Nyyssönen M., Kapanen A., Nousiainen A., Ahonen L., Kukkonen I.: Characterization of bacterial diversity to a depth of 1500 m in the Outokumpu deep borehole, Fennoscandian Shield. FEMS Microbiol Ecol 77: 295-309; 2011.
- Pedersen K.: Exploration of deep intraterrestrial microbial life: current perspectives. FEMS Microbiol Lett 185: 9-16, 2000.
- Hallbeck L, Pedersen K.: Characterization of microbial processes in deep aquifers of the Fennoscandian Shield. Appl Geochem 23: 1796-1819, 2008.
- Fredrickson J., Balkwill D.: Geomicrobial processes and biodiversity in the deep terrestrial subsurface. Geomicrobiol J 23: 345-356, 2006.
- Llorens-Marès T., Yooseph S., Goll J., Hoffman J., Vila-Costa M., Borrego C.M., Dupont C.L., Casamayor E.O.: Connecting biodiversity and potential functional role in modern euxinic environments by microbial metagenomics. ISME J 9: 1648-1661, 2015.
- Rajchel L., Rajchel J., Wołowski K.: Microorganisms in selected sulphuric springs of the Polish Carpathians. Geol Quart 46: 189-198, 2002.
- Łebkowska M., Karwowska E.: Microorganisms present in sulfide waters. (in Polish, with English abstract). Acta Balneol 52: 60-63, 2010.
- Kellenberger E.: Exploring the unknown. The silent revolution of microbiology. EMBO Rep 2: 5-7, 2001.
- Zuber A., Różański K., Ciężkowski W.: Metody znacznikowe w badaniach hydrogeochemicznych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2007.
- Ghiorse W.C., Wilson J.T.: Microbial ecology of the terrestrial subsurface. Adv Appl Microbiol 33: 107-172., 1988.
- Pimenov N.V., Kuranov G.V., Bryukhanov A.L., Veslopolova E.F., Koryukina I.P., Maslov Y.N.: The sulfate-reducing bacterial community of sulfide-rich water of the Ust'-Kachka resort spring, Perm Krai, Russia. Microbiology 81: 721-726, 2012.
- Elshahed M.S., Najar F.Z., Roe B.A., Oren A., Dewers T.A., Krumholz L.R.: Survey of archaeal diversity reveals an abundance of halophilic Archaea in a low-salt, sulfide- and sulfur-rich spring. Appl Environ Microbiol 70: 2230-2239, 2004.
- Elshahed M.S., Senko J.M., Najar F.Z., Kenton S.M., Roe B.A., Dewers T.A., Spear J.R., Krumholz L.R.: Bacterial diversity and sulfur cycling in a mesophilic sulfide-rich spring. Appl Environ Microbiol 69: 5609-5621, 2003.
- Deja-Sikora E., Gołębiewski M., Kalwasińska A., Krawiec A., Kosobucki P., Walczak M.: *Comamonadaceae* OTU as a remnant of an ancient microbial community in sulfidic waters. Microb Ecol (w druku - DOI: 10.1007/s00248-018-1270-5).
- Walczak M., Deja-Sikora E., Kalwasińska A., Polatowski M., Krawiec A.: Distribution of bacteria in the mineral waters of the Polish Lowlands. Geol Quart 61: 177-185, 2017.
- Kalwasińska A., Deja-Sikora E., Burkowska-But A., Szabó A., Felföldi T., Kosobucki P., Krawiec A., Walczak M.: Changes in bacterial and archaeal communities during the concentration of brine at the graduation towers in Ciechocinek spa (Poland). Extremophiles 22: 233-246, 2018.
- Purkamo L., Bomberg M., Kietäväinen R., Salavirta H., Nyyssönen M., Nuppenen-Puputti M., Ahonen L., Kukkonen I., Itävaara M.: Microbial co-occurrence patterns in deep Precambrian bedrock fracture fluids. Biogeosciences 13: 3091-3108, 2016.
- Lin L-H., Hall J., Lippmann-Pipke J., Ward J.A., Sherwood Lollar B., DeFlaun M., Rothmel R., Moser D., Gihring T.M., Mislowski B., Onstott T.C.: Radiolytic H₂ in continental crust: nuclear power for deep subsurface microbial communities. Geochem Geophys Geosyst 6, 2005.
- Brazelton W., Nelson B., Schrenk M.: Metagenomic evidence for H₂ oxidation and H₂ production by serpentinite-hosted subsurface microbial communities. Front Microbiol 2: 268, 2012.

31. Willems A., De Ley J., Gillis M., Kersters K.: Comamonadaceae, a new family encompassing the Acidovorans rRNA complex, including Variovorax paradoxus gen. nov., comb. nov., for Alcaligenes paradoxus (Davis 1969). Int J Syst Bacteriol 41: 445-450, 1991.
32. Gray C.J., Engel A.S.: Microbial diversity and impact on carbonate geochemistry across a changing geochemical gradient in a karst aquifer. ISME J 7: 325-337, 2013.
33. Pronk M., Goldscheider N., Zopfi J.: Microbial communities in karst groundwater and their potential use for biomonitoring. Hydrogeol J 17: 37-48, 2009.
34. Basso O., Lascourges J.F., Le Borgne F., Le Goff C., Magot M.: Characterization by culture and molecular analysis of the microbial diversity of a deep subsurface gas storage aquifer. Res Microbiol 160: 107-116, 2009.
35. Oni O.E., Schmidt F., Miyatake T., Kasten S., Witt M., Hinrichs K.U., Friedrich M.W.: Microbial communities and organic matter composition in surface and subsurface sediments of the Helgoland mud area, North Sea. Front Microbiol 6: 1290, 2015.
36. Muyzer G., Stams A.J.M.: The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. Nat Rev Microbiol 6: 441-454, 2008.

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Arkadiusz Krawiec

Katedra Geologii i Hydrogeologii, Wydział Nauk o Ziemi,
Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
ul. Lwowska 1, 87-100 Toruń;
tel.: 56 6112594
e-mail: arkadiusz.krawiec@umk.pl ;

Komunikat

44 Światowy Kongres Międzynarodowego Towarzystwa Hydrologii Medycznej ISMH oraz XXVII (XXXI) Zjazd Polskiego Towarzystwa Balneologii i Medycyny Fizykalnej Wieliczka 2019 "Od badań podstawowych do wyzwań klinicznych"

Szanowni Państwo, Drodzy Przyjaciele

W imieniu Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Balneologii i Medycyny Fizykalnej i Uzdrowiska Kopalnia Soli Wieliczka jak również w imieniu Międzynarodowego Towarzystwa Hydrologii Medycznej ISMH z wielką przyjemnością chcielibyśmy Państwa zaprosić do udziału w wyjątkowym wydarzeniu dla Polskiej Balneologii jakim będzie zorganizowany w Wieliczce w dniach 13-16 czerwca 2019 wspólny zjazd ISMH i PTBiMF

Kopalnia Soli Wieliczka oprócz tego, że jest unikalnym zabytkiem wpisanym przez Unesco od 1978 r. do Światowego Dziedzictwa Kultury jest również zgodnie z decyzją Ministra Zdrowia jedynym na świecie, statutowym podziemnym uzdrowiskiem, w którym od lat leczą się pacjenci z chorobami przewlekłymi, szczególnie z chorobami dróg oddechowych. Miejsce to będzie godną oprawą dla organizacji najważniejszego wydarzenia roku dla światowej balneologii jakim jest coroczny Kongres ISMH. Po raz pierwszy to ogromnej rangi wydarzenie zawita do Polski.

Miejsce Kongresu: Hotel Lenart w Wieliczce oraz Kopalnia Soli Wieliczka

Czas kongresu: 13-16 czerwca 2019 r.

Oficjalny język kongresu: angielski (organizatorzy przewidują sesje w języku polskim w ramach zjazdu PTBiMF)

Główna tematyka zjazdu:

- Nowoczesne leczenie uzdrowiskowe chorób przewlekłych
- Subterrannoterapia w leczeniu chorób układu oddechowego
- Postępy w zakresie balneologii, medycyny fizykalnej, bioklimatologii, balneochemii i geologii uzdrowiskowej
- Postępy w badaniach podstawowych w balneologii
- Zagadnienia edukacji zdrowotnej w uzdrowisku
- Nowoczesne metody zarządzania w uzdrowiskach

Obok bogatego programu naukowego zjazd będzie jak zawsze okazją do wielu spotkań i wydarzeń towarzyszących. Obecność krajowych i międzynarodowych ekspertów pozwoli na zawarcie wielu nowych ważnych znajomości oraz na utrwalenie dotychczasowych relacji. Pozwoli również na wypromowanie osiągnięć polskiej balneologii na całym świecie.

Jako organizatorzy przewidujemy również bogaty program imprez towarzyszących. Jestem przekonany, że niezapomnianych wrażeń dostarczy Państwu Bal Balneologa, który wyjątkowo zostanie zorganizowany w podziemnej Komerze Warszawa Kopalni Soli Wieliczka. Natomiast Hotel Lenart przygotuje dla Państwa Grill Party na zakończenie Kongresu. Bliskość Krakowa pozwala na zaplanowanie również w ramach pobytu na kongresie indywidualnych wizyt w tym najpopularniejszym turystycznie mieście w Polsce.

Wszystkie szczegółowe informacje dotyczące rejestracji, przesyłania streszczeń, opłat zjazdowych oraz programu, naukowego i socjalnego znajdziecie Państwo wkrótce na stronie internetowej Kongresu udostępnionej na stronie Polskiego Towarzystwa Balneologii i Medycyny Fizykalnej.

Do zobaczenia w Wieliczce

Z wyrazami szacunku

Jacek Chojnowski

Prezes PTBiMF

Kryteria oceny i klasyfikacji rodzajowej „mineralnych wód leczniczych” oraz „naturalnych wód mineralnych”. Historia, współczesność i proponowane uzupełnienia

The Evaluation Criteria and Generic Classification of „Healing Mineral Waters” and „Natural Mineral Waters”. History, Present Time and New Amendments Proposals

Teresa Latour

Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny, Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych, Poznań, Polska

STRESZCZENIE

Po przyjęciu pierwszej europejskiej klasyfikacji wód leczniczych w 1911 r. wprowadzano w niej kolejne zmiany w kryteriach oceny i kwalifikacji rodzajowej wód mineralnych udostępnianych jako środki lecznicze w uzdrowiskach i poza nimi. Były one oparte na uzyskiwanych aktualnie danych, zwłaszcza o farmakodynamicznych, a niekiedy toksycznych właściwościach niektórych składników swoistych. W opracowaniu przedstawiono głównie zmiany dokonywane w polskiej klasyfikacji – dotychczasowe i aktualnie rekomendowane przez Polskie Towarzystwo Balneologii i Medycyny Fizykalnej oraz ich uzasadnienia.

Określenie „mineralna” wprowadzone do nazwy wód udostępnianych jako środki spożywcze – w opakowaniach jednostkowych pod nazwą „naturalne wody mineralne” kojarzyło się początkowo z wodami leczniczymi, a zwłaszcza z zawartością 1000 mg/dm³ rozpuszczonych składników mineralnych. Określenie to stało się obligatoryjne po wejściu Polski do UE, w której nazwa ta stosowana była już od 1980 r. W ocenie tych wód głównym kryterium było i jest potwierdzenie pierwotnej czystości oraz jakości nie tylko bezpiecznej ale też korzystnej dla zdrowia, a także możliwości wyboru wody o właściwościach odpowiednich do indywidualnego zapotrzebowania konsumenta, stosownie do stanu zdrowia.

Słowa kluczowe: lecznicze wody mineralne, naturalne wody mineralne, lecznicze składniki swoiste, wody źródłane, wody stołowe

SUMMARY

After the introduction of the first European classification of medicinal waters in 1911 further changes in classification criteria for waters used as medicinal products in health resorts and outside were implemented. The criteria were based on successively obtained data, mainly regarding pharmacodynamics or toxic properties of some specific compounds. The study includes basic changes of Polish classification – the previously and currently recommended by the Polish Society of Balneology and Physical Medicine and its justification.

The term “mineral” introduced into the name of waters made available as food - in unit packaging - under the name “Natural Mineral Waters” originally associated with healing waters in particular waters containing 1000 mg/dm³ dissolved mineral compounds. The term became obligatory after the Polish accession to the EU while in other West European countries was applied from 1980. The main criteria in the assessment of these waters there were and still are: the confirmation of their original chemical and microbiological purity and quality – not only safe but also beneficial to the health, as well as the possibility to adjust the particular water properties to individual consumer's needs, habits and its health status.

Key words: healing mineral waters, natural mineral waters, healing specific compounds, spring waters, table waters

WSTĘP

Określenie „woda mineralna” lub „kruszcowa” stosowane jest od XVI wieku. Jego źródłem jest łaciński czasownik *minera*, co oznacza „kopać” oraz rzeczownik *mienra* oznaczający kruszec – surowiec kopalny [10]. Określenia te wskazują na pochodzenie wody mineralnej z zasobów podziemnych, ale nie dotyczą jej właściwości czy składu chemicznego. Dlatego też, zarówno dla mineralnej wody leczniczej jak też naturalnej wody mineralnej, szczegółowe wymagania i kryteria oceny określają aktualnie odrębne przepisy. Uwzględnia się przy tym różne przeznaczenie tych wód i różne sposoby ich wykorzystania podane: dla leczniczych wód mineralnych w prawie geologicznym i górnictwym [18] i ustawie o lecznictwie uzdrowiskowym [19] oraz jej aktach wykonawczych, a dla naturalnych wód mineralnych – w ustawie o bezpieczeństwie żywności i żywienia [21] oraz rozporządzeniu ministra zdrowia dotyczącym tych wód udostępnianych do spożycia – w opakowaniach jednostkowych [22]. Wymagania i kryteria oceny określone w tych dokumentach podlegają systematycznej weryfikacji, z uwzględnieniem aktualnych wyników badań, zwłaszcza dotyczących bezpieczeństwa pod względem zdrowotnym oraz efektywności terapeutycznej w przypadku wód leczniczych.

MINERALNE (I NIE TYLKO MINERALNE) WODY LECZNICZE

Zróznicowanie i pierwszą wspólną klasyfikację wód leczniczych przyjęto na I Międzynarodowym Kongresie Balneologicznym w Nauheim w 1911 r., a następnie uzupełniono ją w 1934 r. w Salzuflen [2].

Wszystkie uczestniczące w tych konferencjach kraje przyjęły wspólne kryterium dla leczniczych wód mineralnych, tj. co najmniej 1g/dm³ rozpuszczonych składników mineralnych, zaproponowane już wcześniej w 1906 r. przez L. Grünhuta [12].

Jako czynniki wyróżniające niektóre wody lecznicze przyjęto też minimalne stężenia składników o swoistym działaniu biochemicznym na organizm człowieka (tzw. współczynniki farmakodynamiczne), w tym dla: radonu, związków siarki II wartościowej, jodków, bromków, żelaza (II), arsenu, kwasu meta-krzemowego. Wielkości tych współczynników różniły się nieco w przepisach różnych krajów. Było to uwarunkowane brakiem jednoznacznych danych potwierdzonych badaniami klinicznymi (farmakodynamicznymi) dla przyjętych stężeń, jak również lokalną tradycją danego kraju.

W tabeli 1 przedstawiono różne europejskie kryteria klasyfikacji wód leczniczych oraz niżej omówione polskie, z kolejnymi uzupełnieniami i dalszymi propozycjami.

PIERWSZA WERSJA POLSKIEJ KLASYFIKACJI WÓD LECZNICZYCH ORAZ JEJ KOLEJNE ZMIANY

W Polsce pierwsza klasyfikacja balneologiczna wód leczniczych, z pewnymi uzupełnieniami niżej opisanymi, zaproponowana została przez Marię Szymtównę i przyjęta na Kongresie Polskiego Towarzystwa Balneologicznego w Inowrocławiu w 1956 r. [14]. Ponieważ znaczące dla oddziaływania leczniczego stężenia składników swoistych występują w wodach o różnym stężeniu ogólnym rozpuszczonych składników mineralnych, w polskim piśmiennictwie balneologicznym, a także hydrogeochemicznym, wśród wód leczniczych wyróżniono nie tylko mineralne wody lecznicze ale również: lecznicze wody słabo-zmineralizowane swoiste (zawierające poniżej 1g/dm³ składników rozpuszczonych), oraz lecznicze wody mineralne swoiste (zawierające powyżej 1g/dm³ składników rozpuszczonych), a przy tym jeden lub więcej spośród składników swoistych w co najmniej ustalonych minimalnych stężeniach [2].

Tabela 1. Kryteria klasyfikacji wód leczniczych swoistych

Limity stężenia składnika swoistego mg/dm ³ - nazwa wody	Nauheim/ Salzuflen 1911/1934 r różne kraje europejskie	Polska klasyfikacja 1956r	Polska klasyfikacja od 2006r	Dalsze propozycje zmian i uzupełnień
jodki J ⁻ (woda jodkowa)	1/5/10	1,0	1,0	1,0
bromki Br ⁻ (woda bromkowa)	5/25	5,0	-	-
fluorki F ⁻ (woda fluorkowa)	2/20,0	1,0	2,0	2,0
arsen As (III)/(V) (woda arsenowa)	0,2/0,7	0,7	-	-
żelazo (II) (woda żelazista)	10,0/20,0	10,0	10,0	10,0
kwas metakrzemowy H ₂ SiO ₃ (woda krzemowa)	50/75/100	100,0	70,0	70,0
kwas metaborowy HBO ₂ (woda borowa)	5/50,0	5,0	-	-
związki siarki II wartościowej (woda siarczkowa)	1,0/10,0	1,0	1,0	10,0
radon Rn (woda radonowa)	1/100 nCi	2 nCi	2 nCi	2 nCi
dwutlenek węgla (kwasowęglowa)	-	250	250	250
dwutlenek węgla (szczawa)	-	1000	1000	1000
temperatura °C (woda termalna)	20°C	20°C	20°C	36°C

W charakterystyce balneochemicznej wody leczniczej przedstawianej na podstawie analizy jej właściwości fizykochemicznych i chemicznych podaje się ogólną zawartość rozpuszczonych składników mineralnych (w %), oraz wymienia podstawowe składniki, które oznaczono w tej wodzie w ilości co najmniej 20% meq w (w stosunku do 100% anionów czy kationów) a także rodzaj składników swoistych w kolejności malejących stężeń, np: 2,6% mineralna woda lecznicza swoista, wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowa, jodkowa.

Ustalenia te stosowano i nadal stosuje się w charakterystyce wody, dokonanej na podstawie wyników jej szczegółowej analizy fizyko-chemicznej. Zapis ten jest pomocny w ocenie wody i wskazaniu sposobu jej wykorzystywania do zabiegów leczniczych. Jest on również powszechnie stosowany w opracowaniach z zakresu lecznictwa uzdrowiskowego, oraz hydrogeologii.

PIERWSZE KOREKTY KLASYFIKACJI Z 1956 R.

Na podstawie ustaleń uwzględniających niżej opisane uzasadnienia, w ustawie prawo geologiczne z 2004 r. [18], oraz piśmiennictwie balneologicznym wśród wód leczniczych swoistych (mineralnych czy słabozmineralizowanych) pominięte już zostały wody arsenowe, bromkowe, borowe. Podwyższony został natomiast limit dla wód fluorkowych (do 2 mg/dm³).

Usunięcie w kolejnych polskich przepisach arsenu spośród składników swoistych wód leczniczych spowodowane było udokumentowanym potwierdzeniem jego toksyczności, zwłaszcza w podaniu doustnym już w stężeniach traktowanych poprzednio jako współczynnik farmakodynamiczny – leczniczy. Arsen jest pierwiastkiem o działaniu rakotwórczym i teratogennym [1, 5, 11] i nie powinien być ekspozycyjny jako składnik wód o właściwościach leczniczych. W ocenie przydatności wody zawierającej arsen w stężeniu już powyżej 0,05 mg/dm³, ogranicza się jej stosowanie zarówno objętością dziennie spożywaną, jak też czasem stosowania. Potencjalna szkodliwość arsenu jest minimalna w zastosowaniu wody z jego wskazaną zawartością (0,05 mg/dm³) tylko do kąpieli, jeśli skład chemiczny tej wody wskazuje celowość takiej formy zabiegu uwarunkowaną innymi czynnikami (właściwościami).

W usunięciu kwasu metaborowego, jako swoistego składnika leczniczego uwzględniono zarówno jego potencjalną szkodliwość przy podaniu *per os* jak również brak możliwości działania antyseptycznego na skórę czy błony śluzowe – a więc brak efektu terapeutycznego, w stężeniach jakie występują w polskich wodach leczniczych, tj. maksymalnie ok. 0,9g/dm³ (pojedyncze szczawy wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowe). Działanie antyseptyczne kwasu metaborowego uzyskuje się dopiero przy stężeniu co najmniej 5g/dm³ [3, 8]. Nie jest to zatem swoisty składnik leczniczy wód rozpoznanych w Polsce.

Zaliczenie bromków do swoistych składników leczniczych oparte było w poprzedniej klasyfikacji na danych farmakodynamicznych, wskazujących ich działanie uspokajające i nasenne przy podawaniu doustnym w dawce od 0,5g do 2g/dziennie [1, 8]. Ponieważ maksymalne stężenia bromków w polskich wodach leczniczych (wyłącznie w stężonych

solankach, nieprzydatnych do stosowania w formie kuracji pitnej), mieszczą się tylko w granicach od kilkadziesiąt do max. ok. 300 mg/dm³, nie jest możliwe uzyskanie przy ich stosowaniu efektów terapeutycznych. Uznano zatem brak podstaw merytorycznych dla pozostawienia bromków w wykazie składników swoistych wód leczniczych.

Podwyższenie współczynnika farmakodynamicznego dla fluorków do 2,0 mg/dm³ wprowadzono na podstawie aktualnych danych wskazujących takie stężenie jako działające zwłaszcza bakteriobójczo lub profilaktycznie w próchnicy zębów [1, 3, 8]. Działanie korzystne w leczeniu osteoporozy [3] wymaga zastosowania doustnego fluorków w dawce ok. 10 mg/dm³.

UZUPEŁNIENIA AKTUALNIE PROPONOWANE

Kolejne korekty zaproponowane aktualnie dotyczą podwyższenia limitu dla związków siarki II wartościowej dla wód siarczkowych, podwyższenia limitu temperatury wody dla uznania jej jako termalnej – leczniczej, oraz wprowadzenia do grupy wód leczniczych nowego rodzaju wód swoistych – słabozmineralizowanych wód humusowych.

Badania wykonywane z użyciem do zabiegów kuracyjnych wód siarczkowych zarówno w Polsce [15] jak też w Niemczech [8, 12] wskazują ich efektywne działanie biochemiczne w kuracji pitnej, w tym zwłaszcza odtruwające, w stężeniu od 5-10 mg/dm³ siarki II wartościowej. Działanie na skórę w kąpieli – keratolityczne i keratoplastyczne stwierdza się dopiero pod wpływem wód zawierających > 20 mg/dm³. Uwzględniając również nietrwałość związków siarki, zwłaszcza lotność siarkowodoru, jako racjonalne minimalne stężenie tych związków w wodzie leczniczej siarczkowej proponuje się 5-10 mg/dm³.

Pomimo że w prawie geologicznym wody termalne stanowią odrębną grupę i nie są zaliczone do wód leczniczych, w tradycji balneologicznej i hydrogeologicznej utrzymuje się dotąd temperaturę 20°C determinującą określanie wody o takiej temperaturze jako leczniczej termalnej. Ponieważ taka temperatura wody w kąpieli odczuwana jest jako chłodna, racjonalne jest podwyższenie wymaganej temperatury dla leczniczych wód termalnych do co najmniej 37°C. Jest to celowe również ze względu na stosowane już kryteria w hydroterapii, z podziałem na wody: hipotermalne (< 36°C), homeotermalne (ok. 36-37°C), oraz hipertermalne (> 37°C). Sama temperatura wody, nawet powyżej 36°C, ze względu na jej nietrwałość nie powinna być swoistym czynnikiem wód leczniczych.

Wieloletnie (od 1995 r.), wielokierunkowe badania prowadzone w Polsce [5, 7, 9] jak też na Białorusi [16, 17] wskazują możliwość wprowadzenia do lecznictwa uzdrowiskowego wód podziemnych zawierających obok związków nieorganicznych również związane z nimi kwasy humusowe. Są to pochodzące z borowin kwasy fulwowe, huminowe i hymatomelanowe, których działanie biochemiczne na organizm, zostało już wcześniej udokumentowane. Nie stwierdzono przy tym obecności w tych wodach składników potencjalnie szkodliwych dla zdrowia, oraz innych o właściwościach cytotoksycznych [9]. Wody tego typu rozpoznane zostały w Polsce w strefie miocenu na Niżu Polskim. Są to wody zawierające od ok.

300-2000 mg składników mineralnych oraz sumę kwasów humusowych od kilkudziesięciu do 1500 mg/dm³.

Uwzględniając dotychczasowe wyniki badań fizykochemicznych, farmakodynamicznych i klinicznych, Polskie Towarzystwo Balneologii i Medycyny Fizykalnej rekomenduje wprowadzenie wód miocieńskich zawierających co najmniej 50 mg/dm³ kwasów humusowych do grupy swoistych wód leczniczych.

NATURALNE WODY MINERALNE

Do czasu wejścia Polski do Unii Europejskiej, zwłaszcza w latach 1950-1980, wody podziemne udostępniane w opakowaniach jednostkowych do picia określane były najpierw jako „wody stołowe” a później „wody mineralne” z podziałem na :

- słabozmineralizowane – zawierające powyżej 200mg do 999mg /dm³ rozpuszczonych składników mineralnych,
- mineralne, zawierające co najmniej 1000g/dm³ tych składników.

Wody te produkowane były głównie w uzdrowiskach i dlatego wymagania, w tym produkcyjne, oraz dotyczące kontroli jakości tych wód określały normy branżowe z zakresu lecznictwa uzdrowiskowego [24], później Polskie Normy.

Od roku 2006 w Polsce do picia w opakowaniach jednostkowych jako środki spożywcze udostępnia się wyłącznie wody podziemne na zasadach określonych w ustawie o środkach spożywczych [21] i rozporządzeniu ministra zdrowia [22], dokumentach zharmonizowanych z przepisami europejskimi [23]. W przepisach tych naturalna woda mineralna zdefiniowana jest jako „woda bezpieczna dla zdrowia pod względem mikrobiologicznym i chemicznym, pochodząca ze złoża podziemnego lub poziomu wodonośnego i wydobywana z tych źródeł jednym lub kilkoma otworami naturalnymi lub wierconymi. Woda ta różni się od wody do spożycia przez ludzi swym pochodzeniem wyłącznie z zasobów podziemnych kształtujących jej skład chemiczny i chroniących od zanieczyszczeń zewnętrznych, a w szczególnych przypadkach również działaniem prozdrowotnym – regulacją niektórych funkcji fizjologicznych lub uzupełnieniem niedoborów mineralnych”.

Działanie wspomagające procesy fizjologiczne mogą powodować wody zawierające składniki pożądanego w tych procesach w określonych minimalnych stężeniach, w tym:

- sód i chlorki > 200 mg/dm³
- wapń > 150 mg/dm³
- magnez > 50 mg/dm³
- wodorowęglany > 600 mg/dm³
- fluorki > 1,0 mg/dm³ z limitem 0,7 mg dla niemowląt, oraz 1,5 mg dla dzieci do 7 roku życia
- żelazo (II) > 1,0 mg/dm³

Zawartość tych składników może być ekspozycja w oznakowaniu wody jako jej właściwość charakterystyczna – prozdrowotna lub ograniczająca spożycie, np. przez osoby z nadciśnieniem (wody ze znaczącą zawartością chlorku sodowego).

Dodatkową informacją o przydatności wody jest wskazywanie stopnia mineralizacji naturalnej wody mineralnej z podziałem na :

- bardzo niskozmineralizowane(maksym, 50 mg/dm³).
- niskozmineralizowane (> 50- 500 mg/dm³)
- średnizmineralizowane (500-1500 mg/dm³)
- wysoko- zmineralizowane (> 1500 mg/dm³)

Aktualne przepisy [21, 23] poza naturalnymi wodami mineralnymi określają również wymagania dla wód źródłanych, oraz wód stołowych.

Wody źródłane to również wody podziemne pierwotnie czyste pod względem chemicznym i mikrobiologicznym, zawierające najczęściej od ok. 200 mg- 450mg/dm³ rozpuszczonych składników mineralnych. Wody te nie wyróżniają się znaczącą zawartością składników mających znaczenie fizjologiczne a zawartość w nich sodu, chlorków, siarczanów nie może przekraczać stężeń uznanych za optymalne w wodzie do spożycia bez ograniczeń, tj. 200 mg/dm. Wody źródłane są przydatne do picia i przygotowywania napojów i pokarmów, przy braku oddziaływania na ich właściwości smakowe.

Najmniej liczną grupę stanowią wody określane obecnie – podobnie jak w przepisach niemieckich – jako „stołowe, mimo, że nie są raczej przeznaczone do codziennego picia bez ograniczeń. Wg aktualnych kryteriów, woda stołowa to słabozmineralizowana naturalna mineralna lub woda źródłana, do której dodano wodę mineralną wysokozmineralizowaną lub określoną ilość składników mineralnych, takich jak sód, potas wapń, magnez, chlorki, wodorowęglany, w stężeniach oddziałujących korzystnie na organizm człowieka. Wody te podobnie jak wysokozmineralizowane naturalne wody mineralne, mogą być zalecane osobom pracujących fizycznie w uciążliwych warunkach termicznych ale też sportowcom.

PODSUMOWANIE

Przedstawione różnice w kryteriach klasyfikacji i oceny mineralnych wód leczniczych i naturalnych wód mineralnych wynikają z różnego ich przeznaczenia, o którym decydują stężenia składników zapewniających działanie lecznicze lub tylko prozdrowotne- profilaktyczne. W odróżnieniu od wód leczniczych, które powinny być stosowane wg wskazań lekarskich w odpowiedniej dawce dziennej i określonym czasie kuracji, naturalne wody mineralne, zwłaszcza średnio- i niskozmineralizowane mogą być spożywane bez szczególnych ograniczeń. Z tych względów w naturalnych wodach mineralnych limituje się bardziej rygorystycznie zawartość arsenu, radonu, fluorków a także wymaga się aby woda nie posiadała nieakceptowalnych cech organoleptycznych (zapachu, barwy, mętności) nawet, gdy są one naturalnymi właściwościami tej wody. Dla zapewnienia akceptowalnych cech dopuszczalne jest poddawanie wody surowej filtracji mechanicznej, a także napowietrzaniu w celu utlenienia i wytrącenia składników nietrwałych (żelazo, mangan, i niekiedy odgazowaniu w celu usuwania śladów siarkowodoru czy radonu).

Żadna z tych procedur nie jest dopuszczalna do stosowania w udostępnianiu leczniczych wód mineralnych, których stosowanie wymaga przede wszystkim zapewnienia efektywności terapeutycznej.

Piśmiennictwo

1. Bruhl W, Brzozowski R. Vademecum lekarza ogólnego. Wyd. PZWL, Warszawa. 1990 :891.
2. Dowgiałło J, Karski A, Potocki J. Geologia surowców balneologicznych. Wyd. Geol. Warszawa. 1969.
3. Dadlez J, Kubikowski P. Farmakologia i toksykologia leków. 1970.
4. Drexel H et al. Physicalische Medizin. Grundlagen. Thermo- und Hydrotherapie. Hippokrates Verlag. Stuttgart. 1990.
5. Drobnik M, Latour T. Ocena możliwości wykorzystania do kąpeli leczniczych mieszanin wód siarczkowo-siarkowodorowych z wodami miocenskimi zawierającymi związki huminowe. Acta Balneologica. 2010;2:115-123.
6. Goldman M, Dace JC. Inorganic arsenic compound are they cancerogenic, mutagenic, teratogenic. Environ. Geochem. Health. 1991;13:179-191.
7. Górski J, Latour T, Siepak M, Drobnik M, Sziwa D. Wody zabarwione w utworach miocenu środkowej Wielkopolski- występowanie, geneza, możliwości wykorzystania w przyrodolecznictwie. Studia i Prace z Geografii i Geologii. Bogucki Wydawnictwo Naukowe. Poznań. 2014;40.
8. Gutenbrunner Chr, Hildebrand G. Handbuch der Heilwasser Trinkkuren.
9. Theorie und Praxis. Sonntag Verlag Stuttgart. 1994:218.
10. Husson GP, Latour T, Lulek J. Caracteristique chimique et étude de cytotoxicité d'une eau souterraine polonaise de Brązewo. Cahiers d'Association Scientifique Europeenne pour l'Eau et la Santé. 1996;1(1):43-48.
11. Łozinski AA. Wykłady balenologii ogólnej. PZWL Warszawa. 1953:28.
12. Lendle L. Kritische zur Arsenotherapie. Zangew. Bäder Klimaheilkunde. 1959;6:60-66.
13. Michel G. Mineral und Thermalwässer. Allgemeine Balneologie w Lehrbuch der Hydrogeologie Band 7. Gebrüder Bornstraeger. Berlin Stuttgart. 1997:12-29.
14. Seńczuk W. Toksykologia. Podręcznik dla studentów, lekarzy i farmakologów. PZWL. Warszawa 1999.
15. Szmytówna M. Nowoczesna klasyfikacja leczniczych wód mineralnych. Pamiętnik Zjazdu Balneoklimatycznego w Inowrocławiu. 1954:23-26.
16. Straburzyńska-Lupa A, Straburzyński G. Fizjoterapia z elementami klinicznymi T. Z. PZWL. Warszawa 2008.
17. Veryho N, Ponikowska I, Latour T. Natural humus acids waters- thier possible use in medicine. Balneo Research Journal. 2016;7(2):86 (41th World Congress of ISMH- Bukareszt).
18. Veryho N, Ponikowska I, Latour T. Humus Acids. Physico- Chemical Properties, the Mechanism of Action and Applications in Balneotherapy. Acta Balneologica. 2016;1(143):50-54.
19. Prawo geologiczne i górnicze (Dz. U. Z 2005 r. Nr 228 poz. 1947).
20. Ustawa z 28.07.2005 o lecznictwie uzdrowiskowym, uzdrowiskach i obszarach ochrony uzdrowiskowej oraz o gminach uzdrowiskowych (Dz. U. Nr 167 poz. 1399) z późniejszymi uzupełnieniami.
21. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 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 (Dz. U. Nr 80 poz. 565).
22. Ustawa z 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia (Dz. U. z 2010r Nr 136) z późn. zm.
23. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 31.03.2011r w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródłanych i wód stołowych (Dz. U. Nr. 85 poz. 466).
24. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/54/WE z 18.06.2009r w sprawie wydobywania i wprowadzania do obrotu naturalnych wód mineralnych.
25. BN-75/9567-08 Butelkowane wody stołowe.

Konflikt interesów:

Autor nie zgłasza konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 26.09.2018

Zaakceptowano: 23.10.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Teresa Latour

Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – Państwowy Zakład Higieny
Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych,
60-823 Poznań, ul. Słowackiego 8
tel.: 61 854 64 97
e-mail: teresa.latour@gmail.com

Walidacja metody oznaczania fluorków w wodach mineralnych i leczniczych

Determination of Fluorides in Mineral and Curative Water – Method Validation

Anna Mika, Katarzyna Wątor, Ewa Kmiecik

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,
Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Kraków, Polska

STRESZCZENIE

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r., o charakterze leczniczym wód decydują składniki swoiste, np. fluorki. Woda zawierająca minimum 2 mg/L fluorków może być zakwalifikowana jako woda lecznicza, fluorkowa. Niniejsza praca prezentuje walidację metody oznaczania fluorków w wodach mineralnych i leczniczych przy użyciu spektrofotometru DR2800 firmy HACH Lange. Badania wykonano na próbkach wód termalnych o wysokiej mineralizacji oraz wysokozmineralizowanych wód leczniczych. W procesie walidacyjnym wyznaczono wartości podstawowych parametrów metody badawczej (liniowość, precyzja, dokładność, niepewność), które korespondują z danymi literaturowymi, są zadowalające i wskazują na możliwość wykorzystania badanej metody również dla tego typu wód.

Słowa kluczowe: fluorki, walidacja, wody lecznicze, spektrofotometria

SUMMARY

According to the Regulation of the Minister of Health of 13 April 2006 the curative character of water give them specific components, e.g. fluorides. Water containing fluorides in concentration at least 2 mg/L can be qualified as a fluoride curative water. This paper presents a spectrophotometry method validation for the determination of fluorides in the mineral and curative waters using a HACH Lange DR2800 spectrophotometer. The analyses were carried out using samples of thermal and curative water with a high Total Dissolved Solids amount. The obtained parameters of the method being verified (linearity, precision, accuracy, uncertainty) correspond with the literature data and are satisfactory. This means that chosen method fits for the purpose of analysis of such type of water.

Key words: fluorides, validation, curative water, spectrophotometry

Acta Balneol, TOM LX, Nr 4(154);2018:258-263

WSTĘP

FLUORKI W WODACH

Na temat korzyści oraz niebezpieczeństw związanych z występowaniem fluorków w wodach (przede wszystkich tych, które są przeznaczone do spożycia) od wielu lat toczą się spory. Badania prowadzone w tym temacie wskazują, że mogą mieć one działanie rakotwórcze, a ich spożywanie stanowi zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka [1]. Udowodniono jednak, że w odpowiednich niewielkich dawkach stanowią rozwiązanie problemów związanych z uzębieniem, gdyż działają przeciwpróchniczo [2] oraz biorą udział w mineralizacji tkanek kostnych [3]. Fluor zwiększa mineralizację i odporność szkliwa oraz zmniejsza działanie bakterii [4]. Głównym źródłem fluoru w profilaktyce próchnicy jest woda pitna, która powinna pokrywać 2/3 dobowego

zapotrzebowania na ten pierwiastek. Dla dorosłego człowieka dzienne zapotrzebowanie na fluor wynosi 0,5-1 mg. Fluor w optymalnej ilości w wodzie chroni uzębienie przed próchnicą w około 60% [4]. Na podstawie badań farmakodynamicznych prowadzonych na zwierzętach stwierdzono również, że wysokie stężenia fluorków w wodach mogą powodować zwiększoną penetrację jonu wapniowego do wnętrza komórek [5], a wody zawierające fluorki mogą być stosowane w kuracjach pitnych [6] i traktowane jako lecznicze.

Fluor występuje w wodach podziemnych w formie fluorków, głównie w postaci jonów prostych: F^- , HF_2^- , HF^0 oraz w kompleksach z glinem, żelazem i krzemem [7].

Głównym czynnikiem wpływającym na występowanie fluorków w wodach jest obecność fluorytu (Ca_2F) i jego niska rozpuszczalność [8].

Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 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 o leczniczym charakterze wód* decydują składniki swoiste, np. fluorki. Woda zawierająca minimum 2 mg/L fluorków może być zakwalifikowana jako woda lecznicza, fluorkowa. Należy jednak pamiętać, że za wodę leczniczą uznawana jest woda podziemna, która pod względem chemicznym i mikrobiologicznym nie jest zanieczyszczona i cechuje się naturalną zmiennością cech fizycznych i chemicznych [9, 10]. Za wody mineralne zgodnie z obowiązującym prawem [9] uznaje się wody zawierające w 1 dm³ co najmniej 1000 mg rozpuszczonych składników, w tym w szczególności: chlorków, siarczanów i wodorowęglanów sodu, wapnia i magnezu, występujących w poszczególnych wodach w różnych stosunkach ilościowych. Wody te można również na tej podstawie zakwalifikować jako lecznicze [9, 10].

METODY BADAŃ

W literaturze można znaleźć kilka metod polecanych do oznaczania fluorków w wodach. Wśród nich wymienia się m.in. metodę spektrofotometryczną z odczynnikami SPADNS [11]. Podstawą metody jest reakcja fluorków z barwnym kompleksem cyrkonu i SPADNS (sól sodowa kwasu psulfonofenyloazochromotropowego). Pomiar wykonywany jest spektrofotometrycznie przy długości fali 570 nm. Jednak w metodzie tej interferencje mogą powodować między innymi siarczany w stężeniach większych niż 100 mg/L, co przy analizie wielu wód mineralnych i leczniczych stanowi duży problem [9]. Inną z metod proponowanych do oznaczania fluorków jest metoda chromatografii jonowej (IC) [12]. Pozwala ona na równoczesne oznaczanie fluorków wraz z innymi anionami. Jest ona powszechnie stosowana przez akredytowane laboratoria wykonujące badania wód i po odpowiednim przygotowaniu próbki (m.in. rozcieńczeniu) może być stosowana do wód charakteryzujących się wysokimi zawartościami substancji rozpuszczonych mineralnych. Jednak nie ma możliwości jej zastosowania w terenie [9]. Do oznaczania fluorków w wodach wykorzystuje się również elektroforezę kapilarną oraz metodę potencjometryczną z zastosowaniem elektrody jonoselektywnej. W literaturze można znaleźć porównanie tej ostatniej oraz spektrofotometrii będącej przedmiotem dyskusji w prezentowanym artykule. Elektroda jonoselektywna okazuje się być bardziej korzystna przy analizie wód o mineralizacji do 5 g/L oraz stężeniu siarczanów poniżej 1000 mg/L, przy stężeniu fluorków do 1,5 mg/L. Dla próbek o wyższej mineralizacji, zawierających więcej niż 1,5 mg F/L i mniej niż 1000 mg/L siarczanów, metoda spektrofotometryczna daje lepsze rezultaty [13].

WALIDACJA

Zgodnie z definicją z przewodnika Eurachem walidacją nazywamy proces, w którym weryfikowana jest przydatność metody do określonego zastosowania [14]. Podczas procedury walidacyjnej wyznacza się szereg parametrów metody potwierdzających jej dopasowanie do realizacji założonego celu

(analizy konkretnego rodzaju próbek) [15]. Najważniejszymi są: liniowość i zakres stosowalności, precyzja, dokładność oraz niepewność.

MATERIAŁY I METODY

Ze względu na nieskomplikowaną metodykę, stosunkowo niski koszt wykonania badań oraz możliwość ich realizacji w terenie, do oznaczania fluorków wybrano metodę spektrofotometryczną przy użyciu spektrofotometru DR2800 firmy HACH Lange. Walidacja metody spektrofotometrycznej w zakresie oznaczeń fluorków została przeprowadzona na trzech naturalnych wodach charakteryzujących się wysoką mineralizacją oraz różną zawartością analizowanego wskaźnika. Wykorzystano próbki wody termalnej o typie hydrochemicznym: siarczanowo-chlorkowo-sodowo-wapniowym (zgodnie z klasyfikacją Szczukariewa-Prikońkiego) [16]. Mineralizacja badanej wody wynosi ok. 2,5 g/L. Temperatura wody zmierzona na głowicy waha się między 80 a 86°C. Stężenie fluorków zmienia się w przedziale od 2,7 do 3,2 mg/L [17]. Wodę tę oznaczono w dalszych analizach jako wodę A. Badaniom poddano również naturalne wody lecznicze charakteryzujące się mineralizacją rzędu 13 g/L o typie hydrochemicznym chlorkowo-sodowym, siarczkowym, jodkowym i stężeniem fluorków w zakresie 1-2 mg/L (oznaczone w eksperymencie jako woda B) oraz lecznicze wody chlorkowo-sodowe, żelaziste, jodkowe, fluorkowe o mineralizacji powyżej 20 g/L i stężeniu fluorków 3-4 mg/L (oznaczone symbolem C) [18]. Probki pobierano zgodnie z procedurami opisanymi w normie 5667-11 [19]. Zanim pobrano próbki sprawdzono stabilność parametrów nietrwałych (pH, PEW, temperatura), mierząc je w systemie online. Probki pobrano do sterylnych, plastikowych pojemników. Ze względu na metodykę badania próbki nie były w żaden sposób utrwalane.

MATERIAŁY REFERENCYJNE I PRÓBKİ KONTROLNE

W celu przeprowadzenia pełnego procesu walidacyjnego z ujęcia A oprócz próbek normalnych pobrano również próbki kontrolne: próbki dublowane, które posłużyły do oszacowania niepewności oznaczeń oraz oceny ich precyzji, próbki znaczone, których wyniki wykorzystano do wyznaczenia dokładności metody, próbki zerowe (wodę dejonizowaną), aby obliczyć granicę oznaczalności metody oraz znaczone próbki zerowe (wodę dejonizowaną z dodatkiem wzorca) by określić liniowość badanej metody [20, 21].

Podczas eksperymentu korzystano ze wzorca fluorkowego firmy HACH Lange o stężeniu 1,0 mg/L.

METODY I WYPOSAŻENIE

Badania prowadzono z wykorzystaniem testów kuwetowych LCK 323. Analiza opiera się na reakcji z cyrkonem, z którym jony fluorkowe tworzą bezbarwny kompleks fluorku cyrkonu (obecny czerwony pigment cyrkonu traci kolor). W przypadku tych testów interferencji nie powodują wysokie stężenia siarczanów (powyżej 200 mg/L), chlorków (nawet 7000 mg/L), żelaza (>10 mg/L), manganu (>30 mg/L) oraz obecność glinu w analizowanych próbkach. Pomiar absorbancji wykonywany jest przy długości fali 588 nm. Zakres metody dla oznaczania fluorków według danych producenta to

0,1 do 2,5 mg/L. Spektrofotometr po uruchomieniu wykonuje samokontrolę systemu oraz λ -kalibrację. Aparat jest systematycznie kalibrowany i sprawdzany przez serwis, a jego oprogramowanie jest aktualizowane. Przed wykonaniem badania próbki schłodzone do temperatury 20°C, zgodnie z zaleceniami producenta [22].

W pierwszym etapie pomiarów kuwetę z czystym odczynikiem wstawiono do fotometru jako próbkę ślepą, następnie dodano 3 ml badanej próbki, odpowiednio wymieszano, odczekano minutę i ponownie przeprowadzono badanie umieszczając kuwetę w aparacie.

PARAMETRY WALIDACYJNE OPRACOWANEJ METODY

LINIOWOŚĆ

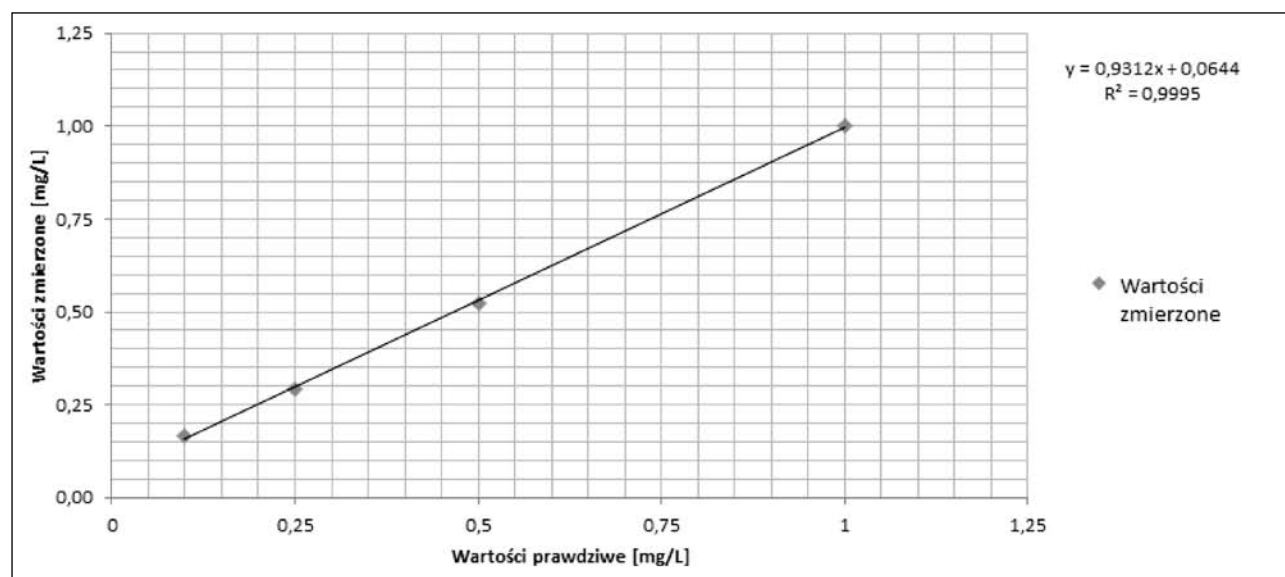
Na podstawie wyników badań dla próbek znaczonych (woda dejonizowana z dodatkiem wzorca) o stężeniach 0,1, 0,25, 0,5 oraz 1,0 mg/L wyznaczono liniowość metody (ryc. 1). Otrzymane wyniki (współczynnik korelacji na po-

ziomie 0,999) potwierdzają, że metoda jest liniowa w tym zakresie [15].

PRECYZJA

Do oceny precyzji walidowanej metody posłużyły wartości względnego odchylenia standardowego (RSD) obliczone na podstawie wyników uzyskanych z analizy wód naturalnych oraz próbek znaczonych. Próbki znaczone cechują się niższymi stężeniami niż próbki wody surowej ze względu na dodanie wzorca o stężeniu 1,0 mg/L w odpowiednich proporcjach do naturalnych wód, które charakteryzują się wyższymi zawartościami tego jonu. Otrzymane wartości przedstawiono w tabeli 1.

Zgodnie z danymi literaturowymi [23] względne odchylenie standardowe (RSD) może się wahać od 1% przy wysokich stężeniach do nawet 30% przy bardzo niskich stężeniach analizowanego składnika. Otrzymane wartości są zadowalające (dla różnych poziomów stężeń) i potwierdzają, że precyzja walidowanej metody jest prawidłowa dla analizowanej zawartości fluorków.



Rycina 1. Wykres liniowości

Tabela 1. Precyzja walidowanej metody

Próbka	Średnie stężenie [mg/L]	Liczba powtórzeń pomiarów	RSD [%]
Próbka nr 1 (zerowa znaczone)	0,17	6	4,34
Próbka nr 2 (zerowa znaczone)	0,52	6	4,75
Próbka nr 3 (zerowa znaczone)	1,00	6	2,52
Próbka nr 4 (woda A + wzorzec)	2,81	7	1,95
Próbka nr 5 (woda A)	3,04	7	6,85
Próbka nr 6 (woda B)	1,76	7	1,05
Próbka nr 7 (woda C)	4,41	7	0,65

Tabela 2. Dokładność walidowanej metody

Próbka	Wartość prawdziwa [mg/L]	Średnia wartość zmierzona [mg/L]	Odzysk (R) [%]
Próbka nr 1 (zerowa znaczone)	0,1	0,17	166,5
Próbka nr 2 (zerowa znaczone)	0,25	0,29	116,7
Próbka nr 3 (zerowa znaczone)	0,5	0,52	104,2
Próbka nr 4 (wzorzec)	1,0	1,00	100,0
Próbka nr 5 (woda A + wzorzec)	2,84	2,72	96,2
Próbka nr 6 (woda A + wzorzec)	2,53	2,52	99,3
Próbka nr 7 (woda A + wzorzec)	2,02	2,06	104,8

DOKŁADNOŚĆ

Dokładność walidowanej metody wyznaczono na podstawie wyników pomiarów dla znaczonych próbek wysoko-zmineralizowanej wody termalnej oraz wody dejonizowanej z dodatkiem wzorca (tab. 2). Dokładność wyrażono jako procent odzysku (R).

Zgodnie z danymi literaturowymi odzysk może się wahać w granicach od 50% do 120% w przypadku niskich stężeń analizowanego wskaźnika [23, 24]. Wyniki uzyskane podczas walidacji metody spektrofotometrycznej przy użyciu spektrofotometru DR2800 firmy HACH Lange wahają się między 96% a 167% dla próbek wody dejonizowanej z dodatkiem wzorca oraz 96%-105% dla próbek naturalnej wody termalnej zmieszanej w odpowiednich proporcjach ze wzorcem o stężeniu 1,0 mg/L. Większość wyników koresponduje z danymi literaturowymi, zatem dokładność metody należy uznać za zadowalającą.

Odzysk obliczony dla najniższego stężenia fluorków (0,1 mg/L) przekracza dopuszczalne normy, co oznacza małą dokładność aparatu dla niskich stężeń (i może być spowodowane dużym rozcieńczeniem próbki) oraz znajduje również potwierdzenie w obliczonej granicy oznaczalności, wyższej niż ta określana przez producenta. Metoda ta powinna być stosowana w tak niskich stężeniach tylko w celach orientacyjnych.

GRANICA OZNACZALNOŚCI

Granica oznaczalności (LOQ) to najniższe stężenie, które można oznaczyć z akceptowalnym poziomem dokładności i precyzji [14]. Najbardziej znaną i powszechnie stosowaną metodą wyznaczania granicy oznaczalności są wzory zaproponowane przez Fleming i wsp. [25]:(1)

$$LOQ = \bar{x}_{\text{ślepa}} + 6s_{\text{ślepa}} \quad (1)$$

gdzie:

– $\bar{x}_{\text{ślepa}}$ – średnie stężenie w próbkach ślepych (woda dejonizowana),

$s_{\text{ślepa}}$ – odchylenie standardowe dla serii powtórzeń pomiarów ślepej próbki.

Zgodnie z informacją producenta, granica oznaczalności dla spektrofotometru DR2800 firmy HACH Lange przy użyciu testów kuwetowych LCK 323 wynosi 0,1 mg/L.

Jednak mierząc próbki o mniejszych zawartościach fluorków pomimo informacji o uzyskaniu wyniku niższego niż podawana granica, aparat wyświetla szacunkową wartość. Na tej podstawie, korzystając z laboratoryjnych próbek ślepych, wyliczono granicę oznaczalności (LOQ) i wynosi ona 0,16 mg/L. Odnosząc się do zaleceń EURACHEM [15], odpowiednie RSD i odzysk otrzymano dopiero dla stężeń na poziomie 0,25 mg/L, więc ta wartość może być uznana za wiarygodną granicę oznaczalności fluorków przy prowadzeniu badań omawianą metodą.

NIEPEWNOŚĆ

W celu oszacowania niepewności zidentyfikowano główne rodzaje błędów, które wpływają na jej wartość. Szacowanie wykonano metodą eksperymentalną i uwzględniono udziały związane z opróbowaniem, precyzją i dokładnością. Aby oszacować niepewność związaną z poborem wykorzystano wyniki dla 8 par próbek normalnych i dublowanych wody A.

Analizę wariancji wykonano na podstawie metodyki opisanej w literaturze [26, 27]. Obliczenia wykonano w programie ROBAN (www.rsc.org/Membership/networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/ROBAN.asp).

Szacowanie niepewności wykonano na podstawie wyników uzyskanych metodą robust Anova, opierając się na odchyleniach standardowych i przyjmując jako współczynnik rozszerzenia $k=2$, dla 95% poziomu prawdopodobieństwa. Niepewność opróbowania oszacowano na poziomie 4,06%. Należy jednak pamiętać, że szacowanie niepewności na podstawie danych eksperymentalnych, z uwzględnieniem wyników dla próbek dublowanych uwzględnia jedynie błędy losowe i nie bierze pod uwagę błędów systematycznych [21]. Niepewność związaną z precyzją przyjęto jako równą najwyższej wartości obliczeń RSD (tab. 1) dla wielokrotnego powtórzenia pomiaru dla próbek naturalnych oraz znaczonych – 6,85%. Z kolei udziały pochodzące z dokładności wykonywanych pomiarów zostały oszacowane na podstawie obliczeń odzysku dla środowiskowych próbek znaczonych jako 4,8%, a dla niskich stężeń odpowiednio 16,7% (stężenie fluorków na poziomie 0,25 mg/L) i 66,5% (dla wyników na granicy oznaczalności – 0,1 mg/L). Oszacowana na tej podstawie niepewność złożona wynosi 67% dla wyników bliskich granicy oznaczalności, 18,5% dla stężeń ok. 0,25 mg/L i 9,3%

dla wyższych stężeń. Złożona niepewność rozszerzona ($k=2$, 95%) jest równa odpowiednio 134% dla najniższych zawartości fluorków, 37% przy stężeniu F⁻ bliskiej 0,25 mg/L i 18,6% dla wód, w których stężenie fluorków przekracza 0,25 mg/L. Uzyskana wartość niepewności jest zadowalająca, za wyjątkiem wartości obliczonej dla najniższych możliwych do analizy stężeń. Biorąc jednak pod uwagę fakt, że granica oznaczalności wyznaczona na podstawie wzorów Fleminga oraz wytycznych EURACHEM [15] jest wyższa niż ta deklarowana przez producenta, otrzymane wyniki należy uznać za wiarygodne.

DYSKUSJA I WNIOSKI

Po wykonaniu eksperymentu walidacyjnego uwzględniającego badania różnych typów wód, analizę próbek znaczących oraz samego wzorca i wyznaczeniu parametrów badawczych można stwierdzić, że wybrana metoda spektrofotometryczna może być stosowana do oznaczania fluorków w wodach leczniczych, mineralnych i termalnych dla stężeń fluorków od 0,25 do 4,5 mg/L. Parametry metody określone podczas eksperymentu walidacyjnego korespondują z wymaganiami opisanymi w literaturze i są akceptowalne.

Wyniki dla próbek wody C porównano również z wynikami analizy przeprowadzonej przez akredytowane laboratorium przy użyciu metody chromatografii jonowej, najczęściej polecanej w literaturze [7]. Podczas analizy wykonanej w ramach opisywanej walidacji otrzymano w próbkach wody C średnie stężenie fluorków na poziomie 4,41 mg/L, przy niepewności 18,6%, a zatem uwzględniając niepewność uzyskano wynik w przedziale $4,41 \pm 0,82$ mg/L. Natomiast stężenie fluorków w tych samych wodach oznaczone metodą chromatografii jonowej wyniosło $3,96 \pm 0,43$ mg/L (niepewność równa 9,2%). Otrzymane wyniki są porównywalne, szczególnie gdy uwzględniona zostanie niepewność pomiaru. Podawanie niepewności jest niezwykle ważne dla wiarygodności wyników [18]. Na podstawie uzyskanych wartości należy uznać, że metoda spektrofotometryczna może być wykorzystana do oznaczania fluorków (o stężeniach wyższych niż 0,25 mg/L) w tego typu wodach, szczególnie gdy badania mają być wykonane w terenie.

Problem oznaczania fluorków jest obecny w literaturze naukowej na całym świecie, szukane są nowe możliwości pozwalające na oznaczenie kilku parametrów jednocześnie [28]. Otrzymywane parametry metody potencjometrycznej są na podobnym poziomie, jak te opisujące zastosowaną metodę spektrofotometryczną, np. odzysk kształtuje się na poziomie 105-117% [28].

W opisywanych w literaturze badaniach fluorków z użyciem chromatografii jonowej, w podobnym zakresie stężeń (0,1-5 mg/L), również otrzymano porównywalne parametry, np. współczynnik korelacji na poziomie 0,9988 [29], a w przypadku walidowanej metody wyniósł on 0,9995. W przyszłości planowane jest rozszerzenie eksperymentu o inne spektrofotometry.

Praca finansowana z umowy AGH 15.11.140.023 oraz umowy AGH 11.11.140.797

Piśmiennictwo

1. Marshall E. The fluoride debate: one more time. *Science*. 1990;247:276-277.
2. Davies BE, Bowman Ch, Davies TC, Selinus O. *Medical Geology: Perspectives and Prospects*, Revised Edition, Springer Science + Business Media Dordrecht 2013. DOI 10.1007/978-94-007-4375-5_1.
3. Kabata-Pendias A, Pendias H. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wyd. 2 Wyd. Nauk. PWN, Warszawa. 1999:398.
4. Wójcicka A., Zalewska M., Czerech E., Jabłoński R., Grabowska S.Z., Maciorkowska E., *Próchnica wieku ro zwojowego chorobą cywilizacyjną*, *Przegl Epidemiol* 2012; 66: 705 - 711
5. Drobniak M, Latour T. Fizjologiczne znaczenie składników mineralnych dostarczanych z wodą naturalną na podstawie badań farmakodynamicznych niektórych wód leczniczych. *Państwowy Zakład Higieny, Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych w Poznaniu. J. Elementol.* 2006;11(3):259-270.
6. Latour T, Smętkiewicz K. Właściwości fizykochemiczne i chemiczne wód geotermalnych i ich zastosowanie lecznicze ze szczególnym uwzględnieniem wody z odwiertu PiG. *Biuletyn Uniejowski*. 2012;1:79-93.
7. Witczak S, Kania J, Kmiecik E. Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. *Biblioteka Monitoringu Środowiska*. Warszawa 2013.
8. Hem JD. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. 4th ed. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper. 1989;2254:264.
9. Dz.U. 2006 nr 80 poz. 565, Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 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. Warszawa 2006.
10. PGG, Ustawa Prawo Geologiczne i Górnicze z dnia 9 czerwca 2011 r. – Dz.U. 2011 nr 163 poz. 981 z późn. zm.
11. PN-C-04588-01:1975: Oznaczanie fluorków metodą kolorymetryczną z odczynnikiem SPADNS. PKN. Warszawa 1975 (norma wycofana bez zastąpienia).
12. PN-EN ISO 10304-1:2009: Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów + PN-EN ISO 10304-1:2009/AC:2012. PKN. Warszawa 2009.
13. Czajka K, Latour T. Badanie porównawcze oznaczania jonów fluorkowych metodą spektrofotometryczną i potencjometryczną przy użyciu elektrody jonoselektywnej. *Rocz Panstw Zakł Hig.* 1994;45 (4):347-52.
14. EURACHEM: The Fitness for Purpose of Analytical Methods, 1998. ISBN 0-948926-12-0.
15. Ellison SLR, Williams A. (Eds), Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, 2012. ISBN 978-0-948926-30-3. Dostępny na stronie: www.eurachem.org.
16. Dowgiałło J. (Ed.), Słownik hydrogeologiczny, PiG. Warszawa 2002.
17. Kępińska B, Ciągło J, Możliwości zagospodarowania wód geotermalnych Podhala do celów balneoterapeutycznych i rekreacyjnych. *Geologia*. 2008;34(3):541-559.
18. Wątor K, Kmiecik E, Tomaszewska B. Assessing medicinal qualities of groundwater from the Busko-Zdrój area (Poland) using the probabilistic method/*Environmental Earth Sciences*. 2016;75:1-13.
19. PN-ISO 5667-11, Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 11: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych, 2017.
20. PN-EN ISO 5667-14, Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 14: Wytyczne dotyczące zapewnienia jakości i kontroli jakości podczas pobierania próbek wód środowiskowych i postępowania z nimi, 2016.

21. Mika A, Wątor K, Kmiecik E, Sekuła K. 2018: Determination of iodine in geothermal water samples - preliminary ICP-MS method validation results, W: New Technologies in Water Sector [Dokument elektroniczny]: 10 Eastern European Young Water Professionals Conference: 7-12 May 2018, Zagreb, Croatia: Conference-Proceedings., Bibliogr. 2018: 111–113.
22. HACH Lange, Procedury. Test kuwetowy LCK 323, 2013 <https://pl.hach.com/fluorki-test-kuwetowy-0-1-2-5-mg-l-f/product-downloads?id=26370286127>.
23. AOAC, AOAC Peer-Verified Methods Program. Manual on Policies and Procedures. AOAC International 1998.
24. AOAC, Standard Format and Guidance for AOAC Standard Method Performance Requirement (SMPR) Documents (ver. 12.1; 31-Jan-11). AOAC International 2011.
25. Fleming J, Albus H, Neidhart B, Wegscheider W. Glossary of analytical terms (VII). Accreditation and Quality Assurance. 1997; 2: 51–52.
26. Kmiecik E. Methodological aspects of assessing the chemical status of groundwater. Wydawnictwa AGH. 2011 ISSN 0867-6631; 230: 161–172 (in Polish).
27. Mika A, Sekuła K, Kmiecik E, Wątor K. Assessment the impact of sampler changes on the sampling uncertainty associated with thermal waters/the International Water Association : IWA Polish young water professionals conference: water, wastewater and energy in smart cities: 12-13. September, Cracow 2017: 107–108. Poland: book of abstracts.
28. Changoa G, Palacioa E, Cerdàa V. Potentiometric chip-based multipumping flow system for the simultaneous determination of fluoride, chloride, pH, and redox potential in watersamples, Talanta. 2018; 186: 554–560.
29. Kluk D. Zastosowanie chromatografii jonowej do analizowania próbek środowiskowych, NAFTA-GAZ. 2014; 1.

Wkład autorów:

Według kolejności

Konflikt interesów:

Autorzy nie zgłaszają konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 13.09.2018**Zaakceptowano:** 03.10.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:**Anna Mika**

Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej
 Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, AGH
 al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
 tel.: 12 617 24 04, 12 617 24 28
 e-mail: annamika@agh.edu.pl

Skład izotopowy mineralnych i leczniczych wód butelkowanych Polski: analiza porównawcza w świetle parametrów jakościowych i przyrodniczych

Isotopic Composition of Mineral and Therapeutic Bottled Waters in Poland: Comparative Study in the Light of the Quality and the Environmental Parameters

Adam Porowski, Anastasiia Romanova, Beata Gebus-Czupyt, Magdalena Radzikowska

Instytut Nauk Geologicznych PAN, Warszawa, Polska

STRESZCZENIE

Wstęp: Wody wykorzystywane do butelkowania w przemyśle rozlewniczym są wodami podziemnymi. Butelkowane wody mineralne różnią się między sobą właściwościami fizykochemicznymi, wynikającymi z różnej ilości rozpuszczonych składników mineralnych. Powszechnie stosowany sposób kwalifikacji jakościowej i rodzajowej wód butelkowanych jest oparty na mineralizacji ogólnej i rodzaju rozpuszczonych składników mineralnych, które to decydują w pierwszej kolejności o walorach smakowych, spożywczych oraz zdrowotnych.

Materiał i metody: W celu oceny pochodzenia wód butelkowanych oraz alternatywnej (uzupełniającej) kwalifikacji rodzajowej i jakościowej przeprowadzono pilotażowe badania składu izotopowego dwóch pierwiastków bezpośrednio budujących cząsteczki wody: tlenu i wodoru. Stosunki stabilnych izotopów tlenu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$) oraz wodoru $^2\text{H}/^1\text{H}$ ($\delta^2\text{H}$) zmierzono w 40 wodach butelkowanych powszechnie dostępnych na rynku.

Wyniki: Badane wody należały do trzech typów jakościowych: (i) naturalne wody mineralne, (ii) wody źródłane i (iii) wody lecznicze. Grupa wód kwalifikowanych, jako wody lecznicze wyróżnia się składem izotopowym wyraźnie wzbogaconym w ciężkie izotopy tlenu i wodoru, tj. $\delta^{18}\text{O}$ w zakresie -0.6 — -8.8 ‰ oraz $\delta^2\text{H}$ w zakresie -50.2 — -67.9 ‰ vs VSMOW. Skład izotopowy $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ naturalnych wód mineralnych i wód źródłanych znajduje się w szerokim zakresie wód meteorycznych współczesnego cyklu hydrologicznego.

Wnioski: Skład izotopowy wód leczniczych związany jest silnie z ich genezą i określoną ewolucją geochemiczną w środowisku skalnym, i stanowi o unikalności jakościowej i rodzajowej danej wody. W przypadku naturalnych wód mineralnych i wód źródłanych skład izotopowy wskazuje na lokalizację ujęć (góry – niż Polski) i warunki hydrogeologiczne warstw wodonośnych. Skład izotopowy wód butelkowanych w powiązaniu z ich składem chemicznym może stanowić nowy sposób kwalifikacji jakościowej wód.

Słowa kluczowe: wody butelkowane, wody mineralne, wody lecznicze, jakość wody, pochodzenie wody, skład izotopowy wody, skład chemiczny

SUMMARY

Introduction: The water used by bottling industry to produce mineral bottled water is the groundwater in its origin. The common method of evaluation the quality and the type of bottled waters is based on the total mineralization and the chemical compounds dissolved, which determine the taste of water, edible and healing qualities.

Materials and Methods: In order to evaluate the complementary qualitative qualification and the origin of bottled waters, a pilot study of the isotopic composition of oxygen and hydrogen were performed. The ratios of the stable isotopes of oxygen $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$) and hydrogen $^2\text{H}/^1\text{H}$ ($\delta^2\text{H}$) were analyzed in 40 bottled waters available on the market.

Results: Studied waters belong to three qualitative groups: (i) natural mineral waters, (ii) spring waters and (iii) therapeutic waters. The group of therapeutic waters is characterized by the isotopic composition clearly enriched in the heavy isotopes of oxygen and hydrogen. Isotopic compositions of natural mineral water and spring water belong to wide range of meteoric waters of modern hydrological cycle.

Conclusions: The isotopic compositions of therapeutic waters are strongly connected with their origin and the geochemical evolution in rock environment, which determine the genetic and qualitative uniqueness of such waters. The isotopic composition of natural mineral waters and

spring waters reflect the physiographical localization of water intakes (mountain – lowlands) and aquifer hydrogeological conditions. The combination of two factors, the isotopic and the chemical composition of water in the bottle is better and more complete way of evaluation of the water quality and genetic type.

Key words: bottled water, mineral water, healing water, water quality, origin of water, isotopic composition, chemical composition

Acta Balneol, TOM LX, Nr 4(154);2018:264-271

WSTĘP

Aktualnie na polskim rynku istnieje ponad 300 podmiotów gospodarczych zajmujących się produkcją wód butelkowanych. Według Krajowej Izby Gospodarczej Przemysłu Rozlewniczego (KIGPR) łączna sprzedaż wody w opakowaniach jednostkowych w Polsce przekracza 3 mld L/rok i wykazuje trend wzrostowy. Badania niezależnych instytucji w UE potwierdzają te dane wskazując, że spożycie wody butelkowanej w Polsce w 2016 roku wynosiło średnio około 91,4 L/mieszkańca [1]. Wody wykorzystywane do butelkowania w przemyśle rozlewniczym są wodami podziemnymi ujmowanymi za pomocą studni lub źródeł w różnych miejscach w Polsce, w zróżnicowanych warunkach geologicznych i hydrogeologicznych. Wody butelkowane różnią się między sobą właściwościami fizykochemicznymi, wynikającymi z różnej ilości składników mineralnych rozpuszczonych w wodzie. Wody butelkowane przeznaczone są do spożycia przez ludzi, dlatego też z punktu widzenia legislacji traktowane są jako żywność (produkt spożywczy) i podlegają aktom prawnym normującym ich jakość (w tym bezpieczeństwo pod względem chemicznym i bakteriologicznym), sposób wydobywania, uzdatniania, pakowania i sprzedaży. Na terenie Unii Europejskiej rynek wód butelkowanych regulują głównie dwie dyrektywy: (i) 2009/54/EC – w sprawie wydobywania i wprowadzania do obrotu naturalnych wód mineralnych; oraz (ii) 98/83/EC – określająca standardy jakościowe dla wód przeznaczonych do spożycia. W Polsce obowiązują przepisy dostosowane do standardów unijnych: rynek wód butelkowanych reguluje Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródlanych i stołowych. Wymienione przepisy normatywne wprowadzają trzy kategorie wód butelkowanych: (i) naturalne wody mineralne, (ii) wody źródlane oraz (iii) wody stołowe. Formalna kategoryzacja związana jest głównie ze sposobem ujmowania wody podziemnej i poziomem zachowania naturalnych parametrów fizykochemicznych i biologicznych. O walorach smakowych, spożywczych oraz zdrowotnych danej wody decydują w pierwszej kolejności ilość i rodzaj rozpuszczonych w wodzie składników mineralnych. Powszechnie stosowany sposób kwalifikacji jakościowej i rodzajowej wód butelkowanych opiera się o mineralizację ogólną, rodzaj rozpuszczonych składników mineralnych i sposób ujęcia wód, który w różnym stopniu zapewnia zachowanie naturalnych cech fizykochemicznych. W celu oceny pochodzenia wód butelkowanych oraz uzupełnienia kwalifikacji rodzajowej i jakościowej przeprowadzono pilotażowe badania składu

izotopowego dwóch pierwiastków bezpośrednio budujących cząsteczki wody: tlenu i wodoru. Stosunki stabilnych izotopów tlenu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\delta^{18}\text{O}$) oraz wodoru $^2\text{H}/^1\text{H}$ ($\delta^2\text{H}$) porównano w 40 wodach butelkowanych kwalifikowanych jako naturalne wody mineralne, wody źródlane i wody lecznicze.

MATERIAŁY I METODY

Stosunki stabilnych izotopów tlenu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ i wodoru $^2\text{H}/^1\text{H}$ zostały pomierzone w wodach butelkowanych powszechnie dostępnych na runku ogólnopolskim lub lokalnym. Do badań wybierano wody niegazowane: wśród nich były wody zarówno naturalnie niezawierające CO_2 jak i poddawane procesowi odgazowania. Wody lecznicze były wodami gazowanymi o naturalnej (lub zbliżonej do naturalnej) zawartości CO_2 pochodzenia naturalnego. Pomiaru składu izotopowego tlenu w wodzie wykonano standardową metodą równoważenia $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ z wykorzystaniem zautomatyzowanego systemu GasBench II z ciągłym przepływem gazu nośnika (tzw. *continuous flow system*), połączonego ze spektrometrem mas MAT253 firmy ThermoFisher Scientific. Próbkę wód o objętości 0,2 ml równoważono z gazowym CO_2 w stałej temperaturze 32°C przez 24h. Pomiaru składu izotopowego wodoru w wodzie wykonano standardową metodą redukcji wody na gorącym chromie (Cr) do gazowego H_2 . Do tego celu wykorzystano zautomatyzowany system H-Device z autosamplerem Combi PAL podłączony do spektrometru MAT253 firmy ThermoFisher Scientific. Próbkę wody o objętości 1,2 µl były redukowane na chromie w temperaturze około 850°C [2] (np. Mühle, Nitzsche, Runge 1981). Wszystkie wyniki oznaczeń izotopowych wyrażono w formie wielkości δ w promilach (‰) w stosunku do międzynarodowego wzorca VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). Dokładność

oznaczeń izotopowych w oparciu o długookresowe oznaczenia serii wzorców wynoszą $\pm 0.25\text{‰}$ dla $\delta^{18}\text{O}$ oraz $\pm 1.0\text{‰}$ dla $\delta^2\text{H}$. Skład chemiczny wód został zaczerpnięty z informacji zawartych na etykietach wód butelkowanych. Oznaczenia wskaźnikowe takie jak pH, przewodnictwo właściwe (SC, µS/cm), rozpuszczony tlen (DO, %) i potencjał redox (Eh, mV) pomierzono w laboratorium z wykorzystaniem mierników HQD40 wyposażonymi w elektrody typu IntelliCal i LDO firmy Hach®. Wszystkie badania izotopowe i wskaźnikowe wykonano w Laboratorium Izotopów Stabilnych (LIS) Instytutu Nauk Geologicznych PAN w Warszawie.

WYNIKI I DYSKUSJA

Zbiorcze zestawienie wyników analiz izotopowych, pomiarów wskaźnikowych oraz zawartości podstawowych

pierwiastków chemicznych w badanych wodach butelkowanych przedstawiono w tabeli 1A. Poglądowe porównanie statystyczne składu chemicznego i izotopowego badanych wód butelkowanych w podziale na trzy grupy rodzajowe przedstawiono w tabeli 1. Lokalizację ujęć wód butelkowanych objętych badaniami izotopowymi na tle głównych prowincji tektonicznych Polski przedstawia rycina 1.

Skład chemiczny wód butelkowanych (tab. 1A) zamieszczony na etykiecie odzwierciedla skład chemiczny tych wód w stanie naturalnym na wypływie z ujęcia. Skład izotopowy O i H butelkowanych naturalnych wód mineralnych i wód źródłanych również nie ulega istotnym zmianom w procesie ujmowania i butelkowania, i odzwierciedla ich stan naturalny. Parametry wskaźnikowe, takie jak pH, SC, Eh czy DO są znacznie bardziej czułe na zmiany warunków występowania wody. Pomiar tych parametrów wykonane dla badanych tutaj wód butelkowanych odzwierciedlają właściwości fizykochemiczne wody w butelce w chwili jej otwarcia i służą do celów porównawczych. O ile wartości pH i przewodnictwa właściwego (SC) dla wód niegazowanych mogą niewiele różnić się od wartości dla tych wód w stanie naturalnym to potencjał redox (Eh) i zawartości rozpuszczonego tlenu (DO) różnią się znacznie. W zależności od takich czynników jak rodzaj opakowania (butelka szklana lub PET), szczelność opakowania, warunki i czas przechowywania wody w opakowaniu (np. sposób magazynowania, ekspozycja na zmiany temperatury i nasłonecznienia), wartości parametrów wskaźnikowych mogą ulegać zmianie. Jednocześnie, szczegółowy monitoring zmian tych parametrów w czasie może być jakościowym wskaźnikiem właściwego przechowywania wody w określonym opakowaniu w kontekście podatności na ewaporację, dyfuzję faz lotnych, a w konsekwencji (w przypadku silnie

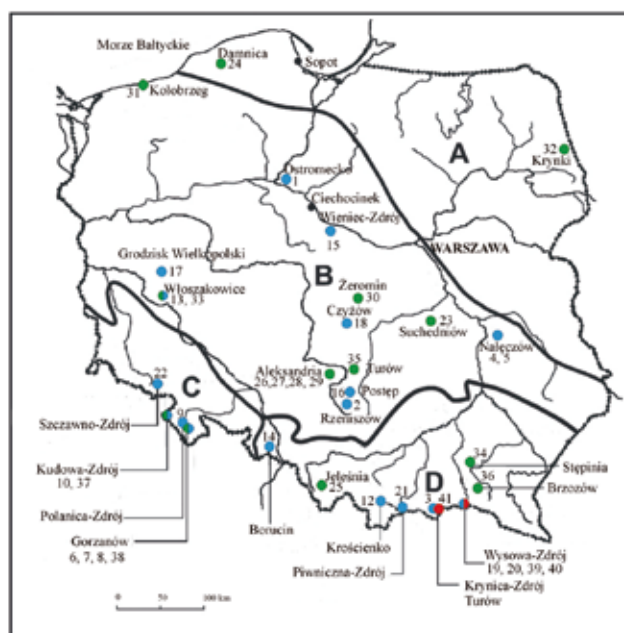
zmineralizowanych wód leczniczych) nawet widoczne wytrącenie osadu z wody.

Wody objęte badaniami należały do trzech kategorii rodzajowych: naturalne wody mineralne, wody źródłane i wody lecznicze. Poszczególne grupy wód różnią się między sobą właściwościami fizykochemicznymi: głównie mineralizacją ogólną i składem chemicznym (tab. 1, tab. 1A). W przypadku naturalnych wód mineralnych oraz wód źródłanych różnice te często nie są znaczne. Jak widać na diagramie Pipera (ryc. 2) wody mineralne i źródłane w dużej mierze posiadają podobną strukturę jonową (podobne stosunki głównych jonów), co jest związane z ich podobnym pochodzeniem. W próbie przebadanych wód butelkowanych naturalne wody mineralne posiadały mineralizację ogólną w granicach od 330.2 do 2795.4 mg/l; dominującym typem hydrochemicznym w tej grupie były wody wodorowęglanowe i wodorowęglanowo-siarczanowe: HCO_3^- -Ca, HCO_3^- -Ca-Mg oraz HCO_3^- - SO_4^{2-} -Ca-Mg. Wody źródłane charakteryzowały się najniższymi mineralizacjami znajdującymi się w przedziale 176.8 – 792.2 mg/l; dominującymi typami hydrochemicznymi wśród wód źródłanych były wody wodorowęglanowe, i sporadycznie wodorowęglanowo-chlorkowe: głównie HCO_3^- -Ca, HCO_3^- -Ca-Mg.

Na tle naturalnych wód mineralnych i wód źródłanych pod względem właściwości fizykochemicznych odznaczają się wody lecznicze (ryc. 2, tab. 1A). Zgodnie z polskim prawodawstwem, wody lecznicze zaliczane są do kopalin, i podlegają regulacjom prawa geologicznego i górniczego (Dz.U. 2011 Nr 163 poz. 981). Wodami leczniczymi określa się obecnie wody podziemne niezanieczyszczone pod względem chemicznym i mikrobiologicznym, odznaczające się naturalną zmiennością cech fizycznych i chemicznych, o mineralizacji ogólnej nie mniejszej niż 1000 mg/l lub o określonej zawartości jednego

Tabela 1. Statystyczne porównanie składu chemicznego i izotopowego badanych wód butelkowanych w podziale na trzy grupy rodzajowe: naturalne wody mineralne, wody źródłane i wody lecznicze. DO – zawartość rozpuszczonego tlenu, TDS – mineralizacja ogólna w mg/l; stężenia pierwiastków chemicznych w mg/l, wartości δ w ‰ vs VSMOW

	naturalne wody mineralne, n = 21				wody źródłane, n = 16				wody lecznicze, n = 3			
	średnia	mediana	max	min	średnia	mediana	max	min	średnia	mediana	max	min
pH	6.93	6.96	8.00	5.82	7.37	7.52	8.14	5.18	6.50	6.50	6.81	6.18
DO [%]	5.57	5.18	10.19	0.98	7.10	8.22	10.53	0.50	0.66	0.68	0.9	0.4
TDS	883.26	618.00	2795.40	330.20	379.05	322.91	792.2	176.8	14219.61	15509.90	24964.43	2184.50
Na	83.7	14.0	619.9	2.0	18.3	5.1	167.0	2.1	3667.3	4390.0	6168.0	443.8
K	5.3	3.1	24.2	0.1	1.5	1.3	5.0	0.5	137.0	110.0	288.4	12.5
Ca	108.9	107.2	168.0	41.0	66.8	52.1	143.2	35.1	131.9	120.1	198.3	77.4
Mg	26.3	20.8	79.0	10.0	12.2	9.7	32.2	1.0	139.5	30.2	363.8	24.6
Cl	33.5	15.2	319.1	2.0	26.2	7.8	212.7	4.4	1157.9	902.8	2305.0	265.9
SO ₄	62.3	51.0	195.0	12.6	29.1	27.0	94.9	10.3	3.0	3.0	3.0	3.0
HCO ₃	574.1	360.0	1710.0	219.0	230.7	193.3	517.0	79.0	8985.0	8482.0	17161.0	1312.0
$\delta^{18}\text{O}$	-9.55	-9.67	-8.43	-10.46	-9.37	-9.60	-8.36	-10.25	-5.58	-7.33	-0.61	-8.79
$\delta^2\text{H}$	-68.6	-69.6	-63.1	-72.9	-67.4	-67.5	-62.4	-72.6	-58.0	-55.8	-50.2	-67.9

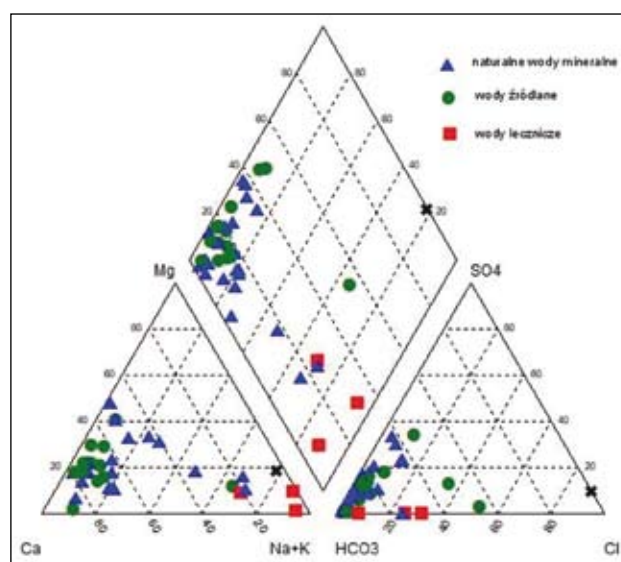


Rycina 1. Lokalizacja ujęć wód butelkowanych objętych badaniami izotopowymi na tle głównych prowincji tektonicznych Polski [3]. Numeracja wód butelkowanych zgodna z tabelą 1A

ze składników, mianowicie: jonu żelazawego – nie mniej niż 10 mg/l, jonu fluorkowego – nie mniej niż 2 mg/l, jonu jodkowego – nie mniej niż 1 mg/l, siarki dwuwartościowej – nie mniej niż 1 mg/l, kwasu metakrzemowego – nie mniej niż 70 mg/l, radonu – nie mniej niż 74 Bq/l i dwutlenku węgla niezwiązanego – nie mniej niż 250 mg/l. Tak więc wody lecznicze należą do osobnego rodzaju wód butelkowanych: nie są przeznaczone do codziennego spożycia, muszą zawierać w swoim składzie chemicznym określone komponenty specyficzne o stężeniu farmakologicznym czynnym, i ze względu na swoje właściwości farmakodynamiczne posiadają certyfikat leku. W badanej serii wód butelkowanych tylko 3 wody należały do wód leczniczych: woda Zuber z Krynicy Zdroju, woda Franciszek i Józef z Wysowej Zdroju. Są to wody typu szczaw z dużą zawartością naturalnego wolnego CO_2 . Typy hydrochemiczne tych wód to $\text{HCO}_3\text{-Na}$, $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$ i $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na-Ca}$; ich mineralizacja ogólna wahała się w przedziale od 2.2 do 24.9 g/l (tab. 1A).

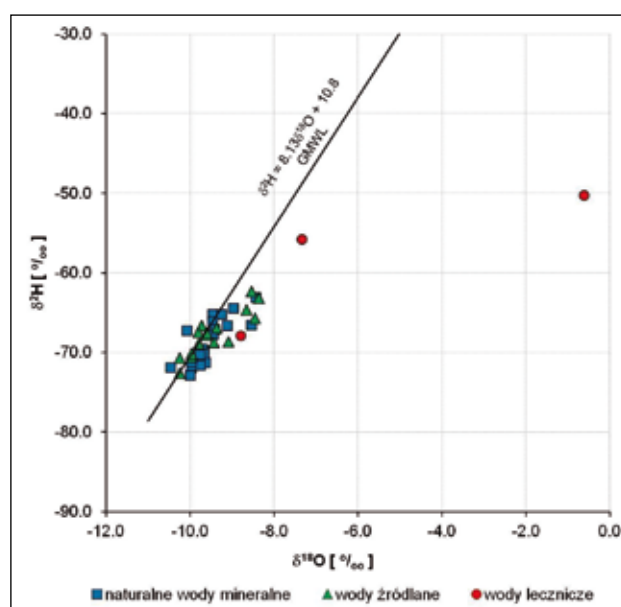
Skład stabilnych izotopów tlenu i wodoru różnego rodzaju naturalnych wód wykorzystuje się w hydrogeologii do identyfikacji pochodzenia wody w środowisku geologicznym. W przypadku wód butelkowanych znajomość składu izotopowego może być dodatkowym pomocnym elementem identyfikującym jej pochodzenie i wskazującym na cechy jakościowe i zdrowotne.

Trzy typy wód leczniczych objętych badaniami wyraźnie różnią się swoim składem izotopowym od pozostałych wód butelkowanych: $\delta^{18}\text{O}$ mieści się w przedziale -0.6 – -8.8 ‰ oraz $\delta^2\text{H}$ w przedziale -50.2 – -67.9 ‰ vs VSMOW (ryc. 3). Szczególnie w przypadku wody Zuber i Franciszek widać,



Rycina 2. Skład chemiczny badanych wód butelkowanych przedstawiony na diagramie Piper. Wartości na osiach w % mval

że ich skład izotopowy jest wzbogacony w ciężkie izotopy tlenu i wodoru, i sytuuje się wyraźnie po prawej stronie światowej linii wód opadowych (ang. *Global Meteoric Water Line* – GMWL). Tego typu wzbogacenie w ciężkie izotopy ^{18}O i ^2H z reguły jest związane ze specyficzną genezą wód podziemnych i może wskazywać na: (i) intensywny udział wody w procesach oddziaływania ze środowiskiem skalnym, zwykle w podwyższonych temperaturach i na dużych głębokościach (efektem jest tzw. dyferencjalne frakcjonowanie izotopowe), i/lub (ii) obecność procesów mieszania się z wodami o innym, tj. niemeteorycznym, pochodzeniu [4-6]. W przypadku trzech wód leczniczych objętych badaniami w niniejszej pracy, ich skład izotopowy jest najprawdopodobniej związany z pro-



Rycina 3. Skład izotopowy badanych wód butelkowanych. Dodatkowe objaśnienia w tekście

APPENDIX

Tabela 1A. Zbiorcze zestawienie wyników analiz izotopowych, pomiarów wskaźnikowych oraz zawartości podstawowych pierwiastków chemicznych w badanych wodach butelkowanych. NWM – naturalna woda mineralna, WZ – woda źródłowa, LWM – lecznicza woda mineralna, TDS – mineralizacja ogólna, SC – przewodnictwo właściwe, Eh – potencjał redox, DO – rozpuszczony tlen

Lp	Nazwa handlowa wody	Lokalizacja ujęcia	Rodzaj wody	pH	Eh		DO	Typ hydro-chemiczny	TDS										[mg/l]					[‰ vs VSMOW]			
					[mV]	[µS/cm]			[%]	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	HCO ₃	F	Ba	Fe	Br	SiO ₂	δ ¹⁸ O	δ ² H				
1	Ostromecko	Ostromecko	NWM	7.03	235.5	839.0	8.87	HCO ₃ -SO ₄ -Ca	618.10	13.0	4.0	123.0	19.0	38.0	91.0	330.0	0.1									-9.11	-66.6
2	Dobrowianka	Rzeniszów	NWM	6.96	228.0	461.0	7.13	HCO ₃ -Ca-Mg	404.12	2.0	0.8	58.1	33.4	3.2	29.2	276.9	0.1	0.33	0							-9.97	-72.0
3	Kropla Beskidu	Tylicz	NWM	7.92	209.0	363.0	5.18	HCO ₃ -Ca-Mg	330.20	14.0	1.2	41.0	16.0	2.0	37.0	219.0										-10.46	-71.9
4	Nałęczowianka	Nałęczów	NWM	7.21	216.0	685.0	8.67	HCO ₃ -Ca-Mg	631.32	10.0	2.4	114.2	21.3	13.1		448.5	0.3								21.52	-9.67	-69.7
5	Cisowianka	Nałęczów	NWM	7.24	235.0	727.0	7.01	HCO ₃ -Ca-Mg	724.90	11.0		130.3	21.9			539.1	0.5								22.1	-9.99	-72.9
6	Carrefour Sudety	Gorzanów	NWM	6.40	221.4	1056.0	4.14	HCO ₃ -Ca-Na	940.82	55.6	4.7	166.0	15.2	31.0	55.0	613.0	0.4									-9.71	-69.6
7	Auchan Sudety	Gorzanów	NWM	6.47	279.0	1014.0	6.93	HCO ₃ -Ca	927.26	53.8	0.1	162.3	15.7	28.7	50.4	616.0	0.2									-9.46	-66.1
8	Mineral Zdrój (Sport)	Gorzanów k. Polanicy Zdroju	NWM	6.67	209.0	1094.0	6.69	HCO ₃ -Ca-Na	943.30	56.8	4.9	161.1	15.3	28.6	51.6	625.0										-9.44	-67.7
9	Staropolanka	Polanica Zdrój	NWM	6.22	237.5	905.0	6.09	HCO ₃ -Ca	755.85	30.6	12.6	124.0	20.8	6.6	32.0	529.0	0.3									-9.78	-70.8
10	Staropolanka Plus	Jeleniów	NWM	6.35	250.7	1288.0	6.05	HCO ₃ -Ca	1273.86	158.0	24.2	104.0	34.1	29.0	100.0	824.0	0.6									-9.67	-70.1
12	Kinga Pienińska	Pienińskie Źródło	NWM	7.58	243.1	516.0	9.47	HCO ₃ -Ca	500.94	9.2	3.5	87.0	12.8	5.3	12.6	360.0	0.1								10.5	-9.63	-71.2
13	Hermes Piotr & Paweł	Włoszakowice	NWM	7.16	268.0	590.0	3.72	HCO ₃ -SO ₄ -Ca	473.41	4.2	0.7	101.2	14.0	17.3	91.4	244.6	0.1									-8.96	-64.5
14	ID'EAU	Borucin	NWM	7.81	267.0	518.0	10.19	HCO ₃ -SO ₄ -Ca	448.24	10.0	1.9	90.7	10.0	8.2	57.3	270.0	0.2									-9.46	-65.2
15	Selenka	Wieniec Zdrój	NWM	8.00	253.6	729.0	4.72	HCO ₃ -SO ₄ -Ca-Mg	633.68	27.0	2.9	107.2	24.3	39.7	97.7	334.8	0.1									-9.24	-65.2
16	Jurajska sport	Postępie	NWM	6.31	277.0	559.0	4.00	HCO ₃ -Ca-Mg	498.50	9.5	3.0	66.9	32.0	7.5	37.3	342.0	0.3									-9.75	-71.6
17	Arctic Plus	Grodzisk Wilk.	NWM	7.81	249.0	474.0	3.84	HCO ₃ -Ca-Mg	409.22	7.9	0.9	82.6	15.2	19.5	26.5	256.3	0.3									-8.43	-63.1
18	Polaris Plus	Czyżów	NWM	7.96	221.0	558.0	4.74	HCO ₃ -SO ₄ -Ca-Mg	487.96	4.7	3.7	98.2	16.4	9.2	105.5	250.2	0.1									-9.40	-67.1
19	Wysowianka Zdrój	Wysowa Zdrój	NWM	5.82	281.0	488.0	4.41	HCO ₃ -Ca-Mg-Na	474.70	29.3	3.1	50.3	23.2	5.3	27.6	335.6	0.3									-10.07	-67.2
20	Wysowianka	Wysowa Zdrój	NWM	6.09	163.0	3040.0	0.98	HCO ₃ -Cl-Na	2795.40	619.9		142.5	47.9	319.1		1666.0										-8.53	-66.5

21	Piwniczanka	Piwniczna Zdrój	NWM	6.24	168.0	1566.0	1.74	HCO ₃ -Ca-Mg-Na	1691.22	128.0	13.0	168.0	79.0	11.0	25.0	1267.0	0.2	-9.97	-71.2		
22	Anka	Szczawno Zdrój	NWM	6.35	237.0	3040.0	2.39	HCO ₃ -Na	2644.30	503.0	14.0	109.0	65.0	48.0	195.0	1710.0	0.3	-9.76	-70.3		
23	Świętokrzyska	Suchedniów	WZ	6.52	234.9	284.0	8.03	HCO ₃ -Cl-Ca-Mg	176.90	5.0	1.0	35.1	9.7	31.4	15.6	79.0	0.1	-8.46	-65.7		
24	Mama i ja	Damnica k. Słupska	WZ	7.90	209.8	327.0	8.41	HCO ₃ -Ca	246.31	8.9	1.7	44.4	5.3	4.4	16.5	165.0	0.2	-8.54	-62.4		
29	Krystaliczne Źródło	Aleksandria	WZ	7.86	209.0	272.0	10.53	HCO ₃ -Ca-Mg	239.18	5.0	1.4	46.1	8.5	5.3		172.7	0.3	-9.61	-67.8		
25	Żywiec Zdrój	Jeleśnia k. Żywca	WZ	7.24	202.7	257.0	8.72	HCO ₃ -Ca	227.92	9.7	1.6	41.7	5.6	4.7	16.6	148.0	0.1	-8.36	-63.2		
26	Aleksandria	Aleksandria	WZ	7.84	244.2	305.0	8.59	HCO ₃ -Ca	244.34	2.5	0.9	52.1	7.3	10.3	27.8	143.4	0.1	-9.09	-68.6		
30	Świecicki Zdrój	Żeromin	WZ	8.14	235.1	366.0	9.00	HCO ₃ -Ca-Mg	429.85	5.1	1.8	84.1	14.9	6.8		317.0	0.2	-9.43	-68.7		
31	Jantar champion	Kołobrzeg	WZ	7.26	226.1	994.0	8.67	Cl-HCO ₃ -Na-Ca	792.20	167.0	5.0	52.1	15.8	212.7	16.7	322.9		-8.66	-64.7		
32	Krynka	Krynki	WZ	7.77	260.0	424.0	7.89	HCO ₃ -Ca-Mg	382.43	3.8	0.8	68.1	18.2	8.9	31.8	250.7	0.1	-10.25	-72.6		
33	Źródłana - Piotr & Paweł	Włoszakowice	WZ	7.46	247.9	566.0	3.49	HCO ₃ -SO ₄ -Ca	430.76	9.1	1.1	94.2	13.4	24.8	94.9	193.3	0.1	-9.72	-66.6		
34	Bieszczady źródło	Stepinie (góra Chełm)	WZ	7.87	262.6	532.0	9.34	HCO ₃ -Ca-Mg	502.66	9.7	2.2	69.1	32.2	6.7	37.0	345.6	0.1	-9.96	-70.5		
27	Primavera	Aleksandria	WZ	7.52	271.6	267.0	5.42	HCO ₃ -Ca	240.33	2.1	1.2	48.1	6.7	5.6	10.3	166.3	0.1	-9.81	-67.5		
28	Aleksandria - Auchan	Aleksandria	WZ	7.80	238.0	304.0	10.01	HCO ₃ -Ca	244.35	2.5	0.9	52.1	7.3	10.3	27.8	143.4	0.1	-9.79	-68.9		
35	Cristal	Turó	WZ	6.66	249.0	379.0	6.64	HCO ₃ -Ca	420.60	14.0	0.5	99.0	1.0		14.0	292.0	0.1	-9.97	-70.1		
36	Iwoniczanka	Brzozów	WZ	7.52	141.0	825.0	7.25	HCO ₃ -Ca-Mg	786.59	27.6		143.2	26.6	30.2	42.0	517.0		-9.37	-66.9		
37	Kudowianka	Jeleniów k. Kudowy Zdroju	WZ	5.18	219.0	370.0	1.14	HCO ₃ -Ca	323.14	2.6	1.6	73.1	10.1	4.6	27.0	204.0	0.2	-9.6	-67.5		
38	Gyranka	Gorzanów k. Polanicy Zdroju	WZ	5.31	255.9	512.0	0.50	HCO ₃ -SO ₄ -Ca	470.0	4.0	2.35	76.0	13.0	13.83	55.0	248.64	0.15	-10.25	-70.7		
39	Józef	Wysowa Zdrój	WL	6.18	189.0	2490.0	0.90	HCO ₃ -Cl-Na-Ca	2184.90	443.8	12.5	120.1	30.2	265.9		1312.0	0.4	-8.79	-67.9		
40	Franciszek	Wysowa Zdrój	WL	6.81	95.8	14520.0	0.68	HCO ₃ -Cl-Na	15521.20	4390.0	110.0	198.3	24.6	2305.0		8482.0		11.3	-0.61	-50.2	
41	Zuber	Krynica Zdrój	WL	6.50			0.40	HCO ₃ -Na	24967.06	6168.0	288.4	77.4	363.8	902.8	3.0	17161.0	0.1	0.43	2.1	-7.33	-55.8

cesami mieszania się wód meteorycznych współczesnego cyklu hydrologicznego z tzw. wodami diagenetycznymi, tj. wodami powstającymi w procesach oddziaływania wody z minerałami ilastymi w zakresie temperatur typowym dla diagenety [7-10]. Tak więc, wody o specyficznym składzie izotopowym posiadają z reguły określoną, unikalną genezę, co stanowi o unikalności jakościowej, i rodzajowej danych wód w kontekście zawartości różnych farmakologicznie czynnych składników swoistych. Należy podkreślić, że nie wszystkie wody zaliczane w Polsce do wód leczniczych charakteryzują się składem izotopowym wzbogaconym w ciężkie izotopy O i H. Wśród wód leczniczych w dużej mierze znajdują się wody o składzie izotopowym, który jest typowy dla współczesnych wód infiltracyjnych, i wówczas nie będą się one izotopowo wyróżniały od wód znajdujących się w kategorii naturalnych wód mineralnych i wód źródłanych.

Skład izotopowy $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ naturalnych wód mineralnych i wód źródłanych zawiera się w szerokim zakresie wód meteorycznych współczesnego cyklu hydrologicznego: zdecydowana większość wód sytuje się na linii GMWL lub w bezpośrednim jej sąsiedztwie (ryc. 3). Z hydrogeologicznego punktu widzenia wody butelkowane kwalifikowane jako źródlane lub mineralne mają takie samo pochodzenie. Zróżnicowanie składu izotopowego w obrębie obu grup wód można wiązać z dwoma rodzajami czynników: (a) geograficznych, (b) hydrogeologicznych. Ujęcia położone w górach, na większych wysokościach nad poziomem morza będą się charakteryzowały wodą o bardziej ujemnym składzie izotopowym niż woda w ujęciach położonych na niżu polskim, np. Kropla Beskidu położona w górach ma najniższą wartość $\delta^{18}\text{O} = -10.46\text{‰}$ (tab. 1A). Z drugiej strony, na niżu polskim, w zależności od warunków hydrogeologicznych, ujęcia mogą eksploatować warstwy wodonośne z wodami posiadającymi domieszkę wód plejstoceńskich, które to charakteryzują się wyraźnym zubożeniem w ciężkie izotopy ^{18}O i ^2H . Skład izotopowy wód butelkowanych jest najczęściej wykorzystywany do identyfikacji pochodzenia (źródła) naturalnej wody pod względem fizjograficznym (tzw. *authentication of bottled water*, tj. lokalizacja geograficzna ujęć i warstw wodonośnych, położenie nad poziomem morza, itp.), do identyfikacji procesów produkcyjnych (głównie związanych z dodawaniem lub usuwaniem CO_2 , ewaporacją, magazynowaniem wody) i monitoringu jakości opakowań jednostkowych [11-13]. W niniejszym opracowaniu nie przeprowadzono szczegółowej analizy składu izotopowego wód butelkowanych w zależności od rodzaju ujmowanych warstw geologicznych, ze względu na brak wystarczających danych w otwartym dostępie; badania w tym kierunku są kontynuowane.

Identyfikacja składu izotopowego wód butelkowanych ma również przydatny ważny aspekt zdrowotny. W ostatnich latach pojawia się dużo prac pokazujących pozytywny wpływ na zdrowie człowieka wody o obniżonej zawartości ciężkich izotopów tlenu i wodoru, np. wiele prac dotyczących tzw. deuterium depleted water - DDW, np. [14-17]. Badania pokazują, że woda o lekkim składzie izotopowym, szczególnie o obniżonej zawartości deuteru, wpływa pozytywnie na terapię i wyleczalność różnych odmian nowotworów. W 2014

roku w Bułgarii prowadzono szeroko zakrojone badania nad zależnością długowieczności i zdrowia ludzi od składu izotopowego spożywanej wody [16]. Zaobserwowano, że woda o obniżonej zawartości deuteru o 20-30% ma pozytywny wpływ na metabolizm komórkowy, zapadalność na choroby nowotworowe i długowieczność. Wyniki tego typu badań wskazują na potrzebę nowego i bardziej kompleksowego podejścia do oceny jakości i walorów zdrowotnych wód butelkowanych, które spożywamy na co dzień, i których spożycie w szybkim tempie rośnie. Walory zdrowotne wody, którą spożywamy to nie tylko jej skład chemiczny, zawartość ogólna rozpuszczonych substancji mineralnych, czystość bakteriologiczna, ale także i skład izotopowy, który należałoby znać przynajmniej w ogólnych zarysach. Warto zwrócić uwagę na fakt, że część wód zaliczanych w Polsce do leczniczych ze względu na zawartość określonych składników farmakologicznie czynnych, to wody silnie zmineralizowane, z głębokich struktur geologicznych, unikalne pod względem zawartości określonych pierwiastków, ale jednocześnie znacznie wzbogacone w ciężkie izotopy tlenu i wodoru.

WNIOSKI

Skład stabilnych izotopów tlenu i wodoru wód butelkowanych jest ważnym elementem pełnej jakościowej i rodzajowej kwalifikacji tych wód. Skład izotopowy wskazuje na pochodzenie wody – zarówno genetyczne (formowanie się w środowisku skalnym), jak i lokalizacyjne – identyfikacja fizjograficzna ujęć i hydrogeologiczna warstw wodonośnych. W przypadku szczegółowego monitoringu składu izotopowego wód można zidentyfikować wpływ procesów produkcyjnych i przechowywania wody na jej jakość, i zachowanie cech naturalnych. Spośród wszystkich kategorii wód butelkowanych, to wody lecznicze najczęściej mogą posiadać skład izotopowy silnie odzwierciedlający ich genezę i określoną ewolucję geochemiczną w środowisku skalnym, co stanowi o unikalności jakościowej, i rodzajowej danej wody: zwykle, w takim przypadku mamy wyraźne wzbogacenie składu izotopowego wody w ciężkie izotopy ^{18}O i ^2H . Jednakże nie wszystkie wody kwalifikowane jako wody lecznicze wyróżniają się specyficznym składem izotopowym. W przypadku naturalnych wód mineralnych i wód źródłanych wziętych do badań, skład izotopowy O i H jest zróżnicowany w szerokim zakresie dla wód współczesnego cyklu hydrologicznego w Polsce. Zróżnicowanie wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ wskazuje na lokalizację ujęć (góry – niż Polski) i/lub warunki hydrogeologiczne ujmowanych warstw wodonośnych. Lekkie izotopowo wody znajdują się zwykle w obszarach górskich. Wyniki najnowszych badań nad wpływem składu izotopowego wody na organizmy żywe, w tym na człowieka, na jego zdrowie, czy terapię różnych schorzeń nowotworowych, wskazują na potrzebę wypracowania bardziej kompleksowego podejścia do oceny jakości i walorów zdrowotnych wód butelkowanych, które spożywamy na co dzień. Walory zdrowotne wody, którą spożywamy to nie tylko jej skład chemiczny, ale także i skład izotopowy: spożywanie wód silnie wzbogaconych w ciężkie izotopy tlenu ^{18}O i wodoru ^2H , w świetle najnowszych wyników badań, nie jest korzystne dla zdrowia.

Podziękowania

Niniejsze badania były wykonane z funduszu Badań Własnych Laboratorium Izotopów Stabilnych ING PAN w Warszawie w roku 2017.

Piśmiennictwo

1. Deffis JP, Fosselard P. Natural mineral and spring waters. The natural choice for hydration. EFBW Industry Report, 13pp. 2016.(official website data: www.efbw.org).
2. Gehre M, Hoefling R, Kowski P & Strauch G. Sample preparation device for quantitative hydrogen isotope analysis using chromium metal. Analytical Chemistry. 1996; 68 (24):4414-4417.
3. Dowgiałło J, Paczyński B. Podział regionalny wód leczniczych Polski. W: Paczyński B. (red.) Ocena zasobów dyspozycyjnych wód potencjalnie leczniczych. Poradnik metodyczny. PIG Warszawa.2002:16-24.
4. Hitchon B, Friedman I. Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin – I. Stable isotopes of hydrogen and oxygen. Geochimica et Cosmochimica Acta. 1969; 33:1321-1349.
5. Sheppard SM F. Characterization and isotopic variations in natural waters. In: Valley, J.W., Taylor, H. P.Jr., O'Neil, J. R. (eds), Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes. Reviews in Mineralogy. 1986;16:165-183.
6. Porowski A. Origin of mineralized waters in the Central Carpathian Synclinorium. Studia Geologica Polonica. 2006;125:6-67.
7. Leśniak PM. The origin of chloride waters at Wysowa, West Carpathians. Chemical and isotopic approach. Acta Geologica Polonica. 1980;30(4):519-550.
8. Oszczytko N, Zuber A. Geological and isotopic evidence of diagenetic waters in the Polish Flysch Carpathians. Geologica Carpathica.2002;53:257-268.
9. Porowski A. Geothermometric and isotopic studies of dehydration waters: implications for thermal conditions in the Central Carpathian Synclinorium, SE Poland. Environmental Earth Sciences. 2015;74:7539-7553.
10. Rajchel L. Szczawy i wody kwasowęglowe Karpat. Wydawnictwo AGH. 2012: 198.
11. Brenčić M, Vreca P. Identification of sources and production processes of bottled waters by stable hydrogen and oxygen isotope ratios. Rapid Communication in Mass Spectrometry.2006;20:3205-3212.
12. Dotsika E, Poutoukis D, Raco B, Psomiadis D. Stable isotope composition of Hellenic bottled waters. Journal of Geochemical Exploration. 2010;107:299-304.
13. Brenčić M, Vreca P. Applicability study of deuterium excess in bottled water life cycle analyses. Geologija. 2014;57: 231-243.
14. Krempels K, Somlyai I, Somlyai G. A Retrospective Evaluation of the Effects of Deuterium Depleted Water Consumption on 4 Patients with Brain Metastases from Lung Cancer. Integrative Cancer Therapies. 2008;7(3):172-181.
15. Gyöngyi Z, Budán F, Szabó I, Ember I, Kiss I, Krempels K, Somlyai I & Somlyai G. Deuterium Depleted Water Effects on Survival of Lung Cancer Patients and Expression of Kras, Bcl2, and Myc Genes in Mouse Lung. Nutrition and Cancer. 2013;65(2):240-246.
16. Ignatov I, Mosin O, Velikov B, Baue E. Influence of Isotopic Composition of Water with Varying Deuterium Content In Composition With Mountain Water of Bulgaria on Human Longevity. Journal of Medicine, Physiology and Biophysics. 2014 7:46-78.

17. Strelakova T, Evans M, Chernopiatko A, Couch Y, Costa-Nunes J, Cespuaglio R, Chesson L, Vignisse J, Steinbusch HW, Anthony DC, Pomytkin I, Lesch KP. – Deuterium kontent of water increases depression susceptibility: The potential role of a serotonin-related mechanism. Behavioural Brain Research. 2015; 277:237-244.

Wkład autorów:

Według kolejności

Konflikt interesów:

Autorzy nie zgłaszają konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 13.09.2018

Zaakceptowano: 03.10.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Adam Porowski

Instytut Nauk Geologicznych PAN,
ul. Twarda 51/55,
00-818 Warszawa,
e-mail: adamp@twarda.pan.pl

Wpływ metodyki badań na wyniki oznaczeń składu chemicznego wód leczniczych

An Influence of Research Methodology on the Results of Determination of a Chemical Composition of Curative Water

Katarzyna Wątor, Ewa Kmiecik, Piotr Rusiniak

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,
Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Kraków, Polska

STRESZCZENIE

Wiarygodna analiza składu chemicznego próbek wód podziemnych, w szczególności składników swoistych, które determinują jej właściwości lecznicze, jest bardzo trudna. Kluczową kwestią jest wybór laboratorium, które ma wykonać analizy, wiążącą się ze stosowaniem odpowiednich technik badawczych. Wody lecznicze charakteryzują się często wysoką mineralizacją. Badania wód słonych i solanek prowadzone od wielu lat wskazują, iż stężenia składników swoistych określane za pomocą metod klasycznych i instrumentalnych mogą znacząco się różnić. Na podstawie przedstawionych w pracy wyników można stwierdzić, iż każda z zastosowanych przez różne laboratoria technik badawczych spełnia założenia dotyczące analizy wód leczniczych. Obserwowane różnice pomiędzy kolejnymi pomiarami wynikają głównie z naturalnej zmienności parametrów fizykochemicznych tych wód. Różnice wynikające ze zmiany laboratoriów badawczych wykonujących analizy są nieznaczne. Przy analizie stabilności składu chemicznego wód leczniczych należy brać pod uwagę fakt ewentualnej zmiany laboratorium, czy też stosowanych przez nie metod badań.

Słowa kluczowe: wody lecznicze, metody analityczne, skład chemiczny

SUMMARY

A credible analysis of a chemical composition of groundwater, especially specific components determining its curative character is extraordinarily difficult. The key element is a choice of a laboratory where chemical analyses will be performed and hence proper analytical techniques. A curative water is often characterized by high mineralization. The researches of a saline water and the brines conducted over the years indicate that the concentration of the specific components determined by classical and instrumental methods may differ significantly. On a basis of the results presented in this work, it can be stated that every analytical method applied by laboratories fulfilled the requirements concerning the analysis of a curative water. Observed differences between subsequent measurements arise mainly from a natural variability of the physicochemical parameters of investigated water. During analysis of the stability of the chemical composition of the curative water, changes in laboratory and analytical techniques have to be taken into account.

Key words: curative water, analytical methods, chemical composition

Acta Balneol, TOM LX, Nr 4(154);2018:272-276

WSTĘP

Wody lecznicze w świetle aktualnie obowiązujących polskich przepisów prawnych podlegają bezpośrednio ustawie Prawo Geologiczne i Górnicze (PGG) z dnia 9 czerwca 2011 r. – Dz.U. 2011 nr 163 poz. 981 ze zmianami [1] oraz rozporządzeniu Ministra Zdrowia (RMZ) z dnia 13 kwietnia 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 – Dz.U. 2006 nr 80 poz. 565 [2]. Wodą leczniczą jest woda podziemna, która pod względem chemicznym i mikrobiologicznym nie jest zanieczyszczona, cechuje się naturalną zmiennością cech fizycznych i chemicznych oraz spełnia przynajmniej jeden z warunków określonych w PGG [1] lub RMZ [2], dotyczących minimalnych zawartości składników swoistych.

Analiza składu chemicznego próbek, nie tylko próbek wód, w akredytowanym laboratorium badawczym wymaga

zapewnienia, że otrzymane wyniki są rzetelne. Jednym z elementów zapewnienia wiarygodności jest dbałość o jakość uzyskiwanych wyników, poprzez spełnienie wymagań szeregu dokumentów normatywnych oraz kontrolę procesu badawczego przy użyciu różnych dostępnych metod. Ogólne wymagania dotyczące zarządzania jakością (ang. *Quality Management System* – QMS) zawarte są w normie ISO 9000:2015-10 „Systemy zarządzania jakością – Podstawy i terminologia” [3], a sama organizacja systemu zarządzania wraz z wymaganiami przedstawiona jest w normie ISO 9001:2015-10 „Systemy zarządzania jakością – Wymagania” [4]. Podmioty starające się o certyfikację muszą potwierdzić prawidłowość funkcjonowania instytucji zgodnie z wymaganiami tych dokumentów. Zagadnienia techniczne nie zostały uwzględnione w ww. dokumentach, ale znajdują odzwierciedlenie w normie PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących” [5-7]. W Polsce wszystkie laboratoria posiadające certyfikat akredytacji Polskiego Centrum Akredytacji (PCA) muszą spełniać wymagania opisane w dokumencie DAB-07 [8]. Zawiera on wytyczne dotyczące wymagań, jakie muszą spełniać laboratoria wykonujące badania, których wyniki są wykorzystywane w obszarach regulowanych prawnie.

Analiza składu chemicznego próbek wód podziemnych, w szczególności tych pierwiastków/związków, które determinują jej właściwości lecznicze, jest często bardzo trudna. Kluczową kwestią staje się zatem wybór laboratorium, które ma wykonać analizy, a co za tym idzie zastosowanie odpowiednich technik badawczych, za pomocą których pozyskiwane będą informacje na temat stężeń istotnych składników chemicznych. Każda technika badawcza charakteryzowana jest przez różne wartości parametrów walidacyjnych (selektywność, czułość, granica wykrywalności, granica oznaczalności, odporność, dokładność, poprawność, precyzja, niepewność), które mogą istotnie różnić się w zależności od matrycy badanych próbek [6, 9, 10].

W badaniach chemicznych wykorzystuje się zazwyczaj metody znormalizowane, opublikowane w odpowiednich normach (krajowych lub międzynarodowych), sprawdzone w procesie walidacji przez wybrane do tego laboratorium eksperckie i uznane za optymalne dla danego celu. W przypadku, gdy zwalidowany zakres metody przedstawiony w danej normie nie spełnia wymagań laboratorium wykonującego badania, może ono zmodyfikować procedurę analityczną zgodnie ze swoimi potrzebami, a poprzez proces walidacji w nowym (wybranym) zakresie udowodnić, że spełnia ona założenia zadania analitycznego [6, 9, 11].

Wody lecznicze charakteryzują się często dużą mineralizacją. Badania wód słonych i solanek prowadzone od wielu lat wskazują, iż stężenia składników swoistych, np. jodków (I⁻) określane za pomocą metod klasycznych i instrumentalnych mogą znacząco się różnić [12]. Zalecenia przedstawione w normie PN-Z 11001-3:2000 „Butelkowane naturalne wody mineralne i lecznicze” [13] dotyczą wód niskozmineralizowanych. W przypadku licznych złóż wód leczniczych należy uwzględnić ich specyfikę (duże zasolenie, obecność siarkowodoru i innych związków siarki (II)), co wiąże się z koniecznością usunięcia czynników przeszkadzających w oznaczeniach składników chemicznych oraz uwzględnieniem tzw. tła solnego [12].

MATERIAŁ I METODY

W niniejszej pracy analizie poddano wody lecznicze z rejonu Buska-Zdroju eksploatowane z cenomańskich piaskowców kredy górnej. Zgodnie z klasyfikacją Szczukariewa-Prikońskiego są to wody o typie hydrochemicznym chlorkowo-sodowym, siarczkowe, jodkowe, a ich mineralizacja wynosi ok. 14 g/L [14]. Badania składu chemicznego tych wód były wykonywane na przestrzeni kilku lat przez dwa niezależne akredytowane laboratoria (A i B), posiadające wdrożony system zarządzania jakością. Metody badawcze wykorzystywane przez oba laboratoria zostały zestawione w tabeli 1.

Tabela 1. Techniki badawcze wykorzystywane w laboratoriach do analizy wybranych wskaźników

Table 1. Analytical techniques used in selected laboratories

Oznaczany wskaźnik	Techniki wykorzystywane do oznaczania wybranych wskaźników w laboratoriach	
	A	B
pH	Potencjometryczna PN-EN ISO 10523:2012 [15]	
Przewodność elektryczna właściwa γ_{25}	Konduktometryczna PN-EN 27888:1999 [16]	
Chlorki Cl ⁻	Metoda miareczkowa (Mohra) PN-ISO 9297:1994 [17]	Metoda IC PN-EN ISO 10304-1:2009+AC 2012 [18]
Sód Na ⁺	Metoda ICP-OES PN-EN ISO 11885:2009 [19]	Metoda FEAS/ICP-OES PN-ISO 9964-3:1994/ PN-EN ISO 11885:2009 [19-20]
Siarkowódór i siarczki rozpuszczalne $H_2S + HS^- + S^{2-}$	Metoda miareczkowa (tiomerkurytryczna) PN-C-04566-03:1982 [21]	Metoda miareczkowa (jodometryczna) PN-C-04566-03:1974 [22]

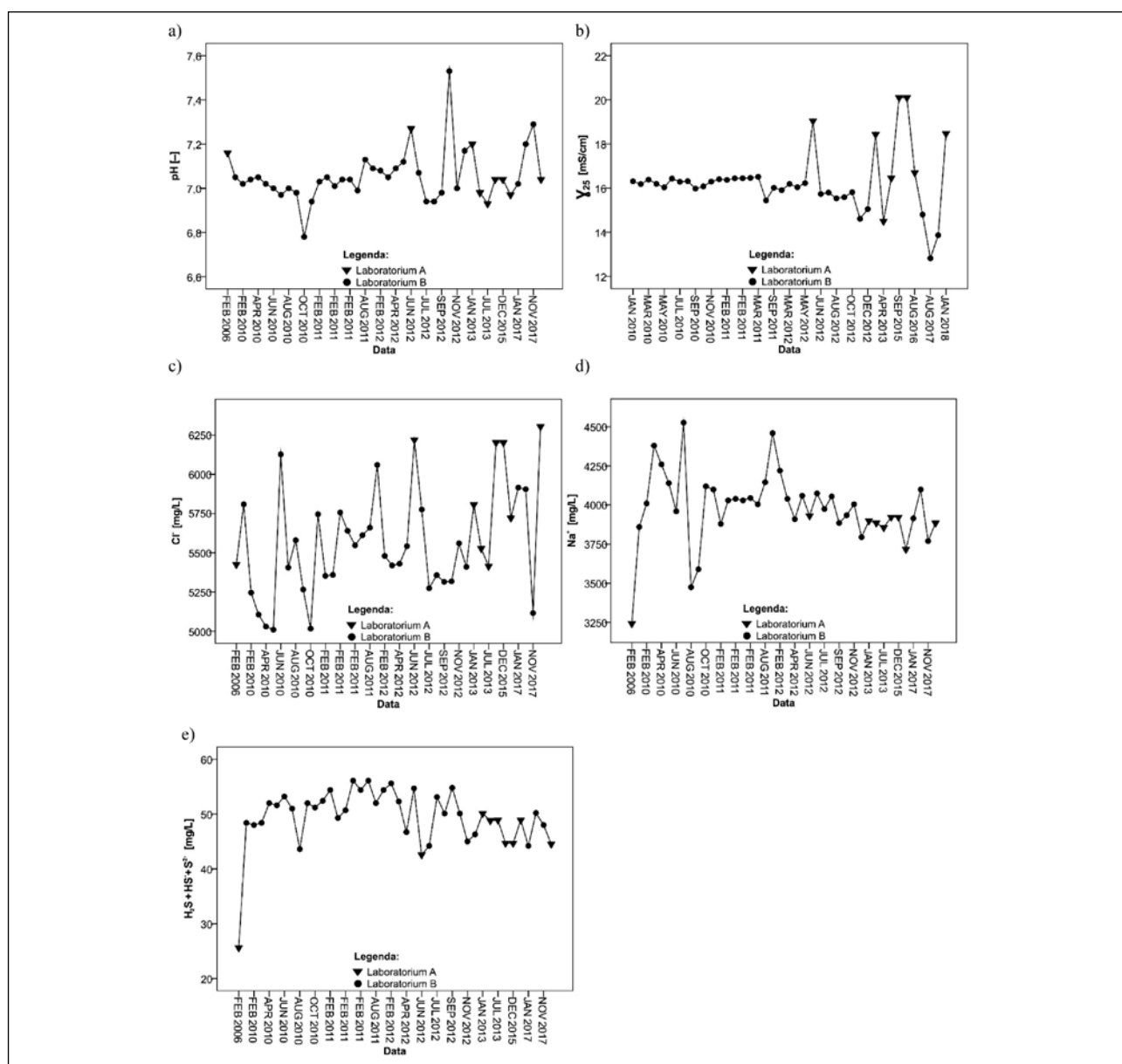
Objaśnienia: IC – chromatografia jonowa, FEAS – płomieniowa emisyjna spektrometria atomowa, ICP-OES – optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej, ICP-MS – metoda spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej

DYSKUSJA WYNIKÓW

Szczegółowej analizie poddano wartości oznaczeń parametrów nietrwałych (pH, przewodność elektryczna właściwa (γ_{25})) oraz stężenia jonów decydujących o typie hydrochemicznym tych wód (chlorki, sól, siarkowodor i siarczki rozpuszczalne). Wyniki przedstawiono w postaci wykresów sekwencyjnych, gdzie na osi rzędnych odłożone zostały wartości kolejnych oznaczeń, a na osi odciętych przedstawiono datę wykonania analizy. Zmiana laboratorium wykonującego analizy została zaznaczona na wykresach (ryc. 1) różnymi znakami graficznymi. Obydwa laboratoria wykorzystywały te same techniki badawcze do analizy składu chemicznego próbek wód za wyjątkiem oznaczania stężenia jonów chlorkowych oraz związków siarki (II), dla których w laboratorium A sto-

sowano metodę tiomerkurymetryczną, a w laboratorium B metodę jodometryczną (tab. 1). W przypadku laboratorium A próbki pobierane były przez akredytowanych próbobiorców, natomiast badania w laboratorium B prowadzone były na próbkach dostarczonych przez zleceniodawcę. Fakt ten może w istotny sposób wpływać na wyniki oznaczeń, gdyż udział niepewności związanej z opróbowaniem w niepewności całkowitej może stanowić nawet 90% całkowitej niepewności pomiaru [23-26].

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, iż każda z technik badawczych wykorzystywanych przez laboratoria spełniała założenia dotyczące analizy wód leczniczych (poprawna walidacja i dopasowanie parametrów metody badawczej do analizy wód o skomplikowanej matrycy). Obserwowane różnice pomiędzy kolejnymi pomiara-



Rycina 1. Wykresy sekwencyjne analizowanych wskaźników fizykochemicznych

Figure 1. Sequence plots for analysed parameters

rami, wynikają głównie z naturalnej zmienności tych wód. Zaznaczają się jednak różnice wynikające ze zmiany laboratoriów badawczych wykonujących analizy, a co za tym idzie stosowanych technik analitycznych i ich charakterystycznych parametrów wpływających na uzyskany końcowy wynik analizy. W przypadku pomiarów pH (ryc. 1a) nie stwierdzono różnic w wynikach uzyskiwanych przez oba laboratoria, natomiast dla przewodności elektrycznej właściwej (ryc. 1b) wyniki uzyskane przez laboratorium A są zdecydowanie wyższe niż te z laboratorium B pomimo stosowania tej samej metody badania. Przyczyną obserwowanych różnic może być fakt, że laboratorium A wykonywało pomiary w terenie, w systemie on-line na przepływie, natomiast pomiary w laboratorium B prowadzone były w próbce dostarczonej przez zleceniodawcę. Spośród analizowanych jonów głównych nie zaznaczają się różnice w stężeniach sodu (ryc. 1d) niezależnie od laboratorium wykonującego badania. Należy tu zaznaczyć, że stosowana była tu ta sama metoda analityczna. Natomiast dla jonów chlorkowych (ryc. 1c) widoczne są różnice pomiędzy wynikami otrzymanymi w obu laboratoriach. Wyniki pochodzące z laboratorium A, gdzie chlorki oznaczane były metodą miareczkową (metodą Mohra), są zazwyczaj wyższe niż te uzyskane w laboratorium B metodą chromatografii jonowej. Wiąże się to ze specyfiką metody miareczkowej, w której równocześnie z chlorkami oznacza się bromki, co może wpływać na wynik końcowy, w szczególności w wodach, w których bromki występują w podwyższonych stężeniach [17]. W przypadku tej metody istotny może być również wpływ analityka wykonującego oznaczenie [27]. Oznaczanie stężeń siarkowodoru i związków siarki dwuwartościowej jest niezwykle trudne i wymaga szczególnego podejścia zarówno już przy poborze próbki, jak i w trakcie samej analizy. Próbkę wody przeznaczone do oznaczenia zawartości związków siarki (II) należy pobierać do naczyń szklanych z doszlifowanym korkiem w taki sposób, aby uniemożliwiony był dostęp powietrza do niej. Próbkę w zależności od stosowanej metody powinny być utrwalone w odpowiedni sposób. Należy je również jak najszybciej dostarczyć do laboratorium. Wyniki uzyskane w laboratorium B z zastosowaniem metody jodometrycznej są nieco wyższe niż te z laboratorium A, gdzie oznaczenie było wykonywane metodą tiomerkurytryczną (ryc. 1e). Może to wynikać z faktu, iż metodą jodometryczną są oznaczane nie tylko związki siarki (II), ale również ogólna zawartość substancji redukujących (siarczany, tiosiarczany, arsen (III), cyna (II)) w wodzie [22, 28-29].

WNIOSKI

Rozporządzenie Ministra Zdrowia mówi, że oceny właściwości leczniczych wód podziemnych dokonuje się na podstawie wyników udokumentowanych badań trwających co najmniej dwa lata [2]. Przy analizie stabilności składu chemicznego wód leczniczych należy wziąć pod uwagę zmianę laboratorium oraz stosowanych przez nie technik badawczych. Mogą one wpływać na uzyskane wyniki, a obserwowane różnice w rzeczywistości mogą nie być skutkiem naturalnej zmienności parametrów fizykochemicznych wody. Ponadto, różnice te mogą wynikać z innych czynników jak: parametry

analityczne metod, doświadczenie personelu laboratorium oraz innych działań poczynsz od poboru próbki poprzez przebieg całego procesu analitycznego na opracowaniu sprawozdania z badań skończywszy.

Każdy analityk pragnący, aby uzyskane w trakcie pomiarów wyniki były wiarygodne, użyteczne (pozwalały końcowemu użytkownikowi danych na podjęcie odpowiedniej decyzji) oraz rzetelne (uzyskane w trakcie badań zgodnych z „dobrą praktyką profesjonalną” [5], musi uwzględnić niepewność, która niejednokrotnie wynika z trudnych do zidentyfikowania błędów przypadkowych, a także naturalnych wahań wskaźników w wodach leczniczych. W rozwiązaniu tego problemu pomagają liczne normy, przepisy prawne i przewodniki, które opisują, w jaki sposób radzić sobie z tymi trudnościami oraz proponują odpowiednie rozwiązania.

Jednym z głównych źródeł niepewności, wnoszącym duży udział do niepewności całkowitej pomiaru, jest proces opróbowania, dlatego ważne jest, aby analiza składu pierwiastkowego wód podziemnych, a w szczególności tych składników chemicznych, które decydują o jej leczniczych właściwościach przeprowadzana była kompleksowo przez jedno laboratorium badawcze poczynsz od poboru próbki przez uprawniony do tego personel laboratorium, analizę oraz oszacowanie niepewności całkowitej pomiaru z uwzględnieniem wszystkich wpływających na nią czynników.

Praca częściowo finansowana w ramach umowy AGH 11.11.140.797

Piśmiennictwo

1. Ustawa Prawo Geologiczne i Górnicze z dnia 9 czerwca 2011 r. – Dz.U. 2011 nr 163 poz. 981 z późn. zm.
2. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 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 – Dz.U. 2006 nr 80 poz. 565 ze zmianami (tekst jednolity: Obwieszczenie Ministra Zdrowia z 27 lutego 2018 r. Dz.U. z 2018 r. poz. 605).
3. ISO 9000. Systemy zarządzania jakością – Podstawy i terminologii. 2015.
4. ISO 9001. Systemy zarządzania jakością – Wymagania. 2015.
5. PN-EN ISO/IEC 17025-02. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących. 2018.
6. Bulska E. Metrologia chemiczna: sztuka prowadzenia pomiarów. Wydawnictwo Malamut. 2012.
7. Barwick V. Eurachem/CITAC Guide: Guide to quality in analytical chemistry: An aid to accreditation. 2016.
8. DAB-07 wydanie 10 z dnia 16 października 2013 roku – Akredytacja Laboratoriów Badawczych. Wymagania szczegółowe. Warszawa, PCA.
9. Magnusson B, Örnemark U. The fitness for purpose of analytical methods: a laboratory guide to method validation and related topics. Eurachem. 2014.
10. Kmiecik E, Tomaszewska B, Wątor K, Bodzek M. Selected problems with boron determination in water treatment processes. Part I: comparison of the reference methods for ICP-MS and ICP-OES determinations. Environ Sci Pollut Res. 2016;23(12):11658-11667. DOI: 10.1007/s11356-016-6328-7.
11. Tomaszewska B, Kmiecik E, Wątor K. Evaluating the stability of iodine in bottled mineral waters. J Geochem Explor. 2016;168:20-25. DOI: 10.1016/j.gexplo.2016.06.001.

12. Bebek M, Pluta I, Mitko K. Fizykochemiczna analiza wód słonych i solanek. Główny Instytut Górnictwa, Katowice. Przegląd górniczy. 2003;12.
13. PN-Z-11001-3. Butelkowane naturalne wody mineralne i lecznicze. Wymagania jakościowe i badania dotyczące butelkowanych wód leczniczych. 2000.
14. Wątor K, Kmiecik E, Tomaszewska B. Assessing medicinal qualities of groundwater from the Busko-Zdrój area (Poland) using the probabilistic method. *Environ Earth Sci.* 2016;75(9): 804. DOI: 10.1007/s12665-016-5538-0.
15. PN-EN ISO 10523. Jakość wody – Oznaczanie pH. 2012.
16. PN-EN 27888. Jakość wody – Oznaczanie przewodności elektrycznej właściwej. 1999.
17. PN-EN 9297. Jakość wody – Oznaczanie chlorków – Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra). 1994.
18. PN-EN ISO 10304-1. Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 1: Oznaczanie bromków, chlorków, fluorków, azotanów, azotynów, fosforanów i siarczanów. 2009.
19. PN-EN ISO 11885. Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES). 2009.
20. PN-EN 9964-3. Jakość wody – Oznaczanie sodu i potasu – Oznaczanie sodu i potasu metodą emisyjnej spektrometrii płomieniowej. 1994.
21. PN-C04566-03. Woda i ścieki – Badania zawartości siarki i jej związków – Oznaczanie siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych metodą tiomerkurymetryczną. 1982.
22. PN-C04566-03. Woda i ścieki – Badania zawartości siarki i jej związków – Oznaczanie siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych – Metoda jodometryczna. 1974.
23. Heinbaugh K. AIHA Guidelines for Measurement of Uncertainty_R4_092906 (Guidelines for Uncertainty Estimation). 2006.
24. Kmiecik E, Drzymała M, Podgórni K. Ocena niepewności związanej z oprobowaniem w monitoringu wód podziemnych na przykładzie Zdroju Królewskiego w Krakowie. W: Chemometria w nauce i praktyce pod red. Zuba D, Parczewski A. Kraków. Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych. 2009:81-92. ISBN:978-83-87425-38-8.
25. Kmiecik E, Podgórni K. Ocena wpływu zmiany próbobyrcy na niepewność związaną z oprobowaniem w monitoringu wód podziemnych. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego.* 2009;436(9/1):253-260.
26. Wątor K, Mika A, Sekuła K, Kmiecik E. Assessment the impact of samplers change on the uncertainty related to geothermal water sampling. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 30, art no., 01006). EDP Sciences. 2018, <https://go.gl/Y2tewz>.
27. Kmiecik E. The Impact of Human Errors on the Estimation of Uncertainty of Measurements in Water Monitoring. In: Boring R. (eds) *Advances in Human Error, Reliability, Resilience, and Performance.* AHFE 2017. *Advances in Intelligent Systems and Computing*, 2018;589:162-172. Springer, Cham. DOI: 10.1007/978-3-319-60645-3_16.
28. Witczak S, Kania J, Kmiecik E. Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Inspekcja Ochrony Środowiska. Warszawa, 2013. http://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/raporty/ebook2_20130422.pdf
29. Minczewski J, Marczenko Z. *Chemia analityczna 2. Chemiczne metody analizy ilościowej.* Wydawnictwo Naukowe PWN. 2012.

Wkład autorów:

Według kolejności

Konflikt interesów:

Autorzy nie zgłaszają konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 13.09.2018

Zaakceptowano: 03.10.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Katarzyna Wątor

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza,
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,
Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej,
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
tel.: +48 12 617 24 28
e-mail: katarzyna.wator@agh.edu.pl

Chemizm wód mineralnych strefy fliszowej wschodniej Słowacji

Chemical Composition of Mineral Water in the Flysch Zone of the Eastern Slovakia

Natália Bačová

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava, Regionálne centrum Košice, Slovenská Republika

STRESZCZENIE

We fliszowym paśmie wschodniej Słowacji jak dotąd udokumentowano 317 ujęć (źródła, studnie, odwierty) wód mineralnych. Większość z nich jest wykorzystywana tylko lokalnie, przez mieszkańców. Obecnie najważniejszymi miejscami gdzie wody te wykorzystywane są do butelkowania lub celów leczniczych są Bardejovské Kúpele, Cigelka i Malý Sulín. Wody mineralne we fliszowym paśmie wschodniej Słowacji są następujących typów hydrochemicznych, od Ca-HCO_3 (wody o najmniejszej mineralizacji, często są to równocześnie wody siarczkowe), przez Ca-Mg-HCO_3 (Legnava) lub Na-Mg-HCO_3 (Sulín), Na-HCO_3 (Šarišský Štiavnik), $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$ (Cigelka), po Na-Cl-HCO_3 i Na-Cl (wody głębokiego krążenia o największej mineralizacji – Zboj). Efekty zmiennego udziału różnych procesów odpowiedzialnych za formowanie składu wód mineralnych (procesy jonowymienne, utlenianie siarczków, rozkład hydrolityczny, redukcja siarczanów, rozpuszczanie węglanów i zmienny udział wód o składzie pochodzenia morskiego) są doskonale widoczne na diagramach wskaźników hydrochemicznych $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ i $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{HCO}_3^-$.

Słowa kluczowe: wody mineralne, typy chemiczne, wykorzystanie wód mineralnych, strefa fliszowa, wschodnia Słowacja

SUMMARY

Altogether 317 sources of mineral water - springs, wells and boreholes - have been documented so far in the Flysch zone of the Eastern Slovakia. The majority of them is used only locally by the inhabitants. Recently the most important localities with the use of mineral water for bottling or therapeutic purposes are the Bardejovské Kúpele spa, as well as the localities Cigelka and Malý Sulín. The chemical composition of mineral waters of the East-Slovakian segment of the Flysch zone is as follows: Ca-HCO_3 (waters with the lower TDS, usually they represent the sulphanic waters), Ca-Mg-HCO_3 (Legnava), or Na-Mg-HCO_3 (Sulín), Na-HCO_3 (Šarišský Štiavnik), $\text{Na-HCO}_3\text{-Cl}$ (Cigelka), Na-Cl-HCO_3 to Na-Cl (waters with the highest TDS and the circulation depth; Zboj locality). The unequal share of different mineralization processes in formation of the chemical composition of mineral waters (ion exchange processes, oxidation of sulphides, hydrolytic decomposition of silicates, sulphate reduction, dissolution of carbonates and different proportion of waters with thalassogenic mineralization) is possible to observe in the graph of the relation between coefficients $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$ and $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/\text{HCO}_3^-$.

Key words: mineral waters, chemical types, use of mineral waters, Flysch Zone, Slovakia

Acta Balneol, TOM LX, Nr 4(154);2018:277-282

WSTĘP

Wody mineralne fliszowego pasma wschodniej Słowacji i ich skład były przedmiotem zainteresowania i rozpoznania prowadzonego przez wielu badaczy. Najważniejszymi podsumowującymi publikacjami o wodach mineralnych Słowacji są prace Franko i wsp. [1], Krahulca i wsp. [2, 3], Franko i Kolářovej [4-6]. Według najnowszego przeglądu rejestru ujęć wód mineralnych wykonanego w latach 2010-2012 we wschodniosłowackiej części pasma fliszowego

udokumentowano 317 źródeł, studni i odwiertów z wodą mineralną. Zgodnie z Ustawą [7] woda mineralna to woda podziemna pochodzenia naturalnego zakumulowana w środowisku naturalnym, wpływająca na powierzchnię ziemi jedną lub kilkoma naturalnymi lub sztucznymi drogami wypływu, która odróżnia się od innej wody podziemnej przynajmniej:

- a) swoim pochodzeniem,
- b) zawartością pierwiastków śladowych,

- c) zawartością i charakterem całkowitej ilości rozpuszczonych substancji stałych przekraczających 1000 mg l^{-1} , lub zawartością wolnego dwutlenku węgla przekraczającą 1000 mg l^{-1} , lub co najmniej 1 mg l^{-1} siarkowodoru, lub

- d) minimalną temperaturą wody na wypływie 20°C .

Artykuł skupia się na opisie właściwości jakościowych najważniejszych wód mineralnych w paśmie fliszowym wschodniej Słowacji. Bardejovské Kúpele należą do największych i najważniejszych uzdrowisk na Słowacji. Naturalna woda lecznicza w Bardejovských Kúpeľach wykorzystywana jest w balneoterapii do kąpieli leczniczych i krenoterapii, do leczenia chorób układu pokarmowego, układu krwionośnego, chorób nerek i układu moczowego, dróg oddechowych, niektórych chorób zawodowych i schorzeń ginekologicznych. W przeszłości wody mineralne wykorzystywano w uzdrowiskach, które obecnie już nie funkcjonują, w Cigielce i w Šarišskom Štiavniku. Do butelkowania obecnie wykorzystuje się wody mineralne w Cigielce i w Małym Sulinie.

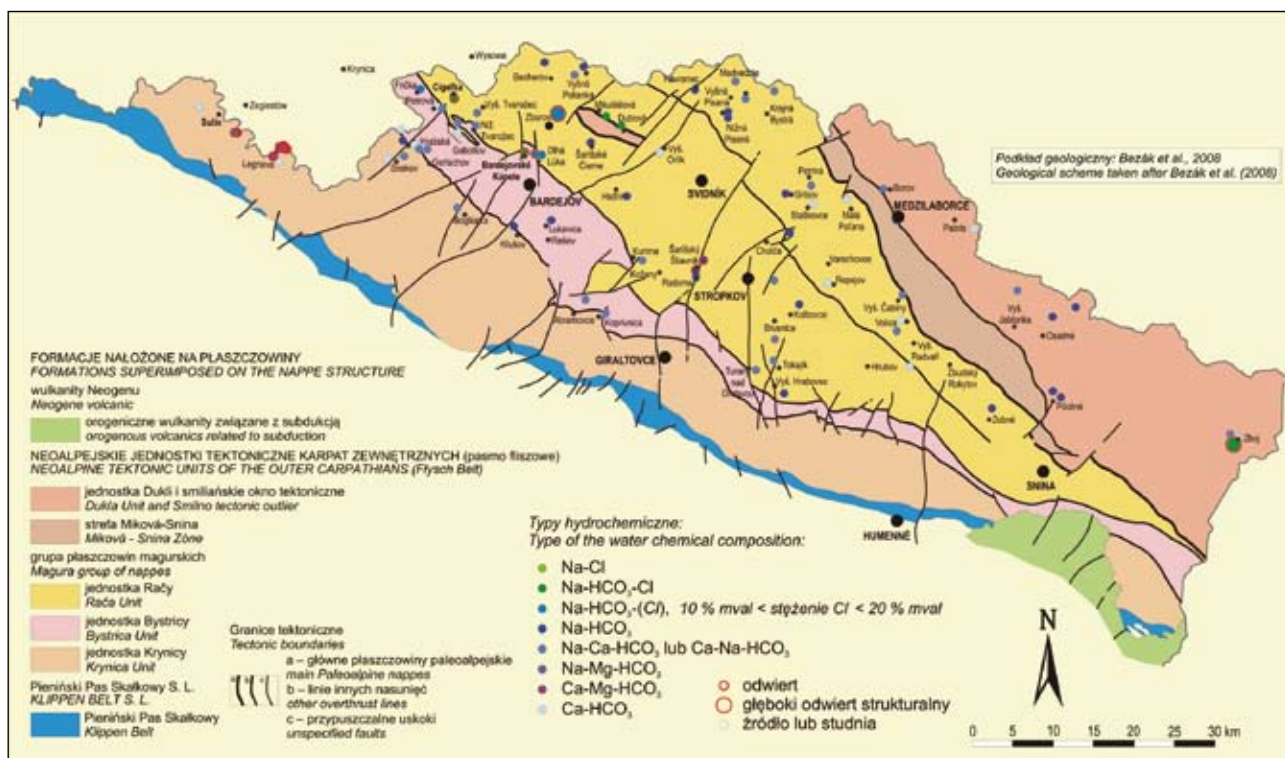
SKŁAD CHEMICZNY WÓD MINERALNYCH PASMA FLISZOWEGO WSCHODNIEJ SŁOWACJI

W dalszej części podana jest syntetycznie graficzna prezentacja, interpretacja i ocena podstawowych danych o składzie makrochemicznym omawianych wód mineralnych, uzyskanych z prac: Bajtoša [8]; Ďurkoviča i inn. [9]; Franko i inn. [1]; Franko i Zakoviča [10]; Halaški [11]; Halaški i Petrivaldského [12]; Jetela i Cabaly [13]; Krahulca i inn. [2, 3]; Malatinského

i inn. [14, 15]; Michalka i inn. [16]; Petercovej i Bačovej [17]; Pramuki i in. [18], Vandrovej i inn. [19, 20]; Vargi i Petercovej [21]; Zakoviča i in. [22]. Baza danych obejmuje wyniki 309 analiz chemicznych próbek wód mineralnych. Lokalizacja badanych wód mineralnych przedstawiona jest na rycinie 1 na tle schematu strukturalnego głównych jednostek tektonicznych [23]. Przy klasyfikowaniu wód, do ich nazwy wzięto jony występujące w stężeniach ponad $20\% \text{ mval}$.

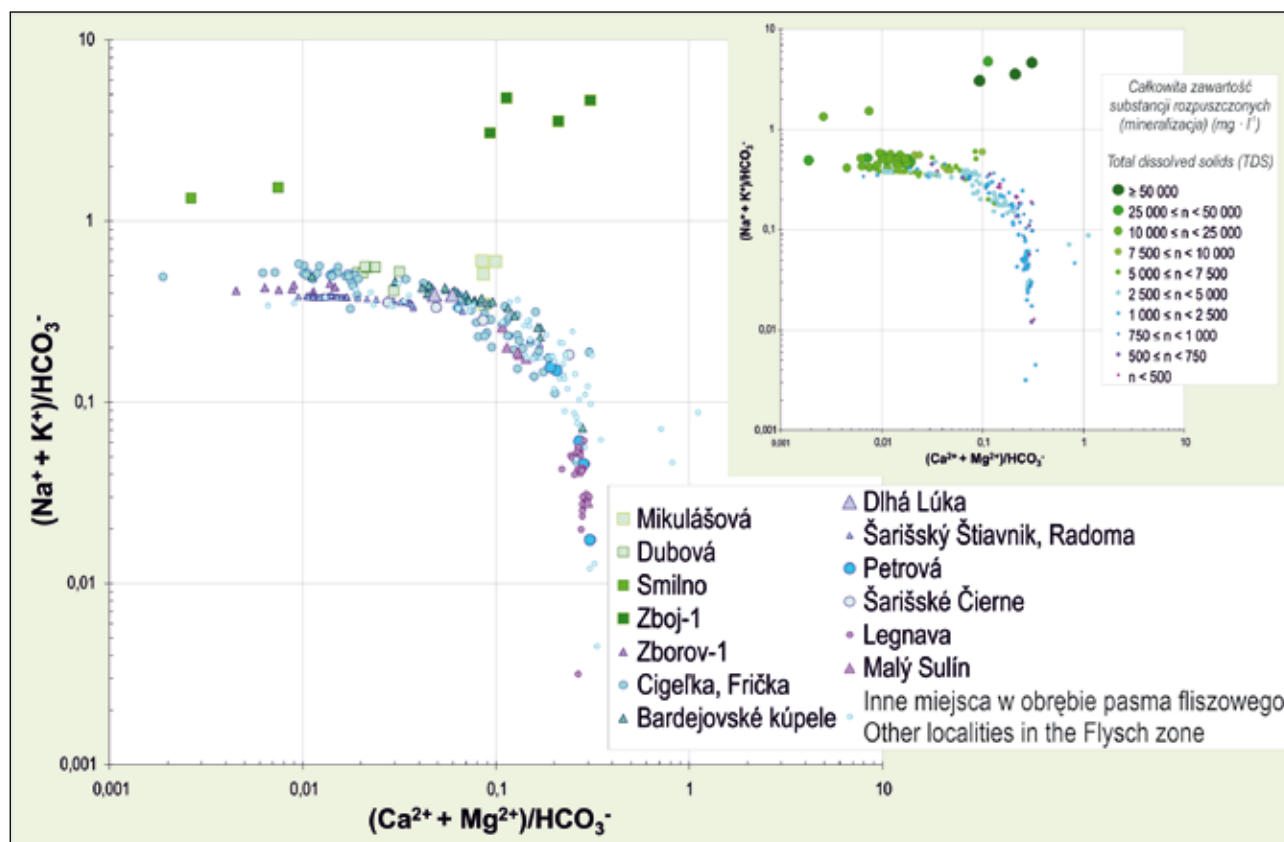
Według procesów tworzenia składu chemicznego, badane wody mineralne można podzielić (zgodnie z klasyfikacją genetyczną wód podziemnych Zachodnich Karpat według Gazdy [24], zmodyfikowaną za [25, 26]) na wody o składzie petrogenicznym (wody podziemne pochodzenia meteorycznego, do których składniki dostały się w wyniku reakcji woda-skała, a ich skład pozostaje w ścisłym związku z charakterem mineralogiczno-petrograficznym środowiska ich obiegu) oraz na wody utworzone w wyniku mieszania się wód o składzie pochodzenia petrogenicznego i tallasogenicznego (w wodzie mineralnej rozpuszczone są składniki pochodzenia morskiego).

Do procesów tworzących skład wód o mineralizacji petrogenicznej należą w różnej mierze hydrolityczny rozkład krzemianów, utlenianie siarczków, redukcja siarczanów, procesy jonowymienne oraz rozpuszczanie węglanów. Skład chemiczny omawianych wód mineralnych zmienia się od wodorowęglanowych z przewagą wapnia i magnezu, przez wody wodorowęglanowe z przewagą sodu (znane na przykład z takich miejsc jak Šarišský Štiavnik, Bardejovské kúpele, głęboki odwiert



Rycina 1. Miejsca występowania wód mineralnych w paśmie fliszowym wschodniej Słowacji na tle schematu jednostek tektonicznych wraz z typami hydrochemicznymi.

Figure 1. Localities with the occurrence of mineral waters in the East-Slovakian segment of the Flysch zone of Western Carpathians based on the distribution scheme of tectonic units and hydrochemical types of mineral waters



Rycina 2. Skład chemiczny wód mineralnych w paśmie fliszowym wschodniej Słowacji

Figure 2. Chemical composition of mineral waters of the East-Slovakian segment of the Flysch zone

strukturalny Zborov-1), wody przejściowe wodorowęglano-chlorkowe (wody naturalnych wypływów w Mikulášovej i Dubovej na obszarze smilniańskiego okna tektonicznego, wody studni kopanych i odwiertów w Cigielce), aż po wody chlorkowosodowe (głęboki odwiert strukturalny Zboj-1).

Wykres związku między współczynnikami $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/HCO_3^-$ a $(Na^+ + K^+)/HCO_3^-$ (obliczonymi na podstawie stężeń masowych składników głównych) umożliwia wyraźnie odróżnić typy genetyczne wód (ryc. 2). W górnej części wykresu występują wody o mineralizacji tallasogenicznej – chlorkowe lub przejściowe do chlorkowych (punkty w odcieniach zieleni), w dolnej i środkowej części wody o przeważającej mineralizacji petrogenicznej (punkty niebieskie i fioletowe). Od tychże na prawo odsunięte są punkty reprezentujące wody o zwiększonej zawartości siarczanów (> 20% mval; prawdopodobnie w wyniku procesu utleniania siarczków). Wody typu przejściowego, między wodorowęglanowymi a chlorkowymi, przyjmują wartości współczynnika $(Na^+ + K^+)/HCO_3^-$ bliskie jedności.

Wśród wód wodorowęglanowych, wody o największych udziałach HCO_3^- i Na^+ zajmują pozycję w górnej lewej części wykresu. Wody mineralne Mikulášovej i Dubovej (kwadraty) są wyraźnie przesunięte ku górze ze względu na znaczny udział mineralizacji tallasogenicznej i ich wynikowy skład chemiczny. Wody mineralne z ujęcia CH-1 w Cigielce (jasnoniebieskie kółka) znajdują się w bliskości wód mineralnych z Dubovej.

W tabeli 1 przedstawiono wybrane ilościowe charakterystyki z ujęć najważniejszych lokalizacji omawianych wód mineralnych. W badanych wodach obserwuje się wzrost mineralizacji, a zwłaszcza stężeń sodu, chlorków, bromków, jodu i boru wraz ze wzrostem głębokości krążenia (prawdopodobnie w wyniku rosnącego udziału wód pochodzenia morskiego). Zwiększona zawartość substancji rozpuszczonych jest najczęściej wynikiem dużych stężeń CO_2 głównie głębinnego pochodzenia i/lub zwiększonego udziału mineralizacji tallasogenicznej w składzie wód mineralnych.

Podane generalne prawidłowości tworzenia się składu chemicznego wód mineralnych wschodnio-słowackiej części pasma fliszowego znacząco uzupełniają interpretację ich składu w powiązaniu z wodami mineralnymi we fliszu pozostałych części Słowacji, w Polsce i na Morawach [27, 28]. Wyjątkowe właściwości bogatych w CO_2 wód mineralnych sprawiają, że były i są obecnie wykorzystywane po obu stronach granicy polsko-słowackiej. Podczas, gdy we wschodnio-słowackiej części pasma fliszowego, wody mineralne wykorzystywane są do butelkowania tylko w Sulinie i w Cigielce, a do celów leczniczych tylko w Bardejowskich Kupelach, w przygranicznej części, na terytorium Polski, wody mineralne z utworów fliszowych wykorzystywane są znacznie intensywniej (co jest opisane na przykład w pracach [29-31]). To naturalne bogactwo musi być chronione dla przyszłych pokoleń.

Tabela 1. Wybrane dane dotyczące składu chemicznego wód mineralnych z najważniejszych lokalizacji w paśmie fliszowym wschodniej Słowacji
Tabela 1. Selected data on chemical composition of mineral waters of the most significant localities in the East-Slovakian segment of the Flysch zone

Miejsce	Ujęcie wody mineralnej (głębokość ujęcia)	Temperatura wody °C	pH	TDS	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
Locality	Source of the mineral water (depth of source)	Water temperature			mg·l ⁻¹		
Malý Sulín	Sulínka P-1	9,8	6,5	5 198	13,2	670,9	32,8
	Sulínka P-2	8,9	6,4	4 650	10,8	570,8	28
	odwiert SA-1	9,8	6,3	5 421	12,4	717,5	39,4
	odwiert SA-2	9	6,5	7 158	18	1022	47
	Johanus	8,7	6,45	6248	2,53	885,2	31,03
	(odwiert MS-1; 108 m)	8,3	6,56	6864	3,02	974,3	36,74
	Marcus	8,5	6,37	4200	1,63	590,8	21,72
	(odwiert MS-2; 38 m)	8,6	6,38	3670	1,44	521,5	19,3
Legnava	odwiert LH-1 (165 m)		5,91	2 103	0,123	31,7	4,5
	odwiert LH-4 (160 m)		6,21	1752	0,170	46,5	6,48
	odwiert LH-3 (160 m)		6,03	2697	0,348	51,4	7,89
	odwiert LH-2A (160 m)		6,66	1108	0,132	34,7	3,89
	odwiert LH-5 (160 m)		6,11	2007	0,387	57,1	8,41
Cigelka		9	6,99	30229	10,3	8353	251,6
		9,4	6,98	30873	7,4	8575	222
	odwiert CH-1 (202,5 m)	10,9	7	29072	6,1	8130	157
		10,3	7,02	29445	9,4	8110	167
		10,5	7,05	28646	9,1	7790	148
Bardejovské kúpele	Herkules (S-8, 35 m)		6,55	6390	2,8	1470	47
	Kolonádny (BJ-19)		6,49	5518	2,4	1250	35,5
	Lekársky		6,53	5870	2,6	1390	40
	Napoleon, 15 m		6,24	3403	1,39	700	21
	Hlavný prameň, 3,36 m		6,46	4557	1,93	1030	31
	Alžbeta, 11,5 m		6,33	5518	1,59	830	24
	Anna, 3 m		6,46	2867	1,05	600	16,5
	Klára, 13,1 m		6,15	1335	0,456	220	7,8
	František (BKH-1)		6,62	7326	2,96	1690	51,5
	Alexander (BKH-3)		7,3	566	0,02	37	3,9
Dlhá Lúka	odwiert BV-1 (17,6 m)	10	6,6	6708	8	1578	63,6
	Prameň v obci	8,5	6,4	4 214		1033	
Mikulášová	Ščavica	12,6	6,5	5284	6,8	1886	67,8
	Ščavica	16,3	6,42	6759	1,12	1770	45,3
Dubová		15	6,5	6 620	5,2	1763	60,4
	Prameň v kádľube	10,1	6,5	9 130	8,4	2516	70,8
		12,2	6,5	6 626	1,06	1850	33,1
		10,2	6,46	6 522	0,6	1760	31,6
	odwiert DH-1 (25 m)	11,5	6,5	8 573	6	2415	63
		12,5	6,5	8 458	8	2325	72,8
Šarišský Štiavnik	Šťava pri kúpeľoch	15,8	6,85	5840	5,8	1496	34
	Šťavica	10	6,8	5431	0,76	1417	11,5
	Šťavica	15,7	6,61	5644	0,71	1469	19,2
	Kyselka na lúke	8,1	6,8	5978	0,79	1552	23
	odwiert ŠŠ-2 (50,0 m)	9,1	6,8	5937	0,75	1544	23
	odwiert ŠŠ-4 (30,0 m)	9,1	6,75	5209	0,79	1335	23,5
	odwiert ŠŠ-6 (30,0 m)	12,6	7,05	4852	0,71	1237	28

Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	H ₂ SiO ₃	HBO ₂	CO ₂	Źródło danych; data poboru próbki
mg·l ⁻¹										Source of data; water sampling date
266,13	240,28	46,4	0,001		30,86	3844	44,13	6,3	2689	[3]; 1972
290,18	199,42	40,2		0,001	30,86	3429	44,13	5,3	2724	
272,54	244,66	47,4	0,001		19,33	4009	41,54	16,8	2800	
263,73	341,94	65,2		0,001	13,57	5321	41,54	22,8	2925	
203,11	287,07	57	< 0,2	0,057	10,7	4694	44,62	17,12	3472	[21]; 29.9.2004
273,24	320,35	57,83	< 0,2	0,057	8,2	5105	48,27	17,24	2535	[21]; 12.10.2004
210,3	192,8	28,5	< 0,2	0,054	18,1	3078	35,3	10,74	2407	[21]; 29.9.2004
164,32	161,97	29,6	< 0,2	0,049	16,5	2708	27,86	8,32	1973	[21]; 12.10.2004
365,39	64,75	4,96			14,3	1538			3250	[13]; 8.3.2004
277,7	74,4	2,2			22,0	1264	51,93	0,47	1243	[19]; 23.10.2008
448,1	107,0			0,006	29,0	1975	67	0,89	2770	
151,8	50,48	2,2		0,004	39,0	777,4	45,66	0,49	262	
230,9	104,9	3,0		0,012	25,2	1533	38,02	0,95	2176	
164,3	87,6	4041	13,2	2,25	17,1	16653	17,6	600	2392	[17]; 30.6.2004
260	84,9	4130	17,8	2,18	16,99	17019	23,7	596	1885	[17]; 28.12.2006
170	60,8	3918	1,94	1,48	16	15982	5,7	620	2213	[17]; 8.1.2009
169	73	3560	20,8	4,47	13,1	16698	< 2,8	612	2163	[17]; 1.6.2010
156	75	3040	20,7	4,26	37,3	16792	< 2,9	571	2151	[17]; 9.11.2010
158,0	35,5	580,0	2,1	0,7	2,8	3892	46,7	192,5	2103	[20]; 12.1.2012
152,0	39,4	560,0	2,3	0,7	6,99	3300	40,6	159,7	2253	
138,0	28,2	581,0	2,2	0,7	8,94	3501	36	170,2	1969	
131	39,4	306	1,4	0,4	6,95	2092	34,1	90,39	2453	
127	30,2	433	1,5	0,6	9,37	2757	39,4	129,7	1994	
139	34,5	389	1,3	0,4	9,44	2336	39,6	105,4	2558	
117	31,1	227	0,62	0,3	3,88	1793	40,6	71,34	1726	
96,2	27,2	89,4	0,81	0,1	35,3	830	27	25,54	1632	
208	42,3	641	1,1	0,5	6,28	4462	45,4	210,8	2247	
69,7	24,8	2,84	1,1	0,5	39,2	384	16,1	2,59	26	
160,32	39,88	504,5	2,5	0,8	8,23	4168	13,63	157	1725	
116,23	40,37	382		0,6	4,93	2636			2100	[3]; 1969
235,67	37,45	1650	8	0,8	3,29	3234	14,28	328,9	2400	[3]; 1972
278	22,6	1570			2,41	3027	10,3			[27]; 9.6.2016
88,98	20,91	1004,54	1	0,3	4,52	3466	10,38	191	1950	[11]; 10.7.1968
90,58	19,45	1508	8	1,4	2,05	4631	12,98	258,8	2050	[3]; 1967
55,4	13,8	1040			< 2	3606	9,07			[18]; 1.10.2015
56,9	14,2	1160			2	3472	9,59			[18]; 14.6.2016
75,35	17,51	1386	4	1,5	9,67	4418	11,68	163	2200	[11]; 18.6.1968
76,15	16,54	1354	6	1,3	10,69	4320	11,03	235	2300	[11]; 10.7.1968
34,46	8,26	128	1	0,4	5,34	4009	41,53	69,6	860	[2]; 1973
35,27	11,67	121,94		0,15	10,69	3728	38,06	52	1482	[14]; 20.1.1977
32,5	4,33	137,0	0,002	0,35	2,2	3886	35,8	53,49	458	[8]; 23.10.2000
49,7	6,32	139,81	1	0,7	7,81	4094	26,84	70,6	1376	[14]; 20.1.1977
54,51	4,86	133,29	1	0,5	5,76	4094	20,25	50	1340	
52,91	6,81	137,97	1	0,6	4,11	3539	20,73	83,4	1641	
32,06	9,73	79,83	0,5	0,25	13,16	3344	15,51	53,6	1170	[14]; 28.5.1976

Písmiennictvo

- 1 Franko O, Gazda S, Michalíček M. Tvorba a klasifikácia minerálnych vôd Západných Karpát. GÚDŠ, Bratislava, 1975.
- 2 Krahulec P, Rebro A, Uhliarik J, Zeman J. Minerálne vody Slovenska. Balneografia a krenografia 1. Osveta, Martin, 1977.
- 3 Krahulec P, Rebro A, Uhliarik J, Zeman J. Minerálne vody Slovenska. Krenografia 2. Osveta, Martin, 1978.
- 4 Franko O, Kolářová M., Mapa minerálnych vôd ČSSR 1 : 500 000. GÚDŠ Bratislava – ÚÚG Praha, 1983.
- 5 Franko O, Kolářová M. Vysvetlivky k mape minerálnych vôd ČSSR 1 : 500 000. GÚDŠ, Bratislava, 1985.
- 6 Franko O, Kolářová M, Matevič L. Katalóg dokumentačných bodov k mape minerálnych vôd ČSSR 1 : 500 000. GÚDŠ, Bratislava, 1985.
- 7 Zákon č. 538/2005 z 27. októbra 2005 o prírodných liečivých vodách, prírodných liečebných kúpeľoch, kúpeľných miestach a prírodných minerálnych vodách a o zmene a doplnení niektorých zákonov.
- 8 Bajtoš P. Šarišský Štiavnik – hydrodynamická skúška prírodného zdroja minerálnej vody Štiavica. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 2000.
- 9 Ďurkovič T, Koráb T, Rudinec R. Hlboký štruktúrny vrt Zboj-1. Region. Geol. Západ. Karpát, 16, 1982.
- 10 Franko O, Zakovič M. Rekognoskácia minerálnych prameňov SSR – čiastková záverečná správa, úloha: Základný hydrogeologický výskum minerálnych vôd SSR. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 1980.
- 11 Haluška M., Hornung T. Dubová - jednoetapový HGP, účel: zachytenie minerálnej vody v paleogéne Magurského flyša. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 1968.
- 12 Haluška M, Petrivaldský P. Bardejovské kúpele – ochranné pásma. Záverečná správa z vyhládavacieho hydrogeologického prieskumu. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 1988.
- 13 Jetel J, Cabala D. Zdroj minerálnej vody z vrtu LH-1, vyhládavací hydrogeologický prieskum. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 2004.
- 14 Malatinský K, Klago M, Matejčeková E, Šulc E. Šarišský Štiavnik - balneologický prieskum, vyhládavací a predbežný hydrogeologický prieskum, účel: získanie väčšieho množstva minerálnej vody na balneoterapeutické využívanie. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 1977.
- 15 Malatinský K., Matejčeková E., Frnčo M. Hydrogeologický prieskum výverovej štruktúry minerálnej vody Cigelka – záverečná správa. Manuskript – archív IGHP Žilina, 1984.
- 16 Michalko J, Bodiš D, Fendek M. Izotopové, hydrogeochemické a hydrogeologické zhodnotenie vrtu Zborov-1. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 1991.
- 17 Petercová A, Bačová N. Výpočet množstva prírodnej liečivej vody Cigelka. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 2011.
- 18 Pramuka S, Bačová N, Bajtoš P et al. Súbor máp geofaktorov životného prostredia regiónu Ondavská vrchovina v mierke 1: 50 000, orientačný GP ŽP. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 2017.
- 19 Vandrová G, Štefanka P, Červeňan M. Legnava – zdroje prírodnej minerálnej vody, podrobný HGP. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 2008.
- 20 Vandrová G, Štefanka P, Chorvatovičová M. Bardejovské kúpele – revízia exploatačných podmienok prírodných liečivých zdrojov. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 2012.
- 21 Varga M, Petercová A. Sulinka – výpočet využiteľných množstiev liečivej minerálnej vody, doplnkový HGP. Manuskript – archív ŠGÚDŠ Bratislava, 2005.
- 22 Zakovič M, Halečka J, Petercová A, Spišák Z, Varga M. Hydrogeologická štruktúra minerálnej vody Malý Sulín. Podzemná voda, 2006, 1, 56-64.
- 23 Bezák V et al. Prehľadná geologická mapa Slovenskej republiky 1 : 200 000 [online]. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 2008. Dostupné na internete: <http://apl.geology.sk/pgm>.
- 24 Gazda S. Chemizmus podzemných vôd Západných Karpát a jeho genetická klasifikácia. Materiály z III. celoslovenskej geologickej konferencie, II. časť. Slovenský geologický úrad, Bratislava, 1974, 45-50.
- 25 Hanzel V, Franko O, Jetel J et al. Geologický slovník. Hydrogeológia. Vydavateľstvo Dionýza Štúra, Bratislava, 1998.
- 26 Fláková R, Ženišová Z. Chemická analýza vody v hydrogeológii. Slovenská asociácia hydrogeológov, Bratislava, 2010.
- 27 Bačová N. Minerálne vody flyšového pásma Západných Karpát. Dizertačná práca. Univerzita Komenského, Bratislava, 2013.
- 28 Bačová N, Komoň J, Michalko J. Mineral waters of the Cigelka Spa. Slovak Geol. Mag., 2016, 2, 105-124.
- 29 Dowgiałło J, Karski A, Potocki, J. Geologia surowców balneologicznych. Wydanie I. Wydawnictwa geologiczne, Warszawa, 1969.
- 30 Porowski A. Origin of mineralized waters in the Central Carpathian Synclinorium, SE Poland. Studia Geologica Polonica. 2006;125:5-67.
- 31 Rajchel L. Szczawy i wody kwasowęgłowe Karpat polskich. Wydawnictwa AGH, Kraków, 2012.

Konflikt interesów:

Autor nie zgłasza konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 08.10.2018

Zaakceptowano: 23.10.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Natália Bačová

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava, Regionálne centrum Košice, Slovenská Republika
e-mail: natalia.bacova@geology.sk

Znaczenie izotopów węgla w termodynamicznym modelu eksploatacji dwutlenku węgla w warunkach pracy okresowej odwiertu wody leczniczej Zuber I

The Significance of Carbon Isotopes in Thermodynamic Model of Carbon Dioxide Exploitation During Periodic Operation of the Zuber I Borehole of Therapeutic Water

Marek Duliński

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Kraków, Polska

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono w skrótovej formie schemat oraz wyniki obliczeń modelowych wydobywania dwutlenku węgla w warunkach pracy okresowej odwiertu Zuber I w Krynicy Zdroju. Opracowany model powstał w oparciu o zależności termodynamiczne oraz wyniki pomiarów składu izotopowego pobranych do badań prób gazu. Obliczenia oparto na równaniu stanu Spana-Wagnera dla CO_2 oraz modelu rozpuszczalności dwutlenku węgla w wodzie opracowanego przez Diamonda i Akinfiewa. Rezultaty obliczeń pozwoliły na określenie kilku parametrów technicznych (efekt Joule'a-Thomsona na poziomie zwierciadła wody, dynamika odbioru ciepła z płaszcza grzewczego, szczelność warstwy woskowej). Zgodność obliczeń z danymi obserwacyjnymi uzyskano przy założeniu wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ dopływającego do odwiertu gazowego dwutlenku węgla na poziomie -1‰ . Wynik ten stanowi potwierdzenie hipotezy o pochodzeniu dwutlenku węgla z rozkładu skał węglanowych pochodzenia morskiego. Bilans masowy strumienia CO_2 w powiązaniu z analizą czasowej zmienności składu izotopowego węgla umożliwił ocenę ilości wody w bezpośredniej strefie oddziaływania odwiertu. Wynosi ona ok. $3,9 \text{ m}^3$ i pozostaje w zgodzie z wieloletnią średnią wielkością wydobywania dziennego – $3,6 \text{ m}^3$.

Słowa kluczowe: odwiert Zuber I, dwutlenek węgla, izotopy węgla, model numeryczny

SUMMARY

A scheme and results of model calculations of CO_2 exploitation during periodic operation of Zuber I borehole in the Krynica are briefly described. Fully-fledged thermodynamic approach and stable carbon isotope techniques have been used in parallel. The calculations have been based on Span-Wagner EOS and model of CO_2 dissolution in water developed by Diamond and Akinfiev. As a result a few technical parameters could be determined (the Joule-Thomson effect at the water table, dynamics of heat transfer from heating jacket to the flowing gas, tightness of the wax-type layer). The agreement between the calculation results and observation data has been obtained assuming that gaseous CO_2 entering the borehole space should be characterized by $\delta^{13}\text{C}$ value ca. -1‰ . This result confirms the origin of gaseous CO_2 from thermal decomposition of carbonate rocks of marine origin. Mass balance of CO_2 fluxes together with carbon isotope data allowed to determine the amount of water in the direct impact zone of the well. Calculated volume of water is equal $3,9 \text{ m}^3$ and remains in good agreement with long-term mean daily water production – $3,6 \text{ m}^3$.

Key words: Zuber I borehole, carbon dioxide, carbon isotopes, numerical model

Acta Balneol, TOM LX, Nr 4(154);2018:283-287

WSTĘP

Krynica Zdrój natura obdarzyła niezwykle bogactwem wód mineralnych. Zalicza się je do grupy tzw. szczaw, czyli wód bogatych w rozpuszczony dwutlenek węgla $\text{CO}_{2\text{aq}}$, któremu zawdzięczają swoją mineralizację. Pod pojęciem rozpuszczonego $\text{CO}_{2\text{aq}}$ należy rozumieć część całkowitego rozpuszczonego węgla nieorganicznego z pominięciem jonów wodorowęglanowych (HCO_3^-), węglanowych (CO_3^{2-}) oraz

kompleksów węglanowych (np. CaHCO_3^+ , CaCO_3^0 , itp.). Wśród szczaw wyróżniają się wody lecznicze, ujęte czterema głębokimi odwiertami, o unikatowym w skali światowej składzie chemicznym. Od nazwiska ich odkrywcy – prof. Rudolfa Zuber – noszą one nazwę wód typu zuber, a ich odwierty oznaczone są jako Zuber I-IV. Wydajność wód we wszystkich czterech odwiertach jest bardzo ograniczona, za to towarzyszą im duże ilości dwutlenku węgla.

Od drugiej połowy XX wieku odwierty Zuber I-IV były niejednokrotnie przedmiotem badań i analiz naukowo-technicznych [1-5]. Większość z nich dotyczyła zagadnień optymalizacji wydobywania wody i gazu, skupiając się na opisie i analizie zjawisk zachodzących w przestrzeni pierścieniowej odwiertów w trakcie równoległej eksploatacji wody i gazu. Aż do końca pierwszej dekady obecnego wieku nie podejmowano próby modelowego opisu wydobywania gazu ani poszerzenia problematyki eksploatacji o zjawiska zachodzące w bezpośrednim sąsiedztwie zarurowania. W szczególności nie zajmowano się tak istotnym zagadnieniem jak ocena ilości wody będącej w zasięgu oddziaływania odwiertu. Prac w tym zakresie nie podejmowano z powodu wysokich wykładników gazowych (rzędu 200-500), skutecznie uniemożliwiających zastosowanie teorii przepływów dwufazowych przez warstwy porowate. Prezentowana praca zawiera uproszczony opis numerycznego modelu wydobywania suchego gazu na przykładzie odwiertu Zuber I w warunkach eksploatacji okresowej (7-8 h/dobę), oraz wniosków z niego wypływających. Oprócz rozbudowanej części termodynamicznej w obliczeniach wykorzystano rezultaty pomiarów izotopów trwałych węgla, co znacznie uściśliło sam model i poszerzyło jego możliwości interpretacyjne.

METODY BADAŃ

METODY ANALITYCZNE

Analizy chemiczne wody wykonano w Laboratorium Hydrogeochemicznym Zakładu Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH przy użyciu m.in. techniki ICP-MS [6]. Bezpośrednio na ujęciu wykonano pomiar odczynu pH za pomocą przyrządu WTW oraz stężenia jonów wodorowęglanowych stosując miareczkowanie 1M kwasem solnym w obecności oranżu metylowego. Stężenie składników fazy gazowej oznaczono metodą chromatografii gazowej w laboratorium Zakładu Surowców Energetycznych AGH. Dane termodynamiczne i charakterystykę dynamiczną zwierciadła wody zaczerpnięto z dokumentacji Bąka i in. [7]. W kwietniu i maju 1998 roku wykonano dwie serie obserwacji dynamiki spadku ciśnienia głowicowego (zarówno w rurze wydobywczej jak i w przestrzeni pierścieniowej) w trakcie eksploatacji gazu. W trakcie tych pomiarów dokonano poboru prób gazu do oznaczeń składu izotopowego węgla metodą spektrometrii mas. Próby gazu pobierano do pojemników pyreksowych z kranu czerpalnego usytuowanego na rurociągu gazowym, za separatorem. Po kriogenicznym osuszeniu gazu, skład izotopowy węgla w CO_2 mierzono spektrometrem masowym Finnigan Delta S. Skład ten wyrażany jest w wielkościach δ , będących względnym odchyleniem (w promilach) wartości stosunku izotopów $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ w badanej próbce od wartości wzorca, wg wzoru:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{próbki}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{wzorca}}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰} \quad (1)$$

Międzynarodowo akceptowanym wzorcem jest VPDB i względem niego wyrażono wszystkie mierzone i obliczane wartości składu izotopowego węgla.

METODY OBLICZENIOWE

W obliczeniach parametrów gazu zastosowano równanie stanu Spana-Wagnera [8]. Równanie to jest wyrażone w formie energii

Helmholtza A, będącej funkcją dwóch niezależnych parametrów: gęstości ρ oraz temperatury bezwzględnej T. Bezwymiarowa wartość energii Helmholtza $\Phi = A/(RT)$ może być wyrażona jako:

$$\Phi(\delta, \tau) = \Phi^0(\delta, \tau) + \Phi^r(\delta, \tau) \quad (2)$$

gdzie:

$\Phi^0(\delta, \tau)$ – składowa opisująca zachowanie się CO_2 jako gazu doskonałego,

$\Phi^r(\delta, \tau)$ – składowa opisująca właściwości CO_2 jako gazu rzeczywistego,

$\delta = \rho/\rho_c$ – gęstość zredukowana (ρ_c – gęstość w punkcie krytycznym),

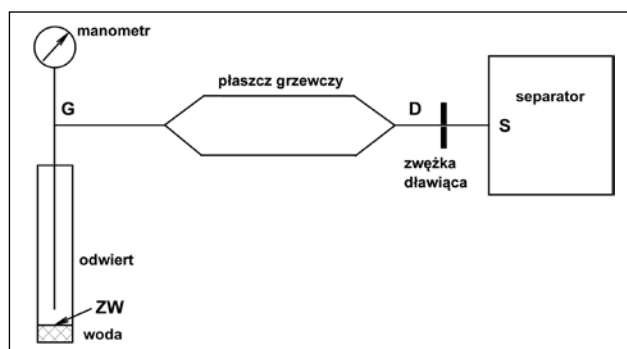
$\tau = T/T_c$ – temperatura zredukowana (T_c – temperatura krytyczna).

Równanie (2) ma postać funkcji analitycznej, zawierającej 146 parametrów wyznaczonych w wyniku drobiazgowej procedury weryfikacyjnej dostępnych danych pomiarowych, oraz skomplikowanej procedury dopasowania zarówno parametrów liczbowych jak i elementarnych funkcji wchodzących w skład wyrażenia opisującego energię Helmholtza [8].

Ekstremalne warunki panujące w odwiercie wymusiły zastosowanie do obliczeń rozpuszczalności CO_2 w wodzie modelu opracowanego przez Diamonda i Akinfiyeva [9]. Analizy wykazały, że w warunkach panujących na odwiertach Zuber molalności rozpuszczonego CO_2 wyznaczone w oparciu o ten model są do 30% niższe od wartości obliczanych wg klasycznego prawa Henry'ego.

Dla celów obliczeniowych w odwiercie i jego wyposażeniu powierzchniowym wyróżniono cztery charakterystyczne punkty (ryc. 1): zwierciadło wody – ZW, głowicę – G, obszar pomiędzy płaszczem grzewczym i zwężką dławiącą – D oraz separator – S.

Zmienne położenie zwierciadła wody w odwiercie wywołuje zmianę jednego z najważniejszych parametrów termodynamicznych – objętości odwiertu dostępnej dla gazu. Położenie to określono w funkcji ciśnienia głowicowego. Ponieważ ciśnienie to jest funkcją czasu, tym samym wyznaczono również czasową zmienność położenia zwierciadła wody. Kolejnym etapem było wyznaczenie ciśnienia dynamicznego na poziomie zwierciadła wody, decydującego o ilości rozpuszczonego w wodzie dwutlenku węgla. Ciśnienie to jest określone równaniem zawierającym dwa składniki: statyczny i dynamiczny [10]. Wnikliwa analiza uwzględniająca nie tylko wielkości termodynamiczne ale także parametry konstrukcyjne i materiałowe pokazała, że ciśnienie na poziomie zwierciadła wody może być z dobrym przybliżeniem wyznaczone tylko na podstawie składnika statycznego, z uśrednionymi wartościami współczynnika ściśliwości i temperatury w całym profilu odwiertu wypełnionym w danej chwili gazem [11]. Obliczenia parametrów dwutlenku węgla na poziomie zwierciadła wody rozpoczęto od wyznaczenia parametrów termodynamicznych dla układu głowica – zwierciadło wody w chwili początkowej. Dla założonej stałej temperatury 295,1K w całym profilu odwiertu, równej temperaturze dennej zmierzonej w trakcie badań wykonanych przez grupę SITPNIg [7], stosując metodę iteracyjną, wyznaczono średnie wartości współczynników



Rycina 1. Charakterystyczne punkty w obrębie odwiertu Zuber I oraz jego wyposażenia powierzchniowego wyróżnione w modelowaniu przepływu gazu: zwierciadło wody – ZW, głowica – G, obszar pomiędzy płaszczem grzewczym i zwężką dławicową – D oraz separator – S

ściśliwości oraz Joule’a-Thompsona w profilu odwiertu, co w powiązaniu z równaniem Spana-Wagnera pozwoliło na określenie wszystkich ważnych parametrów gazu w odwiercie w chwili otwarcia zasuwy na głowicy.

Zawodniony strumień CO_2 przechodząc przez zwężkę dławicową byłby źródłem hydratów, które skutecznie prowadziłyby do zatykania zwężki. Aby zapobiec temu, przed zwężką umieszczony jest płaszcz grzewczy o mocy 2kW, podgrzewający gaz. Z uwagi na fakt, że w danych archiwalnych ZG Krynica Zdrój nie ma żadnych zapisków dotyczących przekazu i transportu ciepła z płaszcza do strumienia gazu, pojawiła się konieczność wspólnego potraktowania w ramach modelu roli płaszcza i zwężki dławicowej. Ponieważ zwężka zainstalowana na rurociągu odwiertu nie spełniała kryteriów obowiązującej w tym zakresie normy [12] w obliczeniach zastosowano model „dziury” [13]. Model ten zakłada, że przewężenie rury jest tak małe, że z dobrym przybliżeniem można traktować rurę jako zbiornik gazu o stałych parametrach. Dodatkowo, przepływ gazu przez zwężkę jest na tyle szybki, że może być traktowany jako adiabatyczny. Przepływ gazu przez płaszcz grzewczy przybliżono procesem izobarycznym. Przeprowadzone obliczenia pozwoliły na określenie wielkości natężenia przepływu gazu w funkcji czasu. Następnie, w oparciu o znajomość geometrii zarurowania odwiertu oraz

średnią gęstość i średnią temperaturę w profilu gazu wyznaczono całkowitą masę dwutlenku węgla M_T w odwiercie w funkcji czasu. W oparciu o te dwa parametry sformułowano zasadę zachowania masy dla dwutlenku węgla w odwiercie:

$$-\frac{dM_T(t)}{dt} = -Q_m(t) + J(t) \quad (3)$$

gdzie: $-\frac{dM_T(t)}{dt}$ – zmiana masy gazu w objętości odwiertu w czasie, $Q_m(t)$ – masowe natężenie wypływu gazu, $J(t)$ – masowe natężenie dopływu gazu do odwiertu. Z uwagi na specyfikę proporcji woda-gaz w odwiercie Zuber I natężenie dopływającego CO_2 można wyrazić jako:

$$J(t) = J_{\text{CO}_{2\text{aq}}}(t) + J_s(t) \quad (4)$$

W wyrażeniu tym $J_{\text{CO}_{2\text{aq}}}(t)$ i $J_s(t)$ oznaczają masowe natężenia dopływu CO_2 odpowiednio: z odgazowania wody oraz ze skał. Rozróżnienie tych dwóch strumieni stało się możliwe dzięki zastosowaniu technik izotopowych, polegających na pomiarze składu izotopowego węgla $\delta^{13}\text{C}$ w eksploatacyjnym CO_2 .

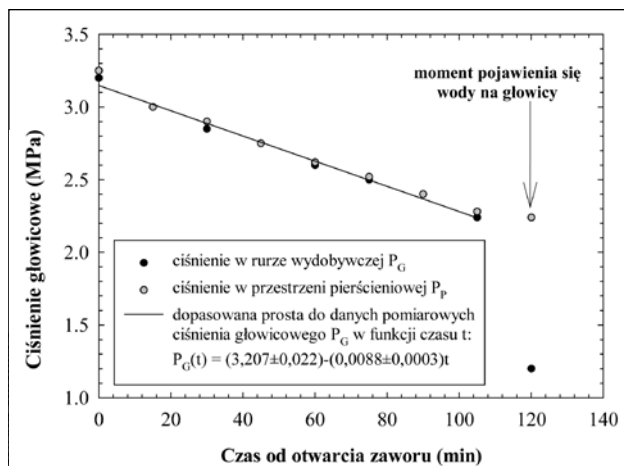
REZULTATY POMIARÓW I OBLICZEŃ ORAZ ICH DYSKUSJA

Na podstawie wykonanych analiz chemicznych wody stwierdzono, że stanowi ona 2,46% szczawę HCO_3^- -Na+I. W fazie gazowej dominuje dwutlenek węgla, którego stężenie przekracza 96% obj. Rezultaty analiz chemicznych i chromatograficznych zestawiono w tabeli 1.

Wyniki obserwacji dynamiki spadku ciśnienia gazu na głowicy odwiertu wskazują, że spadek ten do momentu pojawienia się pierwszej porcji wody ma charakter liniowy (ryc. 2). W trakcie eksploatacji gazu i spadku ciśnienia podnosi się poziom zwierciadła wody w odwiercie. Jego położenie w czasie z uwagi na różne średnice zarurowania może być opisane zależnością $H(P_G) = 568,85 + 57,69 P_G$ w przedziale głębokości od początkowego położenia zwierciadła (ok. 753 m p.p.t) do 711,2 m p.p.t. W zakresie głębokości od 711,2 do 699,75 m p.p.t. obowiązuje równanie $H(P_G) = 569,79 + 57,25 P_G$. Wyznaczone równania regresji umożliwiają wyrażenie wszystkich wielkości zależnych od rozkładu ciśnień w odwiercie jako funkcji czasu.

Tabela 1. Stężenie najważniejszych składników mineralizacji wody (mg/l) oraz fazy gazowej (%obj.) w odwiercie Zuber I w Krynicy Zdroju [6], [14]

Faza wodna (mg/l)			Faza gazowa (% obj.)	
pH	6,90	Cl-	CO2	96-97
Ca2+	190	SO42-	N2	1,2-2,3
Mg2+	478	Br-	CH4	1,4
Na+	5720	J-		
K+	209	HCO3-		
Fe2+	7,32	CO2aq		
Li+	17,4			
NH4+	11,5			



Rycina 2. Przebieg zmian ciśnienia głowicowego na odwiercie Zuber I w trakcie badań wykonanych w kwietniu i maju 1998 roku. W równaniu prostej czas wyrażony jest w minutach

W modelowaniu parametrów kolumny gazu w trakcie jego eksploatacji zwrócono uwagę na wpływ skał na temperaturę panującą na poziomie zwierciadła wody. Analizując główne składniki skał (piaskowce i łupki) w aspekcie ich pojemności cieplnych, przy założonej porowatości rzędu 1% (J. Motyka, inf. ustna) można dojść do wniosku, że wymiana ciepła pomiędzy gazem a otaczającymi skałami w znacznym stopniu redukuje efekt Joule’a-Thomsona. Oznacza to, że założenie odnośnie prawie stałej temperatury na poziomie zwierciadła wody jest bardziej prawdopodobne i prowadzi do opisu eksploatacji gazu zgodnego z obserwacjami.

Założenie odnośnie izobarycznego charakteru przepływu gazu przez płaszczy grzewczy i adiabatycznego przez zwężkę dławiącą prowadzi do wniosku, że moc odbierana przez gaz nie jest stała; na początku eksploatacji wynosi ok. 1500W i maleje w czasie do wartości ok. 500W w chwili pojawienia się wody.

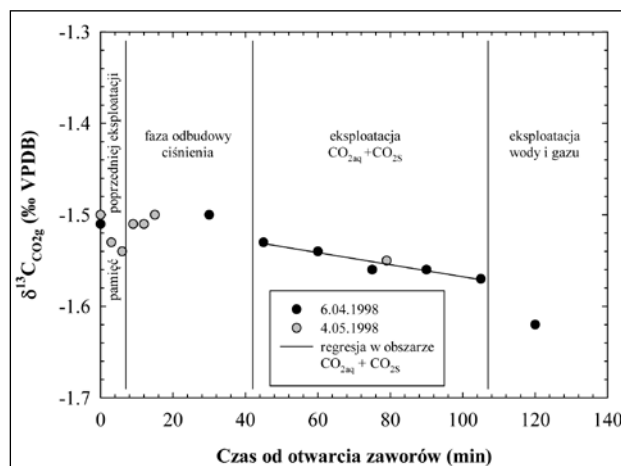
W odwiercie, na głębokości 700 m p.p.t. znajduje się warstwa tzw. woskowiny. Jest to substancja organiczna, o miąższości 1m, która w naturalny sposób uszczelnia przestrzeń między skałami a rurą o średnicy 7". Wyznaczone w wyniku obliczeń zmiany czasowe masy gazu w kolumnie odwiertu, wartości natężenia masowego wypływu gazu oraz zastosowanie wzoru (3) pozwoliły na ważne stwierdzenie, że warstwa ta pomimo upływającego czasu liczonego w dziesięcioleciach, w dalszym ciągu pełni swoją rolę izolacyjną. Pominięcie tej jej własności prowadzi bowiem do ujemnych wartości strumienia $J(t)$ dopływającego do odwiertu CO_2 .

W wyniku analiz składu izotopowego węgla w próbach gazu pobranych w kwietniu i maju 1998 roku uzyskano wyniki przedstawione na rycinie 3. Pomiary te pozwoliły na wydzielenie kilku stref czasowych do chwili pojawienia się wody. W pierwszej fazie eksploatowany jest ściśnięty w górnej części odwiertu gaz, będący „pamięcią” poprzedniej eksploatacji, tzn. wypełniający odwiert w chwili zamknięcia zasuwy na głowicy. Następną porcją to CO_2 pochodzący z okresu odbudowy ciśnienia – czyli gaz napływający do wolnej od wody przestrzeni odwiertu głównie ze skał. W fazie ponownej eksploatacji obserwujemy charakterystyczny spadek wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{g}}$ spowodowany zwiększającym się udziałem CO_2

pochodzącego z odgazowania wody w całkowitym strumieniu wydobywanego dwutlenku węgla. W warunkach równowagi izotopowej wartość $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{aq}}$ w rozpuszczonym CO_2 jest o 1,1‰ niższa niż CO_2 gazowego. W momencie pojawienia się wody, skład izotopowy węgla w CO_2 ulega gwałtownemu zubożeniu w ^{13}C wskutek dodatkowego, silnego odgazowania w trakcie wędrówki porcji wody ku powierzchni w rurze wydobywczej oraz separatorze.

Interesujące rezultaty otrzymano w wyniku szczegółowej analizy procesu odgazowania CO_2 z wody przy zastosowaniu programu PHREEQC-2 [15]. Nie tylko dla odwiertu Zuber I, ale także dla kilku innych na obszarze Krynicy (o dużej zawartości CO_2) stwierdzono, że podczas odgazowania dwutlenku węgla rezerwuuar jonów HCO_3^- pozostaje praktycznie nienaruszony. W praktyce oznacza to, że odgazowanie następuje w bezpośrednim sąsiedztwie odwiertu, lub wręcz w trakcie wędrówki wody rurami eksploatacyjnymi, a ewentualne frakcjonowanie izotopów węgla w tym procesie powinno być rozważane na poziomie tylko dwutlenku węgla, tj. reakcji $\text{CO}_{2\text{aq}} \rightarrow \text{CO}_{2\text{g}}$. Stwierdzenie to ma poważne implikacje w modelowaniu zmienności składu izotopowego węgla dopływającego do głowicy odwiertu oraz wniosków z niego wypływających.

Podstawowe znaczenie dla obliczeń modelowych ma początkowy skład izotopowy CO_2 docierającego do odwiertu (i wody). Z ryciny 3 można by wnioskować, że wartość $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{g}}$ powinna być na poziomie – 1,5‰. Jednakże badania wykonane na obszarze ekshalacji tylickiej [16] sugerują silnie możliwość występowania gazowego dwutlenku węgla o składzie izotopowym rzędu – 1,05‰. Wykonano zatem obliczenia modelowe dla obydwóch wartości $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{g}}$. W przypadku każdej z nich rozpatrywano trzy możliwe teoretycznie scenariusze: odgazowanie przy braku frakcjonowania między $\text{CO}_{2\text{aq}}$ a odgazowanym CO_2 , frakcjonowanie opisywane procesem Rayleigh’a między $\text{CO}_{2\text{aq}}$ a odgazowanym CO_2 , oraz analogiczne między całkowitym rozpuszczonym w roztworze rezerwuarem węgla a odgazowanym CO_2 . Ostatni wariant dotyczy głównie wód o mniejszych ciśnieniach CO_2 i podlegających względnie powolnemu procesowi odgazowania,



Rycina 3. Zmienność w czasie składu izotopowego węgla w eksploatacznym CO_2 . $\text{CO}_{2\text{aq}}$ oraz $\text{CO}_{2\text{s}}$ oznaczają odpowiednio: składową strumienia gazu pochodzącą z odgazowania wody oraz dopływającą w postaci gazowej ze skał. Szczegóły w tekście

niemniej został on dołączony do rozważań w celu domknięcia problematyki frakcjonowania izotopów węgla na granicy woda-atmosfera w warunkach odwiertów krynickich. W każdym z wariantów wyznaczana była objętość wody, jaka powinna podlegać odgazowaniu aby uzyskać zgodność z obserwowanym na głowicy składem izotopowym CO_2 . W wyniku obliczeń tylko jeden model okazał się być zgodny z kilkudziesięcioletnimi obserwacjami w trakcie eksploatacji odwiertu. W modelu tym, oprócz braku frakcjonowania na granicy faz ($\text{CO}_{2\text{aq}} \rightarrow \text{CO}_{2\text{g}}$), skład izotopowy $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2\text{g}}}$ powinien być na poziomie $-1,05\text{‰}$. W rezultacie obliczeń uzyskano objętość wody podlegającej odgazowaniu w samym odwiercie oraz w bezpośrednim jego otoczeniu. Objętość ta wynosi ok. $3,9 \text{ m}^3$ i jest porównywalna z dobowymi zasobami eksploatacyjnymi zatwierdzonymi na podstawie wieloletnich obserwacji i pomiarów wielkości wydobywania ($3,6 \text{ m}^3/\text{dobę}$). We wszystkich pozostałych przypadkach wyznaczone ilości wody były nienaturalnie wysokie lub niskie.

PODSUMOWANIE

Analiza procesu eksploatacyjnego CO_2 w odwiercie Zuber I w oparciu o równania opisujące zarówno wodę jak i dwutlenek węgla jako płyny rzeczywiste pozwoliła na wyciągnięcie kilku istotnych wniosków. W wyniku obliczeń modelowych wykazano, że wielkość efektu Joule'a-Thomsona na poziomie zwierciadła wody jest w znacznym stopniu zredukowana wskutek dużej pojemności cieplnej skał i wody. Ilość energii odbieranej z płaszcza grzewczego przez przepływający gaz maleje w czasie. Pokazano, że warstwa woskowiny na głębokości 709 m p.p.t. stanowi prawie (jeśli nie wręcz) doskonałą warstwę nieprzepuszczalną dla dwutlenku węgla. Znajomość wielkości strumienia CO_2 z wody oraz ze skał i objętości wody w strefie oddziaływania odwiertu Zuber I możliwe było tylko poprzez wykorzystanie wyników pomiarów składu izotopowego węgla w CO_2 docierającym do głowicy. Wyniki obliczeń modelowych świadczą, że węglenny CO_2 dopływający do strefy odwiertu powinien posiadać skład izotopowy $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2\text{g}}}$ na poziomie ok. -1‰ . Wartość ta wyraźnie sugeruje pochodzenie dwutlenku węgla z termicznego rozkładu skał węglanowych. Obliczenia wykonane z wykorzystaniem izotopów węgla pokazały, że ilość wody podlegającej procesowi odgazowania w bezpośrednim otoczeniu odwiertu Zuber I jest bardzo ograniczona i wynosi ok. $3,9 \text{ m}^3$. Z punktu widzenia eksploatacji odwiertu prowadzi to do ważnego wniosku, że wszelkie działania mające na celu zwiększenie dobowego wydobywania wody są skazane na niepowodzenie.

Piśmiennictwo

- Duliński W, Ropa CE. Analiza warunków eksploatacji odwiertu Zuber III. Zesz. Nauk. AGH, Wiertnictwo Nafta Gaz. 1991;8(1389):69-82.
- Duliński W, Ropa CE. Eksploatacja, właściwości i zagospodarowanie naturalnego dwutlenku węgla. Zesz. Nauk. AGH, Górnictwo. 1994;3:195-210.
- Duliński W, Ropa CE. Badania hydrodynamiczne w odwiertach Zuber II i Zuber IV. Zesz. Nauk. AGH. 1994 z. 4: 281-289.
- Duliński W, Ropa CE, Reško D, Szarek W. Hydro- i termodynamiczne problemy otworowej eksploatacji wody i CO_2 na przykładzie odwiertu Zuber I w Krynicy. Zesz. Nauk. AGH, Sozologia i Sozotechnika. 1992;35(1440): 61-74.
- Duliński W, Witczak S, Ropa CE, Reško D, Szarek W, Schmalz A. Badania złożowe w odwiertach Zuber w Krynicy oraz problem odsiarczania dwutlenku węgla z tych ujęć. Prz. Geol. 1999;47(6):584-580.
- Ciężkowski W, Józeko I, Schmalz A, Witczak S. Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne wód leczniczych i dwutlenku węgla (jako kopaliny towarzyszącej) ze złoża w uzdrowisku Krynica oraz ustalająca zasoby dyspozycyjne wód podziemnych (zwykłych oraz leczniczych i o właściwościach leczniczych) w zlewni Krynizanki. Instytut Górnictwa Politechniki Wrocławskiej (maszynopis). 1999.
- Bąk W, Kusiński M, Lisik Z, Zawadzki J, Tokarz S, Gawlik T, Sokół P, Zapotoczny J, Piotrowski R, Głąb K, Jakubowski J, Rachwałski G. Dokumentacja powykonawcza pomiarów złożowych w odwiertach ZUBER I i ZUBER II. Raport Zespołu Rzeczoznawców SITPniG, Krosno. 1997.
- Span R, Wagner W. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996;25(6):1509-1596.
- Diamond LW, Akiniev NN. Solubility of CO_2 in water from -1.5 to 100°C and from 0.1 to 100 MPa: evaluation of literature data and thermodynamic modeling. Fluid Phase Equilib. 2003;208:265-290.
- Hagoort J. Fundamentals of gas reservoir engineering. Elsevier, Amsterdam 1988.
- Duliński M. Termodynamiczny i izotopowy model wydobywania dwutlenku węgla w warunkach eksploatacji okresowej odwiertu Zuber I w Krynicy Zdroju. Wyd. JAK, Kraków. 2009:135.
- PN-EN ISO 5167-1. Pomiary strumienia płynu za pomocą zwęzek pomiarowych. Kryzy, dysze i zwężki Venturiego wbudowane w całkowicie wypełnione rurociągi o przekroju kołowym. Polski Komitet Normalizacji, Miar i Jakości, 2000.
- Yuhu D, Huilin G., Jing'en Z, Yaorong F. Mathematical modeling of gas release through holes in pipelines. Chem. Eng. J. 2003;92:237-241.
- Rajchel L. Szczawy i wody kwasowęgłowe Karpat polskich. Wyd. AGH, Kraków. 2012:194.
- Parkhurst DL, Appelo CAJ. User's Guide to Phreeqc (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Water-Resources Investigations Report. 1999; 99-4259:312.
- Duliński M, Rajchel L, Rajchel J. Chemiczne i izotopowe badania ekshalacji tylickiej. Współczesne Problemy Hydrogeologii, Wyd. UMK Toruń. 2005;tom XII: 189-196.

Niniejsza praca została częściowo sfinansowana przez Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH w ramach badań statutowych nr 11.11.220.01/1 dotowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Konflikt interesów:

Autor nie zgłasza konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 22.08.2018

Zaakceptowano: 15.09.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Marek Duliński,

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej,
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,
e-mail: marek.dulinski@fis.agh.edu.pl

Zastosowanie metod geofizyki wiertniczej w planowaniu rekonstrukcji otworów wód leczniczych na przykładzie ujęcia Nr 8 w Krynicy-Zdroju

Application of Geophysical Well Logging Methods in the Planning of Well Reconstructions on the Example of Borehole No. 8 in Krynica-Zdrój

Tomasz Górka¹, Edyta Mardaus-Konicka²

¹Bohrlochmessung – Storkow GmbH Sp. z o.o., Oddział w Polsce, Zielona Góra, Polska

²Uzdrowski Zakład Górniczy, Uzdrowsko Krynica-Żegiestów S.A., Krynica-Zdrój, Polska

STRESZCZENIE

W artykule przedstawiono wyniki zastosowania badań geofizycznych w otworze poddanym rekonstrukcji. Zastosowanie tego typu metod jest podejściem nowatorskim w otworach ujmujących wody lecznicze, pomimo że w otworach poszukiwawczych, geologiczno-rozpoznawczych i produkcyjnych na złożach innych surowców badania te są obowiązującym standardem. W przypadku otworu nr 8 w Krynicy-Zdroju, wykorzystanie geofizycznych technik otworowych pozwoliło zoptymalizować czas potrzebny na prowadzenie prac rekonstrukcyjnych oraz trafnie rozpoznać problemy, z którymi borykano się podczas ich realizacji. Umożliwiło to poprawną ocenę stanu technicznego otworu, w tym w szczególności pozwoliło wyznaczyć strefy dopływu wód niepożądanych, które to w pierwszej kolejności były powodem wyłączenia otworu z eksploatacji. Zastosowanie odpowiednio dobranego programu pomiarowego umożliwiło użytkownikowi podjęcie właściwych decyzji co do przebiegu prac rekonstrukcyjnych i w efekcie pozwoliło na przywrócenie poboru wód leczniczych otworem nr 8.

Słowa kluczowe: geofizyka otworowa, wody lecznicze, rekonstrukcja otworów wiertniczych

SUMMARY

The article presents the results of the application of geophysical well logging techniques in a borehole under reconstruction. The use of such methods is quite an innovative approach in the healing waters' borholes, although in the mineral exploration and hydrocarbon production wells such workover measures have already been a valid standard for a long time. In case of well no. 8 in Krynica-Zdrój, the wireline logging allowed to optimize the time needed to carry out planned reconstruction procedures as well as accurately recognize the problems that were encountered during their implementation. This enabled the precise well integrity evaluation, particularly determined the inflow zones of non-mineral waters, which had been the reason for killing the well in the first place. The properly selected logging program enabled to make the right decisions regarding the course of reconstruction works and consequently allowed to restore the production with the well no. 8.

Key words: well logging – borehole geophysics, healing waters, well reconstruction

Acta Balneol, TOM LX, Nr 4(154);2018:288-294

WSTĘP

Otwór nr 8, zlokalizowany na prawym brzegu potoku Palenica w Krynicy-Zdroju, odwiercony został w 1928 r. systemem udarowym do głębokości 287 m. Wykonany został w celu zabezpieczenia w surowiec leczniczy prężnie rozwijającego się w 20-lecie międzywojennym uzdrowiska. Był jednym z kilkunastu otworów zaprojektowanych w ramach

projektu głębokich wierceń, który to łącznie z programem rozwoju uzdrowiska z początku XX wieku, swoimi nazwiskami firmowali zarówno prof. J. Dietl jak i prof. R. Zuber. Choć wówczas został on niesłusznie okrzyknięty „zbrodnią przeciwko bezpieczeństwu zakładu krynickiego” sprawił, że Uzdrowsko Krynica jest dziś jednym z najsłynniejszych kurortów w Polsce [1].

Otwór nr 8, wraz z pogłębieniem do 296,5 m, przeszedł pierwszą rekonstrukcję w roku 1955. Do dnia dzisiejszego nie zachowały się materiały z realizacji prac wiertniczych, jednakże przegląd rdzeni wykonał we wrześniu 1938 r. prof. Henryk Świdziński [4]. Z uwagi na niedostateczne zabezpieczenie pozyskanych rdzeni wiertniczych, opis profilu geologicznego wykonany w 1938 r. zawiera braki oraz znaczne niepewności co do miąższości i głębokości poszczególnych wydzieleni litologicznych. W profilu obserwuje się głównie obecność piaskowców magurskich, przewarstwionych łupkami ilastymi i ilasto-piaszczystymi, miejscami o znacznej miąższości. Ujęty poziom wodonośny budują głównie piaskowce fliszowych utworów paleogenu ze sporadycznymi wkładkami łupków. W interwałach głębokości 0-64 m, 177-192 m oraz poniżej 277 m profil zawiera luki lub/i oznaczenie litologiczne jest w nich niejednoznaczne (ryc. 1).

OPIS PRAC REKONSTRUKCYJNYCH

KONSTRUKCJA OTWORU NR 8

Otwór wiertniczy nr 8 pierwotnie został zarurowany dwoma kolumnami rur ϕ 9" i ϕ 7". Ówczesna głębokość posadowienia poszczególnych kolumn rur nie jest znana. W związku ze stwierdzoną korozją rur okładzinowych, a co za tym idzie postępującym wysładzeniem się eksploatowanych otworów wód, zaistniała konieczność przeprowadzenia rekonstrukcji otworu, którą przeprowadzono w terminie 22.03.-31.08.1955 r. W czasie rekonstrukcji całkowicie wydobyto skorodowane orurowanie oraz zapuszczono nowe kolumny rur okładzinowych ϕ 10" i ϕ 9", koncentrując prace na odizolowaniu dopływu wód nisko- zmineralizowanych. Jednocześnie, podczas realizacji prac rekonstrukcyjnych, pogłębiono otwór do poziomu 296,66 m i zainstalowano w nim kolumnę filtrową ϕ 6½" (ryc. 1). Po rekonstrukcji, aż do maja 1997 roku, woda z otworu nr 8 wydobywana była za pomocą sprężonego gazu z centralnego kompresora przez 8 godzin na dobę. Od 1997 roku odwiert eksploatowany był za pomocą pompy głębinowej, którą zapuszczono na polietylenowym przewodzie rur tłocznych o średnicy zewnętrznej ϕ 25 mm. Do pomiaru położenia zwierciadła wód wykorzystano rurkę piezometryczną, natomiast w celu pomiaru ilości eksploatowanej wody zastosowano wodomierz i skrzynię pomiarową. Pomiar ciśnienia w przestrzeni pierścieniowej i na przewodzie tłocznym realizowano za pomocą manometrów. W roku 2009, z powodu nagłego spadku mineralizacji wody, otwór wyłączono z eksploatacji.

PRACE REKONSTRUKCYJNE – ETAP I

W roku 2016 po siedmiu latach od zaniechania poboru wód otworem nr 8, podjęto decyzję o przywróceniu go do eksploatacji, co wiązało się z koniecznością ponownego przeprowadzenia w nim robót rekonstrukcyjnych. Pierwszy etap rekonstrukcji został rozpoczęty 4.04.2017 r. i trwał do 30.05.2017 r. Objął on głównie wydobywanie kolumny filtrowej ϕ 6½". Za pomocą siłowników wyciągnięto z otworu ok. 120 m rur, następnie przystąpiono do wyciągania rur za pomocą urządzenia wiertniczego. Łącznie z otworu wydobyto 288,52

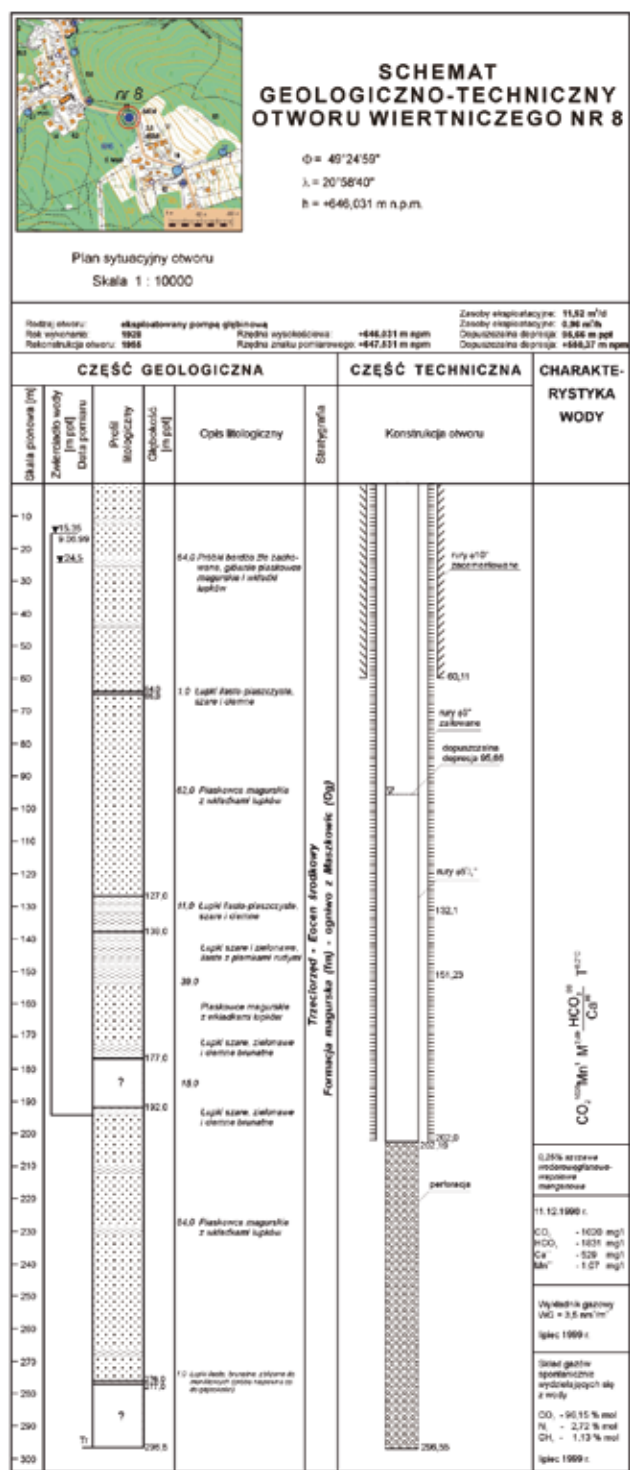
m rur stalowych, po których usunięciu stwierdzono zasyp na głębokości 202 mp.p.t. Otwór przerobiono wówczas świdrem gryzowym ϕ 190 mm do głębokości 213,60 m p.p.t, następnie wykonano korek cementowy, którego strop znajdował się na głębokości 212,50 m p.p.t. Po kolejnej cementacji otworu do głębokości 208,50 m p.p.t. i stojąc na wiązanie cementu, przystąpiono do zwiercenia korka i ponownego przerobienia otworu do poziomu 244,00 m p.p.t. Na tym etapie, w związku ze znacznymi ucieczkami zaczynu cementowego, podjęto decyzję o przeprowadzeniu w otworze inspekcji telewizyjnej, której wyniki nie przyniosły jednak zadowalających efektów interpretacyjnych. W związku z tym podjęto decyzję o przeprowadzeniu w otworze badań geofizycznych, których głównym celem była diagnostyka stanu technicznego otworu ze szczególnym naciskiem na identyfikację miejsc dopływu do niego wód niepożądanych (o niższej mineralizacji). Projektowane badania miały również na celu określenie dalszych działań co do sposobu postępowania w trakcie dalszego etapu rekonstrukcji otworu.

BADANIA GEOFIZYCZNE

Badania geofizyczne w otworze przeprowadzone zostały w terminie 31.05.-01.06.2017 r. i objęły następujące techniki pomiarowe: profilowanie średnicy, defektoskopię elektromagnetyczną, segmentacyjne profilowanie gamma, profilowanie neutron-neutron, profilowanie gamma-gamma gęstościowe, profilowanie zestawem sond produkcyjnych PL (profilowanie przepływowymierzem produkcyjnym, przewodności, temperatury i ciśnienia) oraz powtórnie inspekcję telewizyjną. Badania hydrodynamiczne, tj. zestawem sond PL, przeprowadzono trójetapowo, tzn. w stanie równowagi hydrostatycznej, podczas zatłaczania wód do otworu oraz podczas pompowania w otworze.

Szczegółowe analizy pozyskanych danych geofizycznych zawierają przekazane do uzdrowiska wyniki interpretacji [3], natomiast przeprowadzone w otworze badania geofizyczne podsumować można w następujący sposób:

- Na podstawie przeprowadzonych badań kolumnę rur osłonowych 10" uznano za będącą w zadowalającym stanie technicznym.
- Kolumna rur osłonowych 9" miejscowo uwiadcza znaczne ubytki grubości ścianki. W interwałach ~ 94-108 m, 123-166 m oraz poniżej poziomu ~ 183 m zaznacza się ponad 50-procentowy spadek grubości w stosunku do zadanych wartości referencyjnych. Należy jednak wziąć przy tym pod uwagę, że za wyjściowy odcinek do przeliczeń przyjęto fragment orurowania o nominalnie grubszej ściance. Względem defektoskopii elektromagnetycznej EMDS, kolumnę rur osłonowych 9" w jej dolnym odcinku można uznać za będącą w niedostatecznym stanie technicznym, co potwierdza przeprowadzona w otworze inspekcja telewizyjna. Na głębokościach ~ 162,5 m oraz ~ 188-189 m uwiadcza się znacznych rozmiarów wżery korozyjne (otwory w kolumnie) (ryc. 2, fot. 1 i 2).
- Miejscowe zmiany poziomu sygnału profilowania EMDS pojawiają się blokowo w poszczególnych odcinkach oru-



Rycina 1. Schemat geologiczno-techniczny otworu wiertniczego nr 8 [5]

rowania (~ 62,7-68,3 m; 114,5-120,4 m; 167-174,5 m), wskazując na różnice w grubości ścianki uwarunkowane materiałowo. Oznacza to, że w otworze odcinkowo zabudowano fragmenty orurowania o nominalnie różnych wartościach grubości ścianki (ryc. 2).

Konstrukcję studni w zmierzonym odcinku można uznać za stosunkowo zgodną z dostarczoną dokumentacją, nie-

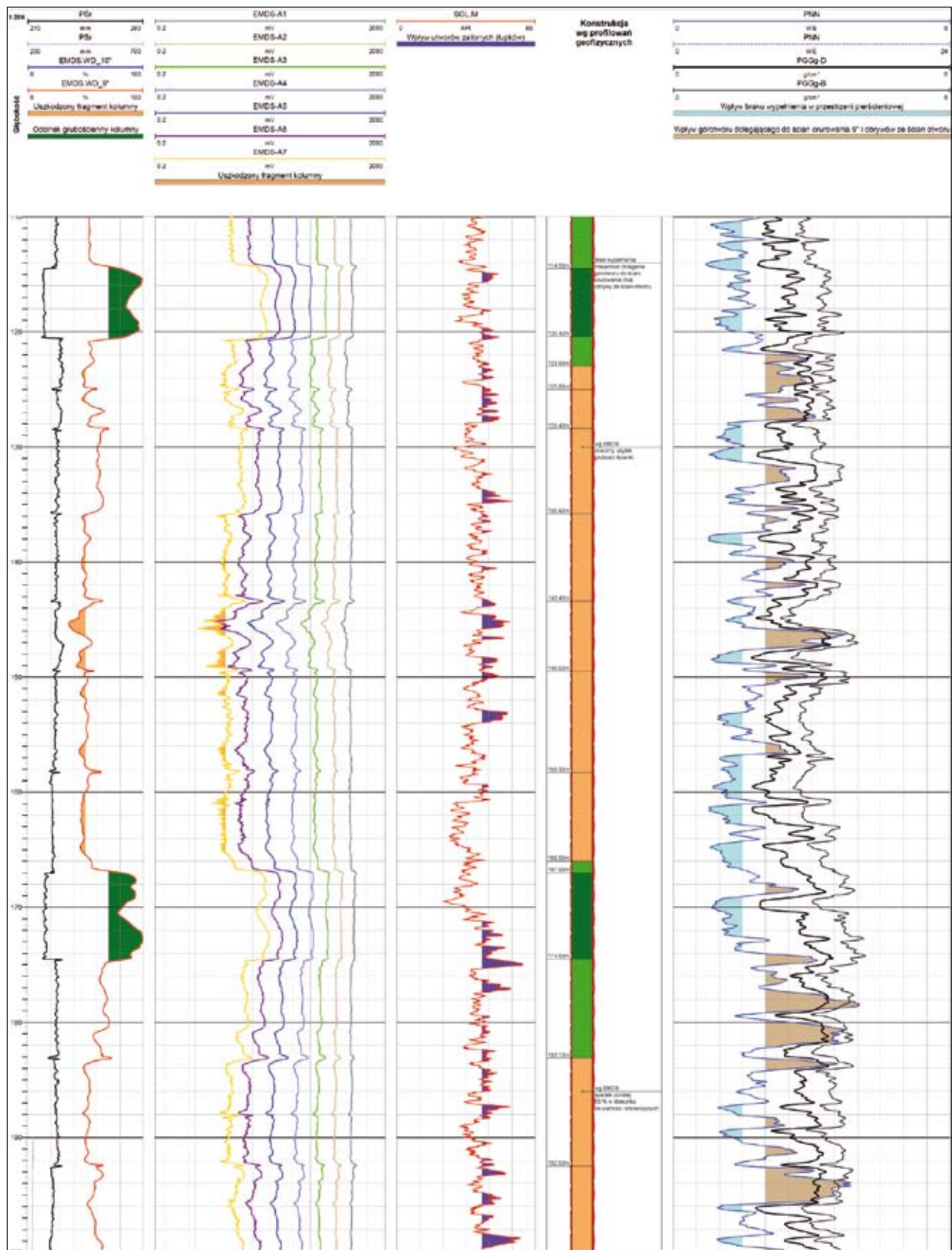
mniej jednak zewnętrzna kolumna rur okładzinowych (10") posadowiona jest na głębokości ~ 59,4 m (~ 0,7 m płycej w stosunku do dokumentacji), natomiast but kolumny rur 9" zalega na poziomie ~200,8 m (~ 1,2 m płycej w stosunku do karty otworu).

Przestrzeń pierścieniowa pomiędzy kolumną rur osłonowych 9" a 10", jak również pomiędzy kolumną 9" a górotworem (poniżej buta rur kolumny 10"), nie jest wypełniona żadnym dedykowanym temu materiałem technicznym lub wypełniona jest miejscowo jedynie przez obrywy ze ścian otworu (ryc. 2). Nie obserwuje się zatem obecności dokumentowanego w karcie otworu wypełnienia ilem poza kolumną rur 9", co stanowi znaczne odstępstwo w stosunku do schematu geologiczno-technicznego otworu⁵, które wiązać się może z brakiem szczelności konstrukcji i możliwością migracji wód pomiędzy poziomami wodonośnymi poza orurowaniem.

Na podstawie przeprowadzonych w otworze trójstopniowych badań hydrodynamicznych (w stanie spoczynku, podczas infiltracji oraz podczas pompowania) ocenia się, że w zastanym stanie technicznym otworu, głównym poziomem zasilającym lub chłonnym jest uszkodzony odcinek orurowania na głębokości ~ 162,5 m (ryc. 3). Podczas pompowania, poprzez wyrwę w orurowaniu, dopływa do wnętrza kolumny do ~ 85% wody, charakteryzującej się niższą przewodnością. Dopływająca woda najprawdopodobniej pochodzi z wyżej położonych horyzontów za kolumną rur 9" (a profilowania fizykochemiczne w stanie spoczynku wskazują, że może to być interwał głębokościowy ~ 75-82 m).

INSPEKCJA TELEWIZYJNA

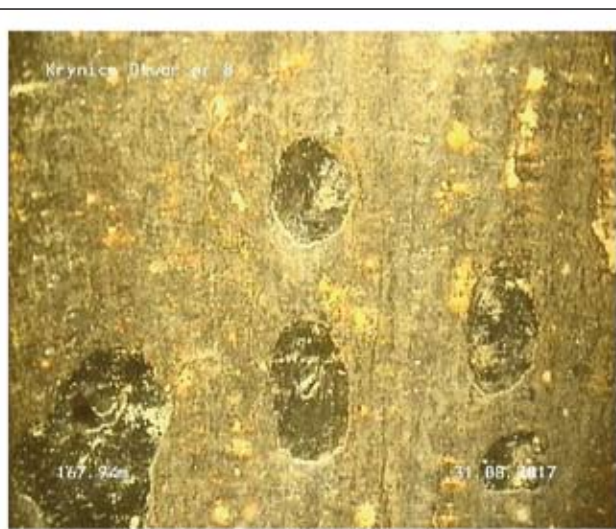
Podczas realizacji badań geofizycznych w otworze przeprowadzono inspekcję telewizyjną w celu wizualnego potwierdzenia zrealizowanych badań. Inspekcję prowadzono dwuetapowo, początkowo w warunkach równowagi hydrostatycznej stwierdzono bardzo słabą widoczność, spowodowaną unoszącym się w słupie wody materiałem zawieszonym, będącym wynikiem poprzedzających inspekcję robót wybierania zasypu podnośnikiem powietrznym. Następnie, w celu poprawy widoczności, inspekcję powtórzono w warunkach infiltracji (podczas zatłaczania wody do otworu). Podczas inspekcji stwierdzono, że powierzchnia ścian orurowania była stosunkowo czysta, jedynie miejscowo zaobserwowano na niej niezbyt bogato wykształcone naloty, osady i/lub inkrustacje. W górnych partiach wnętrza kolumny nie wykazywało jednoznacznych charakterystyk korozyjnych. Zaobserwowano gwintowane złącza rurowe, na każdym złączu uwidaczniało się kilka do kilkunastu zwojów gwintowych. Miejscowo krawędzie gwintów były nieco uszczerbione, brak było jednak jednoznacznych wskazań na ich ewentualną nieszczelność. Od poziomu ~ 144 m zaobserwowano pierwsze punktowe ubytki grubości stali, a na głębokości ~ 163,3 m uwidocznił się owalny otwór w kolumnie, przez który widać było fragment górotworu lub obrywu skalnego (fot. 1). W warunkach infiltracji zatłaczana u wylotu otworu woda jednoznacznie odpływała



Rycina 2. Wyniki badań geofizycznych – fragment dokumentacji graficznej dla interwału głębokości 110-200 m przedstawiającej krzywe pomiarowe służące ocenie stanu technicznego orurowania osłonowego (PŚr – profilowanie średnicy otworu, A1 do A9 wyjściowe krzywe pomiarowe EMDS do przeliczeń grubości ścianki, EMDS.WT_16" – grubość ścianki kolumny 16", EMDS.WD_9" – grubość ścianki kolumny 9") oraz wypełnienia przestrzeni pozarurowej (SGL – segmentacyjne profilowanie gamma, PNN – profilowanie neutronowe, PGG – Profilowanie gęstościowe)



Fot. 1. Kadr z inspekcji TV – widok na otwór w obrębie rur okładzinowych na głęb. 163,2 m



Fot. 2. Kadr z inspekcji TV – widok na ubytki stali w obrębie rur okładzinowych na głęb. 167,9 m

przez ubytek w orurowaniu (co potwierdzały wyniki badań hydrodynamicznych). Poniżej tego poziomu kolumnę charakteryzowały liczne, występujące aż do buta rur, punktowe uszkodzenia ściany w formie ubytków grubości ścianki (fot. 2). Na poziomie ~ 188,9 m oraz 189,6 m zaobserwowano dodatkowe otwory w kolumnie. Na podstawie zrealizowanych badań stan techniczny dolnych partii kolumny oceniono na zły (co koresponduje z badaniami EMDS).

PRACE REKONSTRUKCYJNE – ETAP II

Na podstawie wyników badań geofizycznych oraz inspekcji telewizyjnej, biorąc pod uwagę stan techniczny kolumny rur $\phi 9''$, zdecydowano, że działaniem niezbędnym jest doszczelnienie kolumny rur i zatrzymanie napływu wód niepożądanych poprzez ubytki w orurowaniu okładzinowym (szczególnie na głębokości ~ 162,5 m i poniżej). Rozważano możliwość instalacji tzw. opasek uszczelniających montowanych od wewnątrz na pakerze, niemniej jednak stan techniczny kolumny $\phi 9''$ uniemożliwiał w pełni bezawaryjne prowadzenie tego rodzaju prac. Wydobyć lub/i zwiercić kolumny rur $\phi 9''$ i ponowne zarurowanie otworu w tej samej średnicy okazało się zabiegiem zbyt kosztownym, dlatego podjęto decyzję o prowadzeniu dalszej rekonstrukcji poprzez instalację dodatkowej kolumny rur (linera) o średnicy $\phi 7''$ oraz gruntowną cementację przestrzeni pomiędzy kolumnami i w ramach możliwości poza skorodowaną kolumną rur $\phi 9''$. But rur w ten sposób wprowadzanej kolumny planowano posadzić odpowiednio głębiej w stosunku do rur $\phi 9''$, umożliwiając również wiązanie cementu pomiędzy linerem a górotworem na odcinku zapewniającym szczelność dla konstrukcji. Następnie zapuszczono kolumnę filtrową z rur KVV o średnicy 125 mm (bezmufowych) do głębokości 296,5 m, z częścią czynną o długości 80 m, zwieńczoną dziesięciometrowym odcinkiem rury podfiltrowej. II etap rekonstrukcji prowadzono od 01.06.2017 r. do 31.07.2017 r., a na jego zakończenie przeprowadzono pompowanie

oczyszczające oraz próbne pompowanie w celu przywrócenia określonych zasobów dla ujęcia Nr 8 ($0,960 \text{ m}^3/\text{h} = 11,52 \text{ m}^3/\text{d}$).

PODSUMOWANIE

W trakcie planowania i późniejszego prowadzenia prac rekonstrukcyjnych w otworach wód leczniczych niezbędną jest wiedza co do ich aktualnego stanu technicznego. Odpowiednio zaadaptowane techniki geofizyki wiertniczej, uzupełnione technikami wizualnymi, takimi jak inspekcja telewizyjna lub skaner optyczny, idealnie nadają się do tego celu [2], co również potwierdzają wyniki badań przeprowadzonych w otworze Nr 8 w Krynicy-Zdroju. Zrealizowane w otworze pomiary geofizyczne nie tylko umożliwiły precyzyjną lokalizację dopływu wód o niższej mineralizacji (co było w pierwszej kolejności przyczyną wyłączenia otworu z eksploatacji w 2009 r.), lecz również pozwoliły na podjęcie prawidłowej decyzji co do modyfikacji planów rekonstrukcyjnych, niosąc ilościowe informacje dotyczące stopnia skorodowania kolumny rur okładzinowych oraz wypełnienia przestrzeni pierścieniowej poza nią. W tym pojęciu, zakładany cel przeprowadzonych badań geofizycznych został w pełni zrealizowany, umożliwiając prowadzenie odpowiednio zakrojonych prac rekonstrukcyjnych i na powrót przywracając użytkownikowi otwór do eksploatacji.

Artykuł częściowo zrealizowano w ramach Projektu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój POWER 2018-2022 w AGH, Akademii Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska.

Piśmiennictwo

1. Dokumentacja hydrogeologiczna wód leczniczych Krynicy-Zdroju. Wyk. Biuro Projektów i Usług Technicznych Branży Uzdrawiskowej „Balneoprojekt” w Warszawie, Arch. PPU Krynica-Żegiestów. 1974

2. Górka T, Baumann K. Ocena zagrożeń wód podziemnych na podstawie kontrolnych pomiarów stanu technicznego otworów hydrogeologicznych przy wykorzystaniu metod geofizyki otworowej. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego. 2013;456:173-178.
3. Górka T, Kusche L. Wyniki interpretacji badań geofizycznych w otworze nr 8 w Krynicy-Zdroju. 2017
4. Świdziński H. (red.). Dokumentacja naukowo-techniczna źródeł mineralnych Krynicy, Arch. PPU Krynica-Żegiestów, 1953.
5. Zdechlik, R, Witczak S. Schemat geologiczno – techniczny otworu wiertniczego nr 8. 2013.

Wkład autorów:

Według kolejności

Konflikt interesów:

Autorzy nie zgłaszają konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 15.10.2018

Zaakceptowano: 14.11.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Tomasz Górka

Blm - Storkow GmbH Sp. z o.o. Oddział w Polsce

Kożuchowska 30 | 65-364 Zielona Góra

tel.: +48 68 320 0706

Źródła siarczkowe w rejonie Pienin

Hydrogen Sulfide Springs in the Pieniny Mountains

Włodzimierz Humnicki, Marzena Szostakiewicz-Hołownia

Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Warszawa, Polska

STRESZCZENIE

W artykule przedstawiono analizę porównawczą chemizmu wód źródeł siarczkowych położonych na obszarze Pienińskiego Parku Narodowego i jego otuliny po obu stronach granicy polsko-słowackiej. Stwierdzono hydrochemiczną odrębność tych źródeł w porównaniu do zwykłych wód pienińskich, jak również duże zróżnicowanie ich mineralizacji i składu jonowego. Największą odmiennosć wykazuje mineralne źródło siarczkowe w Wielkim Lipniku na Słowacji, w którym stwierdzono najwyższą mineralizację, najwyższą zawartość jonów siarki dwuwartościowej oraz zawartość fluoru, pozwalającą zaliczyć wodę również do fluorkowych. W źródle tym, bazując na wynikach modelu roztworu wykonanego w programie PHREEQC, stwierdzono duże wartości ciśnienia parcjalego dwutlenku węgla (10^{-77} atm). Ponadto wody te, na tle pozostałych objętych badaniami, wyróżniają się tendencją do rozpuszczania skalenia potasowego oraz illitu, produktu wietrzenia skałeni i innych glino-krzemianów. Mechanizm kształtowania się chemizmu wód źródeł siarczkowych jest złożony i nie do końca jeszcze wyjaśniony, stąd wszystkie opisane źródła zasługują zarówno na zainteresowanie naukowe, jak i na ochronę w celu zachowania ich unikalnego charakteru.

Słowa kluczowe: źródła siarczkowe, chemizm wód, modelowanie hydrogeochemiczne, Pieniny

SUMMARY

The paper compares chemical composition of sulfide springs located within the Pieniny National Park and its buffer zone on both sides of the Polish-Slovak border. The springs differed in hydrochemical terms from typical Pieniny waters and showed high variability in mineralization and ionic composition. The most distinctive spring was a sulfide one in Wielki Lipnik, Slovakia that showed the highest content of minerals and sulfide. It was also rich in fluorine, which enabled its classification as a fluoride spring. A solution model analyzed in PHREEQC program indicated high partial pressure of carbon dioxide (10^{-77} atm). Moreover, as compared with the other investigated waters, those from this spring were capable of dissolving potassium feldspar as well as illite formed in the course of weathering of feldspars and other aluminosilicates. The process in which a chemical composition of sulfide springs evolves is complex and still not fully understood. Therefore, all described springs deserve both scientific interest and protection to preserve their unique character.

Key words: sulfide springs, water chemistry, hydrogeochemical modeling, the Pieniny Mountains

Acta Balneol, TOM LX, Nr 4(154);2018:295-300

WSTĘP

Wody mineralne rejonu pienińskiego kojarzone są przede wszystkim ze szczawami i wodami kwasowęglowymi Szczawnicy i Krościenka nad Dunajcem. Od połowy XIX wieku wody te budziły zainteresowania licznych badaczy, a rezultaty ich wieloletnich badań zostały przedstawione w licznych publikacjach oraz ostatnio podsumowane w obszernej monografii Rajchel [1].

Poza szczawami i wodami kwasowęglowymi, z rejonem pienińskim związane są także, znacznie mniej znane, naturalne wypływy wód podziemnych zawierające siarczki (S^{2-}) w stężeniu powyżej 1 mg/dm^3 . Wody te mogą być wykorzystywane w celach balneoterapeutycznych. Największe

zainteresowanie wzbudzały źródła w Czerwonym Klasztorze – Śmierdzone na Słowacji, o których pierwsze wzmianki i początki leczniczego wykorzystania związane są z historią słynnego klasztoru. Szczegółowe badania hydrogeologiczne w tym rejonie przeprowadzono w latach 70. XX w. [2, 3].

Wcześniej zagadnieniem występowania źródeł zawierających H_2S położonych na kontakcie pienińskiego pasa skałkowego z paleogenem Podhala zajmowali się Watycha [4] oraz Macioszczyk [5, 6], który rozwinął myśl Gołąba, dotyczącą tektonicznego pochodzenia tych źródeł. Z kolei Bober i Oszczytko [7-9] zajmowali się problematyką źródeł występujących w strefie kontaktu pienińskiego pasa skałkowego z jednostką magurską, a zwłaszcza genezą siarko-

wodoru. Źródło w dolnej części doliny Ociemnego Potoku było w latach 1981-1989 przedmiotem szczegółowych badań Kostrakiewicza [10]. Skład izotopowy i chemiczny źródeł siarczkowych, rozważania na temat wieku wód i pochodzenia siarkowodoru (w odniesieniu do całego obszaru polskich Karpat), były przedmiotem publikacji Rajchel, Hałasa i in. [11-13]. Szereg informacji na temat źródeł siarczkowych wraz z wynikami własnych badań autora można znaleźć także w monografii „Hydrogeologia Pienin” Humnickiego [14]. Celem niniejszego artykułu jest analiza porównawcza chemizmu tych stosunkowo rzadko badanych, choć interesujących z hydrogeologicznego i balneologicznego punktu widzenia, wypływów.

MATERIAŁ BADAWCZY I METODY

Przedmiotem niniejszego artykułu jest 5 źródeł zlokalizowanych w najbliższym sąsiedztwie Pienin, na obszarze polskiego i słowackiego parku narodowego oraz jego otuliny. We wszystkich badanych źródłach wyczuwalny jest wyraźny zapach siarkowodoru. Pod względem usytuowania geologicznego źródła te można podzielić na dwie grupy: źródła w Krośnicy (nr 1) oraz w dolinie Ociemnego Potoku (nr 2) położone są w strefie kontaktu pienińskiego pasa skałkowego z jednostką magurską, źródła w Łapszach Niżnych (nr 3), Czerwonym Klasztorze – Śmierdzone (nr 4) oraz Wielkim Lipniku (nr 5) leżą w strefie kontaktu pienińskiego pasa skałkowego z paleogenem podhalańskim (centralnokarpackim) (ryc. 1).

Źródła w Czerwonym Klasztorze – Śmierdzone oraz w Wielkim Lipniku położone są na terytorium Słowacji. Źródło w Łapszach Niżnych jest ujęte w celu zaopatrzenia w wodę gospodarstwa (okresowo wyczuwa się zapach siarkowodoru), zaś źródło w Śmierdzone zostało w ostatnich latach wykorzystane do zaopatrzenia nowoczesnego zakładu przyrodoleczniczego, gdzie woda służy do kuracji kąpielowej

oraz jest ogólnie dostępna w punkcie czerpalnym. Dane archiwalne wskazują na duże zróżnicowanie chemizmu, mineralizacji oraz zawartości siarkowodoru, co w konsekwencji powoduje znaczną zmienność hydrochemicznych typów wody (tab. 1).

Badania wymienionych źródeł wykonane w lipcu 2018 roku obejmowały oznaczenia właściwości fizykochemicznych oraz składu jonowego wód. Zgodnie z ogólnie stosowanymi zaleceniami [15], w terenie, za pomocą miernika firmy Eijkelkamp, pomierzono: temperaturę wody, odczyn (pH), przewodność elektrolityczną właściwą (PEW), potencjał red-ox (Eh) oraz metodą spektrofotometryczną (urządzeniem firmy Hach) stężenia jonów siarczkowych (S^{2-}), pochodzących przede wszystkim z rozpuszczania zawartego w wodzie siarkowodoru. W laboratorium terenowym metodą miareczkową oznaczono stężenia HCO_3^- . Pozostałe składniki wód oznaczono w Laboratoriach WESSLING Polska sp. z o.o., zgodnie procedurami i normami pomiarowymi, na które laboratorium posiada akredytację. Oznaczenia Na, K, Ca, Mg, Al, B, Ba, Fe, Mn, Sr, Zn, Cu są zgodne z normą PN-EN ISO 11885-2009, Li i Si z normą ISO 11885, a SO_4^{2-} i Cl^- z normą PN-EN ISO 10304-1:2009+AC:2012. Fluor oznaczono metodą opisaną w normie DIN EN ISO 10304-1.

W interpretacji wyników analiz wykorzystano wskaźniki nasycenia (SI) wód względem wybranych faz mineralnych oraz ciśnienia parcjale CO_2 i H_2S . Określenie SI oraz ciśnień parcjalnych gazów umożliwiły modele roztworu wykonane w programie PHREEQC z bazą danych termodynamicznych phreeq.dat [16].

WYNIKI

Wyniki analiz fizykochemicznych z lipca 2018 r. (tab. 2) ogólnie mieszczą się w zakresach mineralizacji i typów hydrochemicznych zaprezentowanych w tabeli 1. Jedynie w wodzie



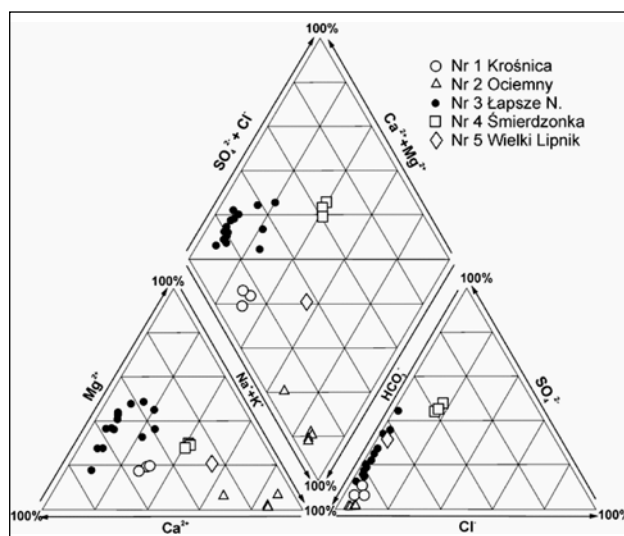
Rycina 1. Lokalizacja badanych źródeł

Tabela 1. Hydrochemiczna charakterystyka źródeł siarkowodorowych w rejonie Pienin, (wg N. Oszczypko [7, 8], V. Hanzela, M. Zakoviča [17], M. Mlynarčíka [18], L. Kostrakiewicz [10], W. Humnickiego [14] oraz rękopiśmiennych materiałów D. Małeckiej)

Nr źródła	Lokalizacja źródła	Mineralizacja g/dm ³	H ₂ S mg/dm ³	Typ wody
1	Krośnica	0,21–0,32	śl.	HCO ₃ –Ca–Na HCO ₃ –Ca–Na–Mg
2	dolina Ociemnego Potoku	0,24–0,69	0,9–1,5	HCO ₃ –Na HCO ₃ –Na–Ca HCO ₃ –Na–Mg–Ca
3	Łąpsze Niżne	0,28–0,52	śl.–?	HCO ₃ –Ca HCO ₃ –Ca–Mg HCO ₃ –Mg–Ca HCO ₃ –SO ₄ –Ca–Mg HCO ₃ –SO ₄ –Mg–Ca HCO ₃ –SO ₄ –Ca–Mg–Na
4	Czerwony Klasztor – Śmierdزونka	0,95–1,60	śl.–18,8	SO ₄ –Cl–Na–Ca SO ₄ –HCO ₃ –Na–Ca–Mg SO ₄ –HCO ₃ –Na–Mg–Ca SO ₄ –HCO ₃ –Ca–Mg–Na
5	Wielki Lipnik	1,84	26,0	HCO ₃ –SO ₄ –Na–Ca

Tabela 2. Wyniki analiz fizykochemicznych – lipiec 2018 r.

	Nr 1 Krośnica	Nr 2 Ociemny	Nr 3 Łąpsze N.	Nr 4 Śmierdزونka	Nr 5 Wielki Lipnik
Temp. [°C]	11,8	9,1	10,6	~8	10,5
PEW [μS/cm]	460	651	778	1588	2089
pH	6,81	7,61	6,83	7,41	5,87
Eh [mV]	-20	-70	-19	-34	-124
mg/dm ³					
Na ⁺	25,5	98,9	9,1	112,0	211,0
K ⁺	1,5	2,1	2,2	13,3	13,6
Ca ²⁺	36,7	5,5	65,0	85,6	83,8
Mg ²⁺	9,1	4,9	35,0	45,3	44,8
Cl [–]	4,8	9,0	1,6	75,7	25,9
SO ₄ ^{2–}	12,6	1,4	42,1	288,0	282,0
HCO ₃ [–]	219,7	314,9	353,3	305,8	716,5
F	0,112	0,75	0,071	0,949	3,08
B	0,112	0,807	0,0424	1,20	1,58
Ba	1,00	1,74	0,0807	0,0344	0,0353
Fe	<0,01	<0,01	<0,01	0,0213	0,0209
Mn	0,0189	<0,01	0,0108	0,0102	0,0105
Sr	0,712	0,710	0,223	2,19	2,48
Li	0,063	0,14	0,098	0,25	0,32
Si	5,62	5,56	4,41	5,99	6,83
Al	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cu	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Zn	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
S ^{2–}	1,2	0,37	0,05	5,4	13,2
Min. og.	310	437	508	926	1378
Typ wody	HCO ₃ –Ca–Na	HCO ₃ –Na	HCO ₃ –Ca–Mg	SO ₄ –HCO ₃ –Na–Ca–Mg	HCO ₃ –SO ₄ –Na–Ca–Mg
Składnik swoisty	S			S	F, S



Rycina 2. Chemizm wód podziemnych badanych źródeł przedstawiony metodą Piper

ze źródła w Wielkim Lipniku stwierdzono dodatkowo udział kationu magnezowego powyżej 20% mwał, czego wcześniej nie zanotowano.

Dwa źródła drenują wody słodkie (nr 1 i nr 2), dwa – akratopegi (nr 3 i nr 4) oraz jedno – wody mineralne (nr 5). W źródle Śmierdzonka dominującym anionem są siarczany, w pozostałych dominują wodorowęglany; wśród kationów dominuje jon sodowy, poza źródłem w Łapszach Niżnych, gdzie największy udział ma jon wapniowy (ryc. 2).

Zgodnie z obowiązującą terminologią wodę zawierającą jony S^{2-} można nazwać siarczkową tylko wtedy, gdy zawiera ona co najmniej 1 mg/dm³ jonu siarczkowego lub innych związków siarki dwuwartościowej. Z tego punktu widzenia do źródeł wody siarczkowej zaklasyfikować można źródła w Krośnicy (nr 1), Śmierdzonce (nr 4) oraz Wielkim Lipniku (nr 5). W źródle w Wielkim Lipniku zwraca uwagę

zawartość fluorków (3 mg/dm³) pozwalająca formalnie zaliczyć wodę do fluorkowych.

Badane wody są niedosycone względem węglanów, reprezentowanych przez kalcyt i dolomit, z wyjątkiem Śmierdzonki (wody zrównoważone z węglanami). Wykazują one natomiast tendencję do rozpuszczania albitu. Względem skalenia potasowego oraz illitu tj. produktu wietrzenia skaleni i innych glinokrzemianów, są generalnie w stanie równowagi. Wyjątek stanowią wody ze Śmierdzonki (przesycone względem illitu) oraz wody z Wielkiego Lipnika, wykazujące tendencję do rozpuszczania obu tych minerałów (tab. 3).

Warto również zwrócić uwagę na zróżnicowanie ciśnień parcyjnych dwutlenku węgla. W większości źródeł są one zbliżone do obserwowanych w strefie glebowej, które wg Clarka [20] zawierają się w przedziale $10^{-2,5}$ – $10^{-1,5}$ atm. W przypadku źródła w Wielkim Lipniku stwierdzono znacznie większe ciśnienie, osiągające $10^{-0,77}$ atm.

DYSKUSJA I WNIOSKI

Źródła siarczkowe wyróżniają się odmiennym składem jonowym oraz mineralizacją w stosunku do innych źródeł pieńińskich, które drenują zwykle wody podziemne, głównie o typie HCO_3 –Ca oraz HCO_3 –Ca–Mg i mineralizacji nieprzekraczającej 0,5 g/dm³. Sezonowe wahania mineralizacji i zmienny skład jonowy wskazują na ogół na nieustalony reżim źródeł.

Pomimo małej liczby badanych źródeł oraz ich stosunkowo bliskiego położenia, zwraca uwagę duże różnicowanie chemizmu wód od słodkich dwujonowych typu HCO_3 –Na (Ociemny) po mineralne, pięcujonowe SO_4 – HCO_3 –Na–Ca–Mg (Śmierdzonka) i HCO_3 – SO_4 –Na–Ca–Mg (Wielki Lipnik). Wydaje się, że różnicowanie składu chemicznego i mineralizacji poszczególnych źródeł związane jest z lokalnie odmiennym wykształceniem litologicznym warstw i skomplikowaną tektoniką obszaru. Nie można wykluczyć także wpływu wód powierzchniowych i wielkości opadów atmosferycznych.

Tabela 3. Wskaźniki nasycenia badanych wód względem wybranych faz mineralnych oraz ciśnienia parcyjnego CO_2 i H_2S

	Nr 1 Krośnica	Nr 2 Ociemny	Nr 3 Łapsze N.	Nr 4 Śmierdzonka	Nr 5 Wielki Lipnik	5%logK
Faza stała*						
Kalcyt	-1,04	-0,84	-0,64	-0,06	-1,79	0,42
Dolomit	-2,53	-1,64	-1,42	-0,31	-3,72	0,83
Gips	-2,64	-4,41	-2,00	-1,19	-1,22	0,23
Piryt	14,64	14,11	11,92	17,08	10,03	0,95
Albit	-2,15	-1,22	-2,83	-1,07	-6,81	0,96
Skaleń potasowy	-0,86	-0,34	-0,92	0,56	-5,48	1,10
Illit	1,47	1,30	1,50	2,35	-9,79	2,13
Faza gazowa						
p CO_2	-1,69	-2,23	-1,52	-2,09	-0,77	
p H_2S	-3,76	-4,72	-5,16	-3,43	-2,58	

* Faza stała – kolor: niebieski – woda niedosycona względem fazy stałej (SI < 5% log K), czarny – woda w stanie równowagi z fazą stałą (SI w zakresie ±5% log K), zielony – woda przesyciona względem fazy stałej (SI > 5% log K), gdzie K to stała równowagi reakcji w danych warunkach [19].

Nawiązując do klasyfikacji Krawczyka i Rajchel [21] wód siarczkowych polskich Karpat ze względu na mineralizację i proporcje poszczególnych jonów, trzy z badanych źródeł (Krośnica, Ociemny, Wielki Lipnik) można zaklasyfikować do grupy E, jedno (Śmierdزونka) do grupy A lub B i jedno (Łapsze Niżne) do grupy C lub D.

Spośród badanych wpływów wyróżnia się źródło siarczkowe w Wielkim Lipniku, ze względu na największą zawartość siarczków oraz fluoru. Fluor pochodzi najprawdopodobniej z ługowania wietrzejących minerałów zawierających fluor, (np. biotyt, turmalin) rozproszonych w warstwach fliszu karpackiego. Wody te, pomimo największej mineralizacji (1378 mg/dm^3) spośród wszystkich źródeł, wyróżniają się tendencją do rozpuszczania skałenia potasowego oraz illitu tj. minerału mogącego powstawać w wyniku wietrzenia skałeni i innych glinokrzemianów (tab. 3).

W źródle tym stwierdzono również duże wartości ciśnienia parcjalego dwutlenku węgla. Na obecnym etapie badań trudno jednoznacznie określić, genezę tak wysokiego ciśnienia parcjalego CO_2 , stwierdzonego w wodach źródła w Wielkim Lipniku. Ze względu na obecność w pobliżu źródła wielkiego uskoku, oddzielającego pieniński pas skałkowy od Karpat wewnętrznych, oprócz dwutlenku węgla pochodzenia glebowego nie można jednoznacznie wykluczyć dopływu CO_2 z większych głębokości.

Powstawanie siarkowodoru w źródłach karpackich wiąże się z reguły z procesem redukcji siarczanów w środowisku beztlenowym przy udziale bakterii siarkowych, dla których niezbędną pożywką jest substancja organiczna. Jony siarczanowe pochodzą najczęściej z utlenienia siarczków żelaza, głównie pirytu, którego drobne skupienia spotyka się we fliszu karpackim, względnie z rozpuszczania drobnych wystąpień gipsowych, obecnych w niektórych warstwach fliszowych [9, 22]. W badanych źródłach w miejscach wypływu wody na powierzchnię zaobserwowano wytrącanie się koloidalnej siarki w wyniku utleniania siarkowodoru.

Porównując średnią temperaturę wody ze źródeł siarczkowych ze średnią roczną temperaturą powietrza oraz uwzględniając stopień geotermiczny obliczyć można głębokość, z jakiej pochodzą wody drenowane przez źródła. W odniesieniu do źródeł zachodniego Podhala głębokość ta wynosi ok. 120 m [5, 6], natomiast dla źródeł siarczkowych w rejonie Pienin ok. 120-150 m [14].

Mechanizm kształtowania się chemizmu wód źródeł siarczkowych jest złożony i w pewnych aspektach nie do końca jeszcze wyjaśniony, stąd wszystkie opisane źródła zasługują zarówno na zainteresowanie naukowe, jak i na ochronę w celu zachowania ich unikalnego charakteru.

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej Instytutu Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Wydziału Geologii

Uniwersytetu Warszawskiego. Wykorzystano również oprogramowanie zakupione w ramach grantu 2011/03/D/ST10/05382, finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Piśmiennictwo

1. Rajchel L. Szczawy i wody kwasowęgłowe Karpat polskich. Wydawnictwa AGH. Kraków 2012.
2. Klagó M. Červený Kláštor – hydrogeologický prieskum minerálnych prameňov. Manuskript. Archiv Geologickej služby SR – Geofond Bratislava 1974.
3. Krahulec P, red. Minerálne vody Slovenska. Balneografia a krenografia. Vydavateľstvo Osveta. Martin 1978.
4. Watycha L. Uwagi o geologii fliszu podhalańskiego we wschodniej części Podhala. Prz. Geol. 1959;7(8):350-356.
5. Macioszczyk T. Niektóre problemy hydrogeologii źródeł zachodniego Podhala. Prz. Geol. 1959;7(8):372-375.
6. Macioszczyk T. Hydrogeologia źródeł występujących w strefie kontaktu fliszu Podhala z pienińskim pasem skałkowym. Praca doktorska. Uniwersytet Warszawski, Archiwum Instytutu Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, 1964.
7. Bober L, Oszczypko N. Uwagi na temat chemizmu wód podziemnych występujących na kontakcie jednostki magurskiej z pienińskim pasem skałkowym. Prz. Geol. 1963;7(7):326-328.
8. Bober L, Oszczypko N. Charakterystyka hydrochemiczna kontaktu Pienińskiego Pasa Skałkowego z jednostką magurską w okolicach Czorsztyna, Kluszkowiec i Krośnicy. Kwart. Geol. 1963;7(3):549-550.
9. Oszczypko N. Uwagi na temat występowania źródeł siarkowodorowych w dolinie Dunajca. Prz. Geol. 1963;7(6):276-278.
10. Kostrakiewicz L. Charakterystyka fizykochemiczna wód źródła siarczkowego występującego na terenie Pienińskiego Parku Narodowego. Pieniny – Przyroda i Człowiek. 2002;7:71-77.
11. Rajchel L. Źródła wód siarczkowych w Karpatach polskich. Geologia (Kwart. AGH). 2000;26:309-373.
12. Hałas S, Szaran J, Rajchel L, Rajchel J. Poszukiwanie siarki pochodzenia płaszczowego w karpackich źródłach siarczkowych. Współczesne Problemy Hydrogeologii. 2003;11/2:149-156.
13. Rajchel L, Zuber A, Duliński M, Rajchel J. Składy izotopowe i chemiczne oraz wieki wody ze źródeł siarczkowych w polskich Karpatach. Współczesne Problemy. 2005;12:584-588.
14. Humnicki W. Hydrogeologia Pienin. Disertation 476. Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego 2007.
15. Witczak S, Kania J, Kmiecik E. Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania, Wyd. IOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa 2013.
16. Parkhurst DL, Appelo CAJ. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations U.S. Geological Survey Techniques and Methods 2013, book 6, chap. A43, 497 p., available only at <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>.
17. Hanzel V, Zakovič M. Hydrogeologické pomery. In: J. Nemček i in., Vysvetlivky ku geologickej mape Pienin, Čergova, Ľubovnianskej a Ondavskej vrchoviny. Geologický Úst. Dionýza Štura, Bratislava 1990.

18. Mlynarčík M. Červený Kláštor – minerálne vody. Manuskript. Archiv Geokonzult a. s., Košice 2000.
19. Appelo CAJ, Postma D. Geochemistry: groundwater and pollution, 2nd edn. A.A. Balkema, Rotterdam 2005.
20. Clark I. Groundwater Geochemistry and Isotopes. CRC Press, Padstow (UK) 2015.
21. Krawczyk AJ, Rajchel L. Zmienność składu chemicznego wód siarczkowych polskich Karpat. Prz. Geol. 2003;51(6):488-491.
22. Rajchel L, Rajchel J. – Karpackie źródła wód mineralnych i specyficznych – pomnikami przyrody nieożywionej. Prz. Geol. 1999;47(10):911-919.

Wkład autorów:

Według kolejności

Konflikt interesów:

Autorzy nie zgłaszają konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 03.10.2018

Zaakceptowano: 03.11.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Włodzimierz Humnicki

Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii,
Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej,
ul. Żwirki i Wigury 93,
02-089 Warszawa,
tel.: +48 (22) 55 405 23,
e-mail: w.humnicki@uw.edu.pl

Gorzanów – nowe źródło wód leczniczych w Sudetach (SW Polska)

Gorzanów – the New Reservoir of Curative Waters in Sudety Mts. (SW Poland)

Barbara Kielczawa¹, Wojciech Ciężkowski¹, Marek Duda²

¹Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wrocławska, Wrocław, Polska

²MINERAL Sp.J. ZPCh, Gorzanów, Polska

STRESZCZENIE

Sudety są obszarem współwystępowania wód zwykłych i leczniczych. Gorzanów jest jednym z miejsc, gdzie wody te współwystępują. W miejscowości tej na przełomie XX i XXI w. znajdowało się 11 ujęć wód podziemnych. Dwa spośród nich (nr 1 i 3) wykonano prawdopodobnie w 1904 r. w miejscach wypływów źródeł. Inne ujęcia – nr 2, 4, 4a i 4b – pochodzą sprzed II wojny światowej. W latach 60. XX w. podjęto decyzję budowy w Gorzanowie rozlewni wód i wykonano wówczas dwa ujęcia nr 5 i nr 6. W latach 80. odwiercono studnię 10R, w 1998 r. 7M, a w 2014 r. 8M, 9M i 10M. Obecnie w miejscowości znajduje się 13 ujęć wód. Eksploatacja prowadzona jest siedmioma studniami, pozostałe są niezagospodarowane. W dwóch ujęciach, 9M i 10M występują wody lecznicze. Na podstawie wyników analiz fizykochemicznych można je zaliczyć do wód mineralnych ($>1 \text{ g/dm}^3$ i PEW od 1120 do 1320 $\mu\text{S/cm}$) o temperaturach na wypływach z ujęć od 12,8°C do 13,2°C. Ich mineralizacja zmienia się w przedziale 1184-1270 mg/dm^3 , a odczyn pH wynosi od 6,4 do 6,6. Wody złoża gorzanowskiego należą do typów chemicznych HCO_3^- -Ca-Na i HCO_3^- -Ca. Cechują się stabilnością właściwości fizykochemicznych oraz zawartością składników swoistych. Najważniejszym z nich jest dwutlenek węgla nadający wodom charakter leczniczy. Średnio w powietrzu glebowym rejonu Gorzanowa stężenia CO_2 wynoszą 2,06% obj. przy wartościach tła z zakresu 0,39-5,03% obj. Natomiast z powierzchni terenu do atmosfery średnio dostaje się 13,3 $\text{g/m}^2\text{d}$ CO_2 przy czym tło strumienia tego gazu wynosi około 4,3-41,1 $\text{g/m}^2\text{d}$.

Słowa kluczowe: wody lecznicze, wody kwasowęgłowe, Gorzanów, Sudety

SUMMARY

Sudety Mts. are an area of co-occurrence of fresh and curative waters. Gorzanów is one of the places where these waters co-exist. In the village at the turn of the 20th and 21st centuries there were 11 groundwater intakes. Two of them (No. 1 and 3) were probably made in 1904 at the springs locations. Other intakes – No. 2, 4, 4a and 4b – come from before II World War. In the 1960s, a decision about building a bottling plant in Gorzanów was made and two intakes No. 5 and No. 6 were made. In the 1980s, the well 10R was drilled, in 1998 7M, and in 2014-8M, 9M and 10M. Currently, there are 13 intakes in the village. The exploitation is carried out with seven wells, the remaining are neglected. In two intakes, 9M and 10M, there are curative waters. Based on the results of physicochemical analyzes, they can be classified as mineral waters ($>1 \text{ g/dm}^3$ and Cond. 1120-1320 $\mu\text{S/cm}$) with temperatures at outflows from 12.8°C to 13.2°C. Their mineralization is in the range of 1184-1270 mg/dm^3 , and the pH is 6.4-6.6. The waters of the Gorzanow deposit are Ca-Na- HCO_3^- and Ca- HCO_3^- types. They are characterized by the stability of physicochemical properties and the content of specific components. The most important is carbon dioxide which gives the water a healing properties. In the soil air of the Gorzanów area, average CO_2 concentrations is 2.06% vol. with background values 0.39-5.03% vol. While, 13.3 $\text{g/m}^2\text{d}$ CO_2 gets from the earth surface into the atmosphere with the background of this gas stream about 4.3-41.1 $\text{g/m}^2\text{d}$.

Key words: curative waters, acidulous waters, Gorzanów, Sudety Mts

Acta Balneol, TOM LX, Nr 4(154);2018:301-306

WSTĘP

Gorzanów położony jest w województwie dolnośląskim, w powiecie kłodzkim, w gminie Bystrzyca Kłodzka. Miejscowość zlokalizowana jest w centralnej części Ziemi Kłodzkiej – historycznego obszaru w południowej części Dolnego Śląska. Pod względem geograficznym Ziemia Kłodzka obejmuje Kotlinę Kłodzką wraz z otaczającymi ją górami Sudetów Środkowych

i Wschodnich. Od zachodu otaczają ją Góry Bystrzyckie i Góry Stołowe, od południowo-wschodu Masyw Śnieżnika, natomiast od północnego-wschodu Góry Bardzkie.

W budowie geologicznej rejonu Gorzanowa biorą udział dwie duże jednostki tektoniczne Sudetów środkowych: metamorfik orlicko-śnieżnicki oraz rów górnej Nysy Kłodzkiej (ryc. 1). W regionalnym ujęciu rów górnej Nysy Kłodzkiej

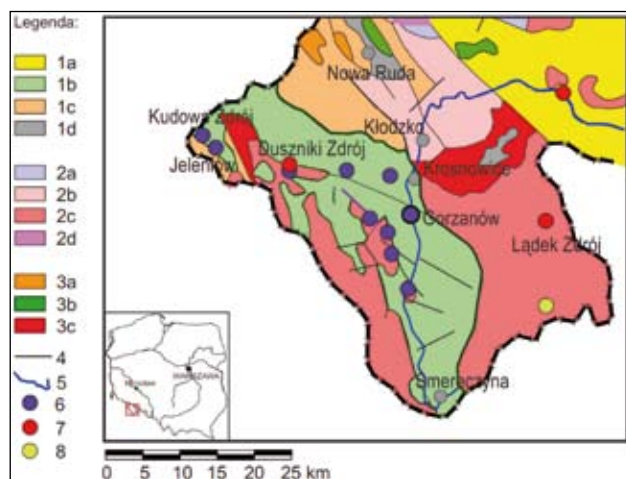
opisywany jest jako integralna część niecki śródsudeckiej [1- 3]. W południowej części uskoki ograniczające rów wykazują kierunki N-S, ku północy zmieniają kierunek na NW-SE. W okresie kredowym rów Nysy Kłodzkiej tworzył jedną, połączoną z depresją śródsudecką, jednostkę tektoniczną stanowiącą fragment północnoczeskiego basenu sedymentacyjnego.

Po wschodniej i zachodniej stronie rowu Nysy zalegają skały metamorficzne. Reprezentują je utwory wykształcone w facji amfibolitowej z dominującymi dwoma zespołami skalnymi: łupkami łyszczykowymi z przejściami do paragnejsów i zróżnicowanymi strukturalnie gnejsami i granitognejsami.

W rejonie Gorzanowa osady kredy górnej reprezentowane są przez utwory cenomanu górnego, turonu dolnego, środkowego i górnego. Występowanie osadów koniaków jest sporne, tak jak i sama granica pomiędzy turonem górnym i dolnym koniakami.

Osady cenomanu na omawianym obszarze wykształcone są przede wszystkim w facji piaszczystej. Tworzą one trzy poziomy piaszczystych oddzielone powierzchniami erozyjnymi. Nad nimi przekraczają zalegają osady turonu dolnego wykształcone w postaci margli ilasto-krzemionkowych, szarych i zwięzłych. Kolejnymi warstwami są margle ilaste poziomu *Inoceramus labiatus*. Powyżej występuje kompleks osadów turonu środkowego utworzony z przeławicających się margli i piaszczystych poziomu *Inoceramus lamarcki*. Utwory górnego turonu wykształcone są w postaci margli ilastych z wkładkami margli piaszczystych, iłowców i wapieni piaszczystych oraz piaszczystych kwarcowych.

W najpełniejszym profilu utwory koniaków zachowały się w osiowej części Rowu Nysy, w niecce Idzikowa. W formacji tej przeważają naprzemianległe piaszczystce, mułowce i iłowce [4-7].



Rycina 1. Występowanie wód leczniczych na tle zgeneralizowanej budowy geologicznej Ziemi Kłodzkiej

Objaśnienia: 1 – serie osadowe: a – trzeciorzęd, b – kreda, c – perm, d – karbon; 2 – serie metamorficzne: a – mylonity i kataklazyty paleozoiku, b – fyllity, łupki krzemionkowe i zieleńce paleozoiku, c – łupki łyszczykowe i gnejsy paleozoiku i proterozoiku, d – gnejsy i migmatyty proterozoiku; 3 – serie magmowe: a – wulkanity permu i karbonu, b – wulkanity starszego paleozoiku, c – granity późnopalaeozoiczne; 4 – uskoki; 5 – rzeki; 6 – wystąpienia szczaw; 7 – wody termalne; 8 – wody radonowe.

Utwory czwartorzędowe na omawianym obszarze występują w postaci nieciągłej pokrywy tworzącej się pod wpływem zmian klimatycznych tego okresu. Generalnie są to osady pochodzenia lodowcowego i wodnolodowcowego, rzeczno, stokowego oraz eolicznego.

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

W podziale hydrogeologicznym kraju, Gorzanów znajduje się w sudeckim regionie hydrogeologicznym wód zwykłych [8, 9]. Zgodnie z regionalizacją wód mineralnych i leczniczych Polski, omawiany obszar położony jest w prowincji sudeckiej (C), regionie sudeckim (CII), subregionie śródsudeckim (CII2) [10].

W rejonie Gorzanowa można wydzielić dwa główne piętra wodonośne:

- czwartorzędowe – wody zwykłe,
- górnokredowe – wody zwykłe i wody posiadające właściwości pozwalające uznać je za lecznicze.

Czwartorzędowe piętro wodonośne tworzą głównie osady dolinne Nysy Kłodzkiej i jej dopływów. W jego obrębie wydziela się dwa poziomy: holoceni i pleistoceni. Oba poziomy występują w piaszczystych i żwirowych, zwykle zaglinionych, osadach terasów zalewowych i nadzalewowych Nysy Kłodzkiej.

Obserwacje wód podziemnych występujących w seriach osadów kredy wskazują, iż występuje w nich jeden system hydrauliczny tworzący kredowe piętro wodonośne.

W jego obrębie generalnie wyróżnia się dwa poziomy wodonośne [11-14]. Natomiast Gierwielaniec [15] uważał, że wydzielić można 4 poziomy wodonośne. Rzędne zwierciadła wody tego piętra obniżają się w kierunku północnym i są niezależne od morfologii omawianego obszaru (ryc. 2).

Wody tworzące najniższy horyzont występują w koniakach szarogłazach i zlepiancach idzikowskich oraz piaszczystych kwarcowych i wapienistych górnego turonu [15]. Drugi, środkowy poziom wód zalega w środkowoturonońskich piaszczystych kwarcowo-skalenistych (ciosowych) i kwarcowych dolnego turonu. Najniższy poziom wód związany jest z utworami turonu dolnego i cenomanu. Wodonośne osady cenomańskie to głównie kwarcowe piaszczystce ciosowe w partiach spągowych ilasto-wapienistych, grubo- i średnioziarnistych. Zasięg dolnego poziomu wodonośnego jest znacznie ograniczony.

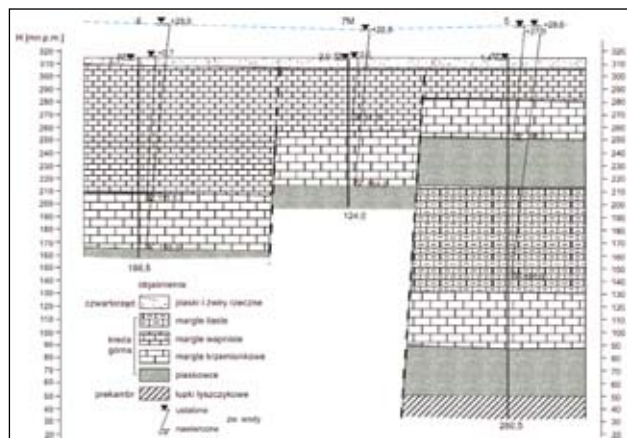
Wody występujące w piaszczystych mają charakter wód szczelinowo-porowych, natomiast związane z marglami są wodami szczelinowymi.

Całe kredowe piętro wodonośne zasilane jest bezpośrednią infiltracją wód opadowych na wychodniach kolektora oraz w strefach dużego zaangażowania tektonicznego.

MATERIAŁ

W celu dokonania charakterystyki wód złoża gorzanowskiego posłużono się wynikami analiz fizykochemicznych wód wypływających samoczynnie bądź pompowanych z poszczególnych, poniżej przedstawionych ujęć.

Na przełomie XX i XXI w. w Gorzanowie wody ujmowane były 11 studniami. Dwie spośród nich (nr 1 i 3) wykonane były już na początku dwudziestego wieku, prawdopodobnie w miejscach od dawna znanych źródeł. Cztery kolejne studnie



Rycina 2. Przekrój hydrogeologiczny rejonu ujęć wód leczniczych Gorzanowa (na podst. [16, 17])

– nr 2, 4a i 4b – zostały wykonane jeszcze przed II wojną światową. Wszystkie te ujęcia zlokalizowane są w niewielkiej odległości od siebie, na zachodniej terasie Nysy Kłodzkiej (ryc. 3). Na bazie tych ujęć, do lat 50. XX w. funkcjonowała w Gorzanowie rozlewnia wód. Po jej zamknięciu, część urządzeń przekazano do innych uzdrowisk Ziemi Kłodzkiej, natomiast jej zabudowa i okoliczne ujęcia (za wyjątkiem studni nr 1 – Złota Kaczka/Weberquelle) stopniowo uległy dewastacji. Obecnie brak jest szczegółowych danych geologicznych i technicznych dotyczących tych ujęć.

Woda z ujęć nr 2, 4a i 4b wydobywa się samoczynnie i niezagospodarowana odprowadzana jest rowami bezpośrednio do pobliskiej rzeki. Samowypływy ujęte są kręgami betonowymi i nakryte zabudową drewnianej konstrukcji pokrytej blachą. Opiekę nad wymienionymi ujęciami sprawuje Gminna Spółdzielnia „Samopomoc Chłopska” w Bystrzycy Kłodzkiej.

Odwiert nr 1 wykonano prawdopodobnie w 1904 r. W latach 70. XX w. ujęcie to poddano rekonstrukcji. Ujmowaną nim wodę przeznaczono do produkcji wód stołowych i źródłanych „Cyranka” w pobliskiej rozlewni, która z różną intensywnością funkcjonuje do dziś. Wypływająca woda typu $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (-Mg) cechuje się mineralizacją 0,4-0,5 g/l i temperaturą na wypływie od min. 8,5 do max. 13°C. Wydajność ujęcia zmienia się w przedziale od około 11 do 18 m³/h.

Na podstawie obserwacji znacznych wydajności istniejących, opisanych ujęć, w latach 60. XX w. powstała koncepcja budowy w Gorzanowie nowej rozlewni wód o planowanych dużych możliwościach produkcyjnych. Z takim zamysłem, w okresie 1966-1967, na wschodniej terasie Nysy Kłodzkiej, pomiędzy rzeką i linią kolejową, na SE od istniejących ujęć wykonano otwory nr 5 i nr 6.

Odwiert nr 5 wykonano do głębokości 280,5 m i udostępnił on kilka stref wodonośnych o charakterze artezyjskim i znacznych wydajnościach. Pierwszy poziom wodonośny nawiercono na głębokości 26 m, a jego zwierciadło stabilizowało się 4,2 m powyżej powierzchni terenu. Woda wydobywała się w ilości 3 m³/h i zawierała około 490 mg/l jonów wodorowęglanowych. Kolejny horyzont wodonośny napotkano 68,8 m p.p.t. w drobnoziarnistych piaskowcach



Rycina 3. Lokalizacja ujęć wód leczniczych Gorzanowa (skala 1:16000)

kwarcowo-skaleniovych, przy czym największe dopływy nastąpiły z przedziału głębokości 114-129 m. Woda cechowała się wysoką zawartością rozpuszczonego CO_2 (1200 mg/l), temperaturą na wypływie równą 14°C, stężeniem jonów HCO_3^- około 1049 mg/l oraz wydajnością samowypływu wynoszącą 238 m³/h. Trzeci poziom wód podziemnych nawiercono na głębokości 165 m w szczelinowatych osadach marglistych. Ostatecznie do eksploatacji ujęto dwa horyzonty – górny, z przedziału głębokości 68,8-134 m oraz dolny, z głębokości 154-270 m. Obecnie ujęcie jest pod zarządem lokalnego zakładu wodociągów, przy czym dopływ z poziomu dolnego od lat 80. XX w. jest zamknięty.

Otwór nr 6 zlokalizowany jest około 350 na S od ujęcia nr 5 i około 250 m od odwiertu 7M (ryc. 3). Pierwszy poziom wód podziemnych napotkano w spękanych marglach górnej kredy na głębokości 28 m. Był to horyzont subartezyjski (zwierciadło stabilizowało się, tj: 1 m p.p.t.) o wydajności około 8 m³/h. Na głębokości 111,5 m nawiercono kolejny poziom wód słabo zmineralizowanych o zwierciadło stabilizującym się 0,7 m ponad powierzchnią terenu. Poziom wód o charakterze artezyjskim ujęto w piaskowcach środkowego turonu z przedziału głębokości 155,5-165,5 m. Zwierciadło statyczne stabilizowało się 28 m n.p.t. Odwiert nigdy nie był eksploatowany, mimo iż ujmował 0,09% wody $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, nie zadbano o jego zabezpieczenie przez co uległ daleko posuniętej dewastacji.

Kolejnym odwiertem, który udostępnił wody potencjalnie lecznicze jest otwór 7M. Z głębokości 93-118 m, ujęto (w obrębie spękanych margli krzemionkowych oraz piaskowców dolnego turonu) wody kwasowęglowe zawierające od 286 do 681 mg/l rozpuszczonego CO_2 , typu $\text{HCO}_3\text{-Ca}$ (-Na), mineralizacji ogólnej 940-1057 mg/l i temperaturze na wypływie z zakresu 11,5-13,7°C [17].

Odwierciem 10R wykonanym w 1987 r. do głębokości 177,5 m eksploatowane są wody kwasowęglowe (zawartość rozpuszczonego CO_2 dochodzi do maksymalnie 612 mg/l, przy minimalnych wartościach 352 mg/l) typu $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg}$. Charakteryzują się one mineralizacją ogólną zmieniającą się w przedziale 407-632 mg/l i stabilną temperaturą 10-11°C, przy średniej wydajności około 181 m³/h. Obecnie ujęcie stanowi zaopatrzenie lokalnego wodociągu.

W lipcu 2014 r. w Gorzanowie wykonano odwiert 9M, w którym pierwszy poziom wód nawiercono na głębokości 2,4 m.

Strefy zwiększonych dopływów stwierdzono kolejno na głębokościach 61, 84 i 104 m. Zwierciadło statyczne stabilizowało się odpowiednio 1,2 m p.p.t., +0,1 m n.p.t. oraz +20,1 m n.p.t. Największe dopływy notowano w przelotach 95,0-100,0 m ze spękanych margli krzemionkowych oraz 104-118 m z piaskowców średnioziarnistych. Do eksploatacji ujęto wody z przedziału głębokości 83-118 m [18].

W listopadzie tego samego roku, 9,5 m na E od ujęcia 9M wykonano kolejny otwór 10M. Podczas jego głębenia pierwszy, najpłytszy poziom wód napotkano na głębokości 1,5 m, w obrębie osadów czwartorzędowych. Strefy intensywnych dopływów wód podziemnych odnotowano na głębokościach 35, 61 i 84 m. Zwierciadło statyczne stabilizowało się 1,2 m p.p.t. dla poziomu pierwszego. W przypadku dwóch kolejnych poziomów stabilizacja nastąpiła 0,05 m ponad powierzchnią terenu. Największe dopływy wody obserwowano w przedziale głębokości od 61 m do 75,0 m w obrębie spękanych margli krzemionkowych. Ostatecznie ujęto wody ze strefy 28-100 m [19].

W Gorzanowie znajduje się obecnie 13 ujęć wód podziemnych, z czego dwa – 9M i 10M – ujmują wody lecznicze (tab. 1).

WYNIKI I WNIOSKI

Na podstawie analizy wyników badań fizykochemicznych wód stwierdzić można, iż mineralizacja złożeń wód leczniczych gorzanowskiego pozwala je zaliczyć do wód mineralnych ($>1 \text{ g/dm}^3$). Zgodnie z podstawowym podziałem wód leczniczych wody Gorzanowa są 0,12-0,13% wodami kwasowęglowymi, wodorowęglanowo-wapniowo-sodowymi.

Głównymi składnikami jonowymi wód leczniczych Gorzanowa, są aniony: HCO_3^- , SO_4^{2-} i Cl^- oraz kationy: Ca^{2+} , Na^+ i Mg^{2+} . W wodach tych stanowią one w sumie ok. 99% substancji rozpuszczonych. Dominującym anionem jest jon wodorowęglanowy, którego zawartość wynosi ok. 85% mval. Jest to związane z wysoką zawartością dwutlenku węgla.

Wśród kationów największą rolę odgrywają jony wapniowy (198-218 mg/dm^3), sodowy i magnezowy. Analizując skład chemiczny wód Gorzanowa z ujęć 9M i 10M obserwować można stałość ich mineralizacji, zawartości podstawowych jonów oraz składników swoistych (tab. 2). Zbyt mała liczba analiz w poszczególnych ujęciach (sześć) nie pozwala na wykonanie bardziej zaawansowanych obliczeń statystycznych [20].

Podobieństwo wód Gorzanowa do innych wód nagazowanych dwutlenkiem węgla, występujących w obrębie Ziemi Kłodzkiej i wypływających ze skał osadowych, obrazują zestawienia na wykresach Schoellera (ryc. 4) i Pipera (ryc. 5).

Temperatura wód leczniczych Gorzanowa wynosi w poszczególnych ujęciach od 12,8°C (9M) do 13,2°C (10M), a przewodność elektrolityczna właściwa (PEW) waha się od 1120 do 1320 $\mu\text{S/cm}$. Mineralizacja wód leczniczych z obu ujęć wynosi od 1184 do 1270 mg/dm^3 , zatem omawiane wody zaliczyć można do wód mineralnych. Wartości odczynu pH wskazują, że są to wody słabo kwaśne ($6,4 < \text{pH} < 6,6$). Zasadowość gorzanowskich wód leczniczych wynika w całości z obecności jonów wodorowęglanowych i wynosi od 13,2 do 13,6 mval/ dm^3 .

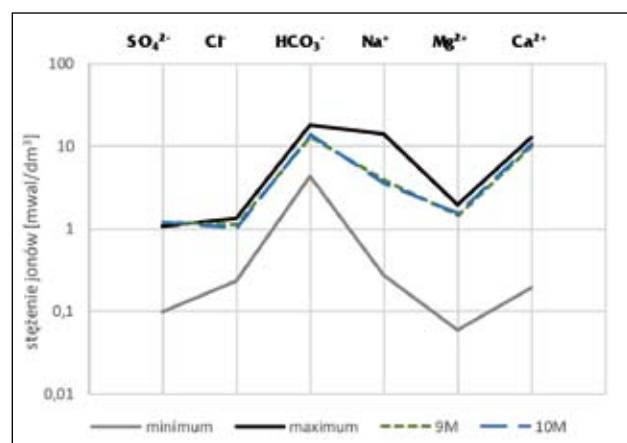
Dwutlenek węgla jest podstawowym składnikiem swoistym wód gorzanowskich, nadającym im leczniczy cha-

Tabela 1. Ujęcia wód podziemnych w Gorzanowie

Lp.	Nazwa ujęcia	Użytkownik	Wykorzystanie
wody lecznicze			
1	9M	MINERAL Sp. J., Zakład Pracy Chronionej, Gorzanów	eksploatacja
2	10M		eksploatacja
wody potencjalnie lecznicze			
3	nr 2	nieznany	nieeksploatowany
4	nr 3	nieznany	nieeksploatowany
5	nr 4	nieznany	nieeksploatowany
6	nr 4a	nieznany	nieeksploatowany
7	nr 4b	nieznany	nieeksploatowany
8	nr 6	nieznany	nieeksploatowany
wody zwykłe			
9	nr 1 (Kaczka)	GS „Samopomoc Chłopska”, Bystrzyca Kłodzka	eksploatacja
10	nr 5	Zakład Wodociągów i Kanalizacji, Bystrzyca Kłodzka	eksploatacja
11	7M	MINERAL Sp. J., Zakład Pracy Chronionej, Gorzanów	eksploatacja
12	8M		eksploatacja
13	10R	Zakład Wodociągów i Kanalizacji, Bystrzyca Kłodzka	eksploatacja

Tabela 2. Zakresy zmian mineralizacji oraz zawartości głównych jonów i składników nadających wodom właściwości lecznicze w wodach z ujęć 9M i 10M w Gorzanowie (na podst. 12 analiz wód wykonanych w okresie 2014-2016).

Jony główne (powyżej 20% mwał)				Składniki swoiste			
Jon	min	śr.	max	składnik	min	śr.	max
	% mwał				mg/dm ³		
HCO ₃ ⁻	84	85	86	Fe ²⁺	0,51	1,77	2,7
Ca ²⁺	64	66	68	F ⁻	0,43	0,45	0,48
Na ⁺	21	23	25	I ⁻	ns		
				S(II)	ns		
Mineralizacja				H ₂ SiO ₃	21,9	22,0	22,1
	min	śr.	max				
	mg/dm ³			CO ₂	160	374	480
1184	1237,7	1327		Rn [Bq/dm ³]	nb		

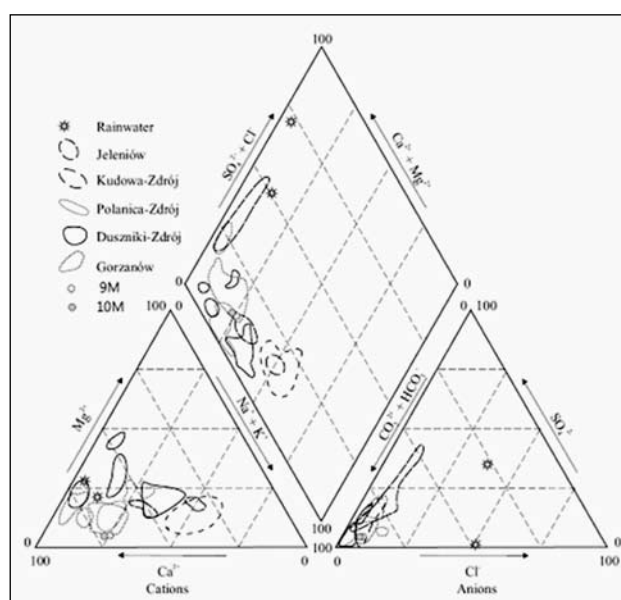


Rycina 4. Skład chemiczny wód leczniczych z ujęć 9M i 10M (linie kropkowana i przerywana) na tle pola składów wód pozostałych ujęć w Gorzanowie

rakter. Ilość tego gazu rozpuszczonego w wodach ujęcia 9M wynosi (tab. 2) od 160 do 440 mg/dm³ (przy średniej 350 mg/dm³), a ujęcia 10M od 280 do 480 mg/dm³ (przy średniej 398 mg/dm³). Stąd wody lecznicze Gorzanowa są wodami kwasowęglowymi. Gaz ten jest najważniejszym, niezależnym czynnikiem kształtującym zawartość jonów wodorowęglanowych w wodzie, a więc pośrednio i stopień zmineralizowania wody. Wraz ze wzrostem jego zawartości wzrasta mineralizacja badanych wód.

Tło wartości stężenia CO₂ w powietrzu glebowym rejonu Gorzanowa wynosi 0,39-5,03% obj. przy średniej 2,06% obj. Na badanym terenie istnieje kilka stref o zwiększonych wartościach stężenia tego gazu w powietrzu glebowym, jednakże nie wiążą się one ani z granicami wydzielen litologicznych, ani z przebiegiem linii tektonicznych. Najwyższa odnotowana wartość stężenia to 12,4% obj. [22].

W przypadku strumienia CO₂ z powierzchni terenu do atmosfery jego wartości tła mieszczą się w zakresie 4,3-41,1 g/m²d, przy wartości średniej 13,3 g/m²d. Podobnie,



Rycina 5. Składy chemiczne wód leczniczych z ujęć 9M i 10M na tle wód Gorzanowa oraz innych wód zawierających dwutlenek węgla na Ziemi Kłodzkiej, odwzorowane na wykresie Pipera (na podst. [21])

jak w przypadku stężenia CO₂ w powietrzu glebowym, nie odnotowano zależności występowania stref anomalnych z tektoniką obszaru czy geomorfologią. Najwyższa stwierdzona wartość strumienia wyniosła prawie 50 g/m²d [22].

Biorąc pod uwagę balneologiczne klasyfikacje uwzględniające właściwości wód mających znaczenie w kuracji pitnej, wody Gorzanowa należą do:

- wód hiperjonicznych (pH < 7,33, tj. poniżej odczynu krwi ludzkiej),
- wód silnie hipotonicznych, biorąc pod uwagę stosunek ciśnień osmotycznych wody i osocza krwi ludzkiej (izotonia odpowiada ok. 325 mmol/dm³).

Rejon Gorzanowa zaburzony jest licznymi strefami spękań (ryc. 1) co sprzyja przemieszczaniu się wód z większych głębokości ku powierzchni. Potwierdzeniem tej tezy może być występowanie tu wydajnych źródeł (we wcześniejszych latach) i ujęć wierconych. Podstawowe znaczenie ma tektoniczna strefa Pstrężna-Gorzanów ułatwiająca dopływ w rejon Gorzanowa wód mineralnych głębokiego systemu krążenia. Pełni ona również rolę bariery spiętrzającej wody podziemne w osadach kredy.

Na podstawie badań stabilnych izotopów tlenu i wodoru Ciężkowski wraz z zespołem [23] określił położenie obszarów zasilania złoża gorzanowskiego. Są to tereny obejmujące wychodnie warstw tworzących tzw. fleksurę Równi Łomnickiej w zachodniej części rowu górnej Nysy Kłodzkiej, położone ok. 4-5 km na zachód od Gorzanowa.

Uwzględniając przedstawione warunki zasilania złoża wód Gorzanowa, w celu jego ochrony oraz prowadzenia racjonalnej gospodarki zasobami wód, jest ono objęte obszarem górniczym. W jego zasięgu (o powierzchni 5 505 412 m²) znajdują się strefy drenażu, większość obszaru występowania anomalnych ilości dwutlenku węgla w powietrzu glebowym oraz rejon, w którym znajdują się ujęcia wód.

Piśmiennictwo

1. Sawicki L. Mapa geologiczna Regionu Dolnośląskiego z przyległymi obszarami Czech i Niemiec (bez utworów czwartorzędowych), Państw. Inst. Geol., Warszawa, 1995.
2. Stupnicka E. Geologia regionalna Polski. Wyd. Geol., Warszawa, 1989.
3. Oberc J. Synklinorium śródsudeckie i rów górnej Nysy Kłodzkiej. Budowa geologiczna Polski. Tom IV, Tektonika cz. 2. Wyd. Geol., Warszawa, 1972.
4. Radwański S. Kreda Sudetów Środkowych w świetle wyników nowych otworów wiertniczych. Biul. Inst. Geol. 1975;287:5-50.
5. Don B, Don J. Geneza rowu Nysy na tle badań wykonanych w okolicy Ildzikowa. Acta Geologica Polonica. 1960;10:71-102.
6. Jerzykiewicz T. Pozycja geologiczna osadów górnokredowych depresji śródsudeckiej i rowu Nysy Kłodzkiej. Przew. XLVII Zjazdu PTG, Warszawa, 1975.
7. Radwańska Z. O wieku tzw. łożysk ildzikowskich. Z badań geologicznych na Dolnym Śląsku. 1960;tom 8:5-22.
8. Paczyński B. (red.) Atlas hydrogeologiczny Polski w skali 1:500 000, cz. I. Systemy zwykłych wód podziemnych, Wyd. PIG, Warszawa, 1993.
9. Paczyński B. (red.) Atlas hydrogeologiczny Polski w skali 1:500 000, cz. II. Zasoby, jakość i ochrona zwykłych wód podziemnych, Wyd. PIG, Warszawa, 1995.
10. Paczyński B, Płochniewski Z. Wody mineralne i lecznicze Polski. Wyd. PIG, Warszawa, 1996.
11. Kowalski S. Wody podziemne w skałach górnokredowych Gór Stołowych. Pr. Hydrogeol. - seria specjalna. Wyd. Geol., Warszawa, 1983.
12. Kowalski S. Problematyka hydrogeologiczna Gór Stołowych. Współczesne problemy hydrogeologii regionalnej, materiały II Ogólnopolskiego Sympozjum, Łądek Zdrój, Wyd. UWr., Wrocław. 1983:42-58.
13. Michniewicz M, Mroczkowska B. Region sudecki. Piętro wodonośne kredy. Malinowski J. red. Budowa geologiczna Polski T. VII, Hydrogeologia, Wyd. Geol. Warszawa. 1991:226-229.
14. Różycki M, Milewicz J. Utwory kredowe Sudetów Środkowych i Zachodnich jako zbiorniki wód podziemnych. Kwart. Geol. 1975;1(19):113-119.
15. Gierwielanec J. Wpływ trzeciorzędowej tektoniki fałdowo-uskokowej i litologii na formowanie się wód podziemnych w rowie Nysy Kłodzkiej (Sudety Środkowe), raport PWroc., 1998, seria SPR nr 928/98.
16. Kielczawa B, Teisseyre B. Nowe dane do tektoniki okolic Gorzanowa w Sudetach Środkowych. Pr. Nauk. Inst. Gór. PWroc. 2000; 87, 28:19-26.
17. Kielczawa B. Wody zmineralizowane Gorzanowa. Rozprawa doktorska, Wydział Górniczy Politechniki Wrocławskiej (niepublikowane), 2001.
18. Kaniewski R. Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów eksploatacyjnych ujęcia wód leczniczych otworem nr 9M z utworów górnej kredy na terenie MINERAL Sp. J. ZPCHR w Gorzanowie ul. Nadrzeczna 4a (działka nr 989) – mat arch. MINERAL, 2015.
19. Kaniewski R. Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów eksploatacyjnych ujęcia wód leczniczych otworem nr 10M z utworów górnej kredy na terenie MINERAL Sp. J. ZPCHR w Gorzanowie ul. Nadrzeczna 4a (działka nr 989) – mat arch. MINERAL, 2015.
20. Ciężkowski W, Kielczawa B, Latour T i wsp. Dopuszczalne wahania fizyczno-chemicznych i eksploatacyjnych parametrów wód leczniczych. Oficyna Wydawnicza PWroc., 2006, Wrocław.
21. Kielczawa B. The main hydrogeochemical processes affecting the composition of certain naturally carbonated waters of southern Poland., Geol. Quart. 2011;55(3):203-212.
22. Żak S, Przylibski T, Ciężkowski W. Określenie zawartości dwutlenku węgla w powietrzu glebowym w Sudetach w rejonach występowania szczaw. Oficyna Wyd. PWroc. Wrocław. 2008:87.
23. Ciężkowski W, Doktor St, Graniczny M i wsp. Próba określenia obszarów zasilania wód leczniczych pochodzenia infiltracyjnego w Polsce na podstawie badań izotopowych. Złoże wód Gorzanów. Wrocław 1996, mat. niepubl.

Wkład autorów:

Według kolejności

Konflikt interesów:

Autorzy nie zgłaszają konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 13.09.2018

Zaakceptowano: 03.10.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Barbara Kielczawa

Geology and Mineral Waters Division
Faculty of Geoengineering, Mining and Geology
Wrocław University of Science and Technology
Na Grobli 15
50-421 Wrocław
tel: +48 71 3206870
e-mail: barbara.kielczawa@pwr.edu.pl

Wpływ ciśnienia atmosferycznego na zmiany wydajności otworu L-2 w złożu wód leczniczych Łądek-Zdroju

Influence of Atmospheric Pressure on Changes of the L-2 Borehole Discharge in Łądek-Zdroj Reservoir of Curative Waters

Elżbieta Liber-Makowska¹, Bogdan Ciekot², Anna Ogórek²

¹Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wrocław, Polska

²Uzdrowisko Łądek-Długopole S.A., Łądek-Długopole, Polska

STRESZCZENIE

W pracy scharakteryzowano warunki hydrogeologiczne złoża termalnych wód leczniczych Łądek-Zdroju. Wody te są zasilane z jednego złoża szczelinowego głębokiego krążenia. Łądeckie wody lecznicze wykazują niską mineralizację wynoszącą 0,16–0,28 g/L oraz charakteryzują się specyficznym typem chemicznym $\text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Na}$, F, Rn, S. Średnia temperatura wody w źródłach waha się od 19,8°C do 28,8°C, a w odwiercie L-2 wynosi 44,0°C. Średnia wydajność źródeł waha się od 0,65 m³/h do 13,90 m³/h, a dla otworu wynosi 15,52 m³/h. Eksploatowane wody termalne wykorzystywane są do celów balneologicznych. Aktualnie złożo eksploatowane jest w warunkach ustabilizowanych.

Przeprowadzona analiza korelacyjna oraz obserwacje zmian parametrów hydrogeologicznych wykazały istnienie silnej zależności pomiędzy wydajnością (współczynnik korelacji -0,83) i ciśnieniem na głowicy otworu L-2 (współczynnik korelacji -0,82) a ciśnieniem atmosferycznym. Wzrost ciśnienia atmosferycznego powoduje równoczesny spadek wydajności lub ciśnienia złożowego. Potwierdzeniem wykazanych zależności jest bardzo silny związek pomiędzy wydajnością a ciśnieniem odczytywanym na głowicy otworu L-2 (współczynnik korelacji 0,93). Wraz ze wzrostem ciśnienia złożowego następuje równoczesny wzrost wydajności badanego ujęcia. W dotychczasowych badaniach sudeckich ujęć wód leczniczych, nie wykazano tak silnego i natychmiastowego wpływu ciśnienia atmosferycznego na zmiany wydajności ujęć.

Słowa kluczowe: wody lecznicze, wydajność, reżim źródła, Sudety

SUMMARY

The paper presents the hydrogeological conditions of curative waters reservoir in Łądek-Zdroj. These waters are recharged from one deep circulation fissure deposit. The curative waters have low total dissolved solids range from 0.16 to 0.28 g/L and are characterized by an exceptional chemical type $\text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Na}$, F, Rn, S. Their averages temperature ranges from 19.8 to 28.8°C in particular springs, and is 44.0°C in the L-2 borehole. The average discharge (flow rate) of the springs ranges from 0.65 m³/h to 13.90 m³/h, and for the well is 15.52 m³/h. The extracted thermal waters are used for balneological purposes. Currently, the deposit is exploited in stabilized conditions.

The correlation analysis and observations of hydrogeological parameters changes showed the existence of a strong relationship between discharge (correlation coefficient -0.83) or the L-2 wellhead pressure (correlation coefficient -0.82) and atmospheric pressure. The atmospheric pressure increase causes simultaneous decrease of the discharge or the reservoir pressure. The confirmation of these dependencies is a very strong relationship between the discharge and the L-2 wellhead pressure (correlation coefficient 0.93). The reservoir pressure increase causes corresponding increase of the tested intake discharge. In previous studies of Sudetic curative water intakes, such a strong and immediate impact of atmospheric pressure on changes of the intakes discharge has not been demonstrated.

Key words: curative waters, discharge, spring regime, Sudety Mts.

WSTĘP

Łądek-Zdrój jest jednym z najstarszych polskich uzdrowisk. Występujące tu wody termalne wykorzystywane były do celów kąpielowych już w XIII w. [1].

Nisko zmineralizowane wody swoiste Łądko-Zdroju uznane zostały za lecznicze, zgodnie z Ustawą Prawo geologiczne i górnicze [2], dzięki wysokiej zawartości jonu fluorkowego (nie mniej 2 mg/L), siarki dwuwartościowej (nie mniej niż 1 mg/L) oraz radonu (nie mniej niż 74 Bq/L). Wody te ze względu na swoje szczególne właściwości wykorzystywane są obecnie w Uzdrowskim Łądek-Długopole S.A. w leczeniu wielu schorzeń, takich jak: schorzenia ortopedyczne, osteoporoza, choroby reumatologiczne i ortopedyczno-urazowe, choroby układu nerwowego, choroby skóry, choroby endokrynologiczne, choroby górnych dróg oddechowych i schorzenia naczyń obwodowych.

W uzdrowskim wykonywane są m. in. zabiegi kąpielowe, borowinowe, termiczne, masaże, natryski, inhalacje, światłolecznictwo, zabiegi elektryczne, kinezyterapię, krioterapie i kuracje pitne. W głównej mierze do tych zabiegów używane są tworzywa naturalne, takie jak miejscowe wody lecznicze oraz borowina, którą sprowadza się ze złoża w Kołobrzegu. Do zabiegów używa się w większości mieszanki wód pochodzących z różnych ujęć. Najczęściej używa się najcieplejszej wody z odwiertu L-2, a jako chłodniejszą dodaje się wodę ze źródeł Jerzy, Wojciech lub Curie-Skłodowska.

Eksploatację wód leczniczych prowadzi Uzdrowski Zakład Górniczy (UZG) Łądek-Długopole, który w ramach swojej działalności zobowiązany jest m.in. do prowadzenia obserwacji stacjonarnych parametrów złożowych, w tym wykonywania pomiarów hydrogeologicznych, takich parametrów jak: wydajność ujęć i ciśnienie złożowe na głowicy otworu L-2. Pomiary te wykorzystywane są do oceny ilości wody wypływającej z poszczególnych ujęć i stopnia wykozystania zasobów eksploatacyjnych.

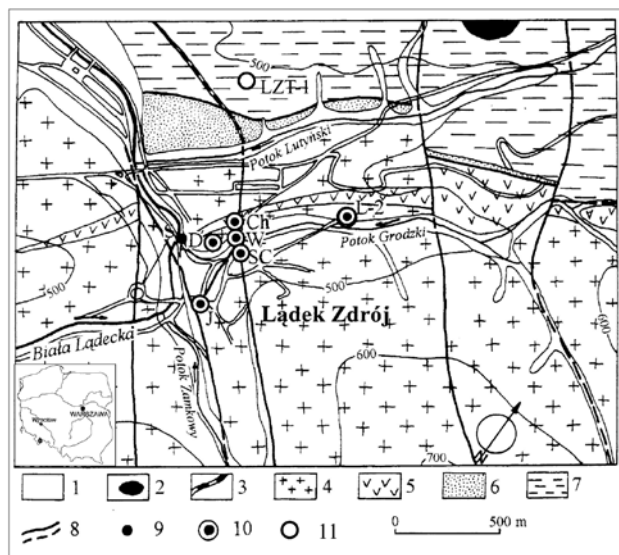
WARUNKI GEOLOGICZNE

Złoże wód leczniczych Łądko-Zdroju znajduje się w obrębie metamorfiku Łądko-Śnieżnika, który jest wysuniętą najdalej na wschód jednostką tektoniczną Sudetów Środkowych. Metamorfik Łądko-Śnieżnika jest fragmentem większej jednostki tektonicznej zwanej kopułą orlicko-śnieżnicką [3].

W obrębie metamorfiku, zbudowanego z silnie zmetamorfizowanych skał, wyróżnia się trzy główne zespoły skalne wieku proterozoicznego-paleozoicznego: mezometamorficzne łupki serii strońskiej, reprezentowane przez łupki łuszczkowe z wkładkami paragnejsów, kwarcytów, marmurów, erlanów oraz amfibolitów; gnejsy gierałtowskie, drobnoblastyczne, częściowo migmatytowe z wkładkami amfibolitów, eklogitów i granulitów; gnejsy śnieżnickie, przeważnie gruboblastyczne, oczkowe i soczewkowe (ryc. 1). Wszystkie te skały powstały w wyniku polimorficznej i policyklicznej ewolucji serii suprakrustalnej.

W karbonie w obrębie metamorfiku Łądko-Śnieżnika powstały intruze granitoidowe, z którymi na obszarze Gór Żłotyńskich związane są skały żyłowe, takie jak: lamprofiry i żyły kwarcowe [3, 4].

Skały metamorficzne budują wachlarzowato ułożone elementy fałdowe, tworzące antyklinoria i przedzielone synkli-



Rycina 1. Ujęcia wód termalnych Łądko-Zdroju na tle schematycznej budowy geologicznej wg [4]. Objasnienia: 1 – osady aluwialne, 2 – bazalty, 3 – lamprofiry, 4 – gnejsy gierałtowskie, 5 – gnejsy śnieżnickie, 6 – mylonity, 7 – łupki serii strońskiej, 8 – uskoki, 9 – nieeksploatowane ujęcia, 10 – ujęcia termalnych wód leczniczych: D – Dąbrowka, Ch – Chrobrzy, W – Wojciech, SC – Skłodowska-Curie, J – Jerzy, L-2, 11 – badawczy odwiert LZT-1

noriami, które zanurzają się i zbiegają w kierunku zachodnim [5]. W rejonie Łądko-Zdroju wyróżnia się: antyklinorium Radochowa, utworzone przez gnejsy gierałtowskie otoczone strefą blastomylonitów; synklinorium Łądko, zbudowane z łupków łuszczkowych serii strońskiej; antyklinorium Gierałtowa, które tworzą gnejsy gierałtowskie. Wyróżnione elementy fałdowe przecięte są kilkunastoma uskokami poprzecznymi (o kierunku sudeckim NW-SE) i kilkoma podłużnymi.

Ze strefami dyslokacyjnymi w rejonie Łądko-Zdroju związane są niewielkie wystąpienia neogeńskich bazaltów [6].

W paleogenie i neogenie obszar Sudetów, w tym metamorfik Łądko-Śnieżnika, poddany został procesom wypiętrzającym oraz ulegał działalności erozyjnej i akumulacyjnej rzek. Utwory czwartorzędowe występujące w rejonie łądeckiego złoża reprezentowane są przez aluvia, osady zwietrzelinowe i rumosz zboczowy.

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

W rejonie Łądko-Zdroju można wydzielić dwa poziomy wód podziemnych: czwartorzędowy oraz paleozoiczno-proterozoiczny.

Występowanie czwartorzędowych zwykłych wód podziemnych związane jest z holoceniowymi piaszczysto-żwirowymi osadami rzecznyymi i utworami zwietrzelinowymi. Tworzą one zbiornik zasilany głównie wodami pochodzącymi ze współczesnej infiltracji opadów atmosferycznych.

Wody podziemne należące do dominującego piętra paleozoiczno-proterozoicznego, związane są ze skałami krystalicznymi i ich pokrywami zwietrzelinowymi. Wyróżniamy tu dwa systemy krążenia wód szczelinowych: płytki związany ze strefą wietrzeniową oraz głęboki, towarzyszący strefom uskokowym.

Utworami wodonośnymi dla wód leczniczych Łądko-Zdroju są różnie wykształcone gnejsy gierałtowskie. Wody

te zaliczane są do szczelinowych wód podziemnych bardzo głębokiego krążenia [7, 8].

Naturalne wypływy termalnych wód leczniczych związane są z uskokami porzecznymi, które przecinają uskoki Łądko-Zdroju. Są to obudowane naturalne źródła o nazwach: Jerzy, Wojciech, Skłodowska-Curie, Dąbrówka, Chrobry oraz nieeksploatowane ujęcie Stare. W strefie uskoku Łądko-Zdroju, na większej głębokości, wody termalne ujmują również odwiert L-2. Nad drogami przepływu wód termalnych znajduje się dodatkowo odwiert L-1, ujmujący wody zwykłe [9-12].

W niewielkiej odległości w kierunku północno-zachodnim od istniejących ujęć termalnych wód leczniczych zlokalizowany jest obecnie wiercony otwór LZT-1 w celu poszukiwania wód termalnych.

Eksploatowane termalne wody lecznicze wykazują niską mineralizację wynoszącą 0,16-0,28 g/L oraz charakteryzują się wyjątkowym typem chemicznym $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Na}$, F, Rn, S. Wody te posiadają właściwości lecznicze dzięki wysokim stężeniom jonów fluorkowych (7-13 mg/L) i radonu (122-1214 Bq/L) oraz występowaniu w nich dużej ilości rozpuszczonego H_2S (0,2-5,1 mg/L). Okresowo stężenia jonów siarczanowych i kwasu metakrzemowego w tych wodach są na tyle wysokie, że można je dodatkowo określać jako siarczanowe, krzemowe [13, 14]. Średnia wieloletnia temperatura wody w źródłach waha się od 19,8°C (Dąbrówka) do 28,8°C (Wojciech), a w odwiercie L-2 wynosi 44,0°C. Średnia wieloletnia wydajność źródeł zmienia się od 0,65 m³/h (Dąbrówka) do 13,90 m³/h (Jerzy), a dla otworu wynosi 15,52 m³/h.

Na podstawie niewielkich różnic mineralizacji można uszeregować wody z poszczególnych ujęć od wartości najwyższej do najniższej, odpowiednio: L-2, Wojciech, Chrobry, Skłodowska-Curie, Dąbrówka, Jerzy, Stare [15, 16].

Wyniki analiz trwałych izotopów tlenu i wodoru wód z poszczególnych ujęć Łądko-Zdroju wskazują na ich infiltracyjne pochodzenie [17-20]. Wyniki te wskazują na ich zasilanie w obszarach położonych na wysokości 700-1000 m n.p.m., co potwierdzają oznaczenia gazów szlachetnych. Czas przepływu podziemnego tych wód wynosi około 5 tys. lat [17, 20].

Obszar zasilania wód łądeckich znajduje się w odległości około 10 km na południowy-wschód od strefy drenażu, w obrębie Gór Bialskich i południowej części Gór Złotych. Po infiltracji w obszarze zasilania wody przepływają na głębokości 2000-2500 m w kierunku uzdrowiska [15, 20]. Wody tu wypływające tworzą łądecką anomalie hydrogeotermiczną [15].

MATERIAŁ I METODY

Wszystkie ujęcia wód leczniczych Łądko-Zdroju, zarówno źródła jak i otwór L-2, są eksploatowane samowypływem. We wszystkich ujęciach, w ramach działalności Uzdrowskiego Zakładu Górniczego (UZG) Łądek-Długopole, prowadzone są obserwacje stacjonarne, obejmujące pomiary: wydajności ujęć, ciśnienia na głowicy otworu L-2, temperatury wody, stężenia radonu w wodzie oraz oznaczanie ilości H_2S w wodzie. Dodatkowo wykonuje się badania bakteriologiczne i analizy fizyczno-chemiczne wody.

W celu określenia ilości wody leczniczej wypływającej z poszczególnych ujęć wykonuje się pomiary wydajności, metodą

objętościową na poziomie przelewu, raz w tygodniu dla źródeł, a dla otworu L-2 raz dziennie pomiar ciśnienia na głowicy i wydajności. Pomiar wydajności, wykonywany za pomocą wodomierza, obliczany jest jako różnica wskazań z okresu 24 godzin. Dodatkowo wydajność określana jest w wyniku bezpośredniego pomiaru czasu wypływu jednego m³ wody.

Wyniki wykonywanych pomiarów stacjonarnych dokumentowane są w dziennikach badań stacjonarnych, w których dodatkowo wpisuje się wyniki pomiarów ciśnienia atmosferycznego i temperatury powietrza wykonywane w stacji Łądek-Zdrój w ramach systemu monitoringu hydrometeorologicznego Lokalnego Systemu Ochrony Przeciwpowodziowej Powiatu Kłodzkiego (LSOP). Dane z LSOP przekazywane są co 15 minut do ogólnodostępnego serwisu internetowego czyli są aktualizowane w czasie bieżącym przez całą dobę.

Wyniki pomiarów ciśnienia na głowicy i wydajności ujęcia L-2, wraz z odnotowanym w czasie wykonywania tych pomiarów ciśnieniem atmosferycznym, stanowią główny materiał badawczy niniejszej pracy. W celu określenia wpływu ciśnienia atmosferycznego na zmiany wydajności ujęcia L-2 wykorzystano przede wszystkim wyniki pomiarów pochodzących z okresu ostatnich obserwacji prowadzonych w warunkach automatycznego pomiaru ciśnienia na głowicy otworu L-2, który rozpoczął się w dniu 9.08.2018 r.

Wpływ różnych czynników zewnętrznych na zmiany wydajności ujęć wraz badaniami dotyczącymi współdziałania pomiędzy poszczególnymi ujęciami wód leczniczych Łądko-Zdroju został opisany w 2001 [7].

Badania wcześniejsze wykazały, że zbyt intensywna eksploatacja wód leczniczych z otworu L-2 prowadzona w latach 70. XX w. spowodowała spadek ciśnienia w złożu wód leczniczych, co przejawiało się zmniejszeniem wydajności źródeł (o 12-34%). Dodatkowo spadek ciśnienia złożowego, wywołany w 1976 r., rozpoczętą eksploatacją otworu L-2, spowodował obniżenie zwierciadła zwykłych wód szczelinowych, zaś eksploatacja wód zwykłych z otworu L-1 (w 1978 r.) doprowadziła do obniżenia ciśnienia złożowego całego systemu szczelinowych wód podziemnych i pogorszenia parametrów jakościowych, tj. obniżenia temperatury wody, zmniejszenia zawartości radonu (do 40%) oraz fluoru (ponad 20%) [15].

Reakcje ujęć wód termalnych Łądko-Zdroju na takie ekstremalne zmiany zachodzące w złożu zostały potwierdzone na podstawie analizy korelacyjnej [7], modelowania zmian wydajności [21-24], a także bezpośrednich ich obserwacji [7, 25]. Wykazane istnienie silnych więzi hydraulicznych pomiędzy ujęciami wód termalnych wskazuje, że wszystkie ujęcia Łądko-Zdroju zasilane są wodą z jednego złoża szczelinowego bardzo głębokiego krążenia [7].

We wcześniejszych badaniach wykazano, że istnienie powtarzających się zmian wydajności ujęć wód leczniczych w cyklu rocznym może wskazywać na wpływ naturalnych czynników zewnętrznych na te zmiany. Zależności te należy badać tylko w okresie stabilnych warunków eksploatacji, dla których możliwe jest wyeliminowanie wpływu czynników antropogenicznych związanych głównie ze zmianą warunków eksploatacji. Dla wybranych ujęć wód leczniczych ze złóż sudeckich analizowano zależności zmian wydajności od opadów i ciśnienia atmosferycznego.

rycznego oraz określano powiązania pomiędzy wydajnością a poziomem wód gruntowych i stanem wód w rzece [7].

WYNIKI I WNIOSKI

Wpływ ciśnienia atmosferycznego na zmiany wydajności ujęć wód leczniczych z wybranych złóż Sudetów określano na podstawie analizy korelacyjnej pomiędzy wykonywanymi w tym samym dniu pomiarami wydajności i ciśnienia atmosferycznego dla wybranych okresów charakteryzujących się stabilnymi warunkami eksploatacji. Dla większości rozpatrywanych ujęć nie uzyskano potwierdzenia istnienia wyraźnego wpływu ciśnienia atmosferycznego na zmiany wydajności. Brak potwierdzenia tej zależności prawdopodobnie wynikał z nałożenia się wpływu zmian ciśnienia z innymi czynnikami naturalnymi, ale również z powodu braku możliwości technicznych wykonywania równoczesnych pomiarów badanych parametrów.

Na podstawie przeprowadzonej analizy korelacyjnej (dla pomiarów z 1984 i 1990) wykazano istnienie wpływu ciśnienia atmosferycznego na wydajność (współczynnik korelacji -0,64 i -0,37) oraz zmiany ciśnienia złożowego mierzonego na głowicy (współczynnik korelacji -0,30 i -0,82) jedynie dla otworu L-2 w Łądku-Zdroju [7].

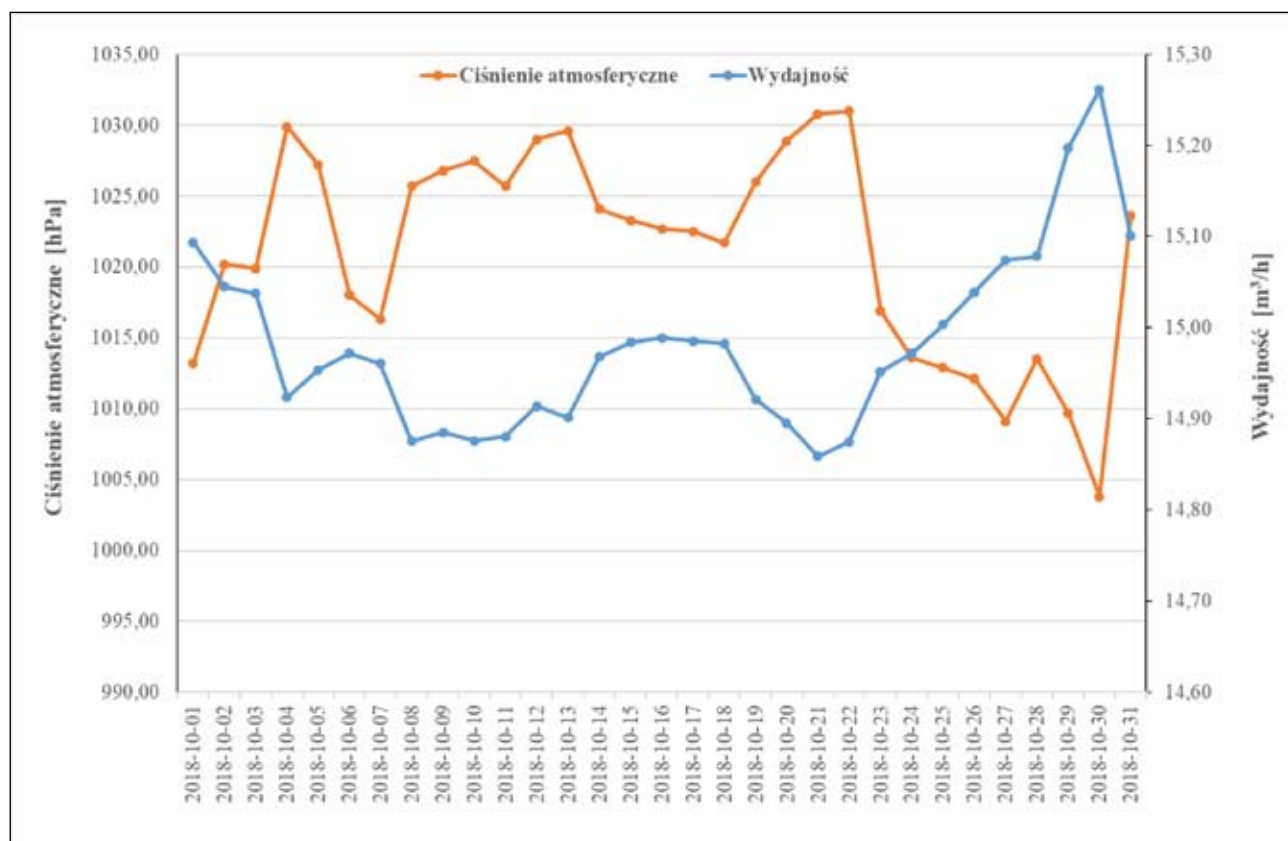
W celu potwierdzenia i dokładnego wyjaśnienia charakteru tej zależności wykorzystano wyniki pomiarów wykonywanych w okresie ostatnich obserwacji prowadzonych w warunkach automatycznego pomiaru ciśnienia na głowicy otworu L-2, który rozpoczął się w 09.08.2018 r. Ze względu na początkowe wdrażanie i kalibrację

nowego sposobu wykonywania tych pomiarów w sierpniu i we wrześniu, uwzględniono ostatni stabilny i najdłuższy okres wykonywania codziennych obserwacji (31 dni) w październiku 2018 r. Dla tego okresu określono charakter zależności pomiędzy wydajnością i ciśnieniem złożowym mierzonym na głowicy otworu L-2 a ciśnieniem atmosferycznym. Dodatkowo zbadano zależność pomiędzy wydajnością i ciśnieniem na głowicy tego otworu.

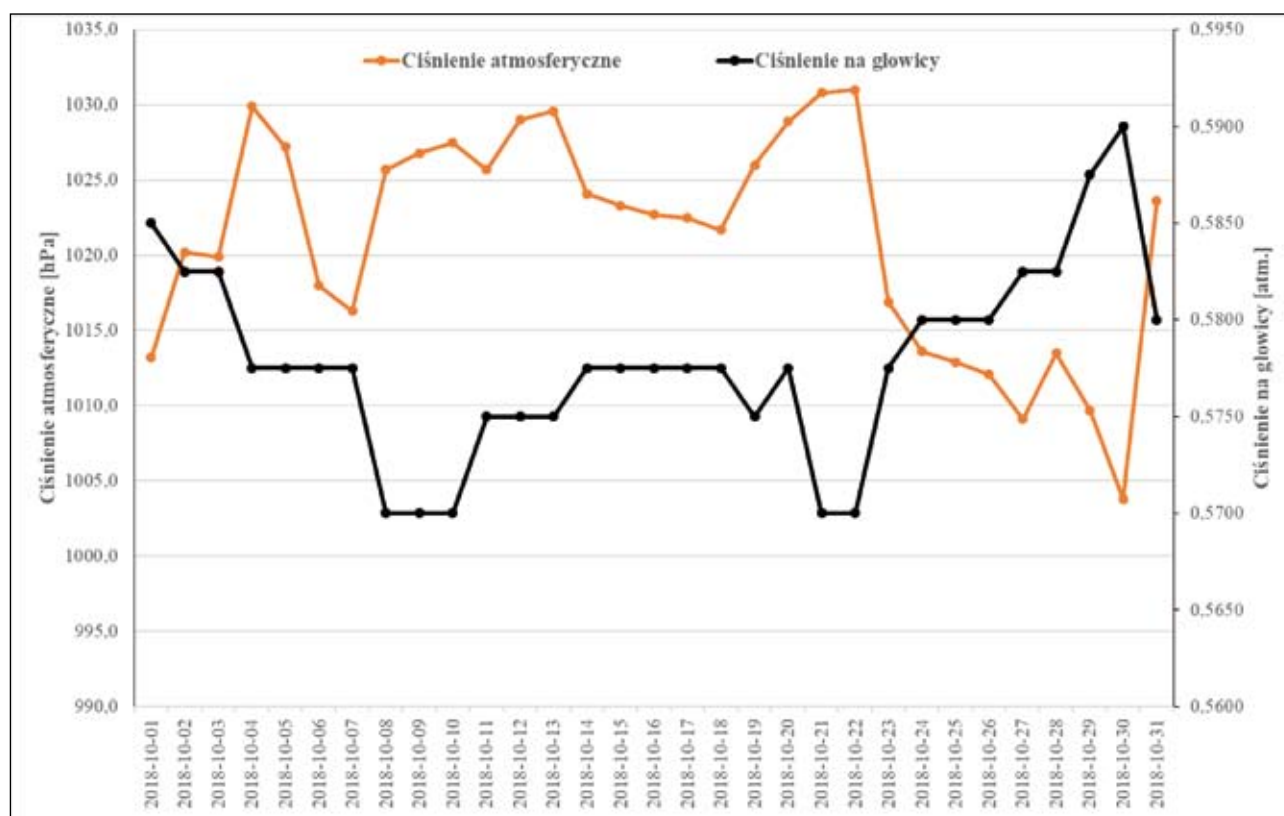
Dla wszystkich zbadanych zależności uwzględniano wydajności ujęcia L-2 określane w wyniku bezpośredniego pomiaru czasu wypływu jednego m³ wody. W przypadku ciśnienia na głowicy uwzględniono pomiar odczytywany w trakcie pomiaru wydajności. Również uwzględniano chwilowe pomiary ciśnienia atmosferycznego, rejestrowane w czasie pomiaru parametrów hydrogeologicznych.

W wyniku przeprowadzonej analizy wykazano silną zależność pomiędzy wydajnością a chwilowym ciśnieniem atmosferycznym. Określony dla tej zależności istotny statystycznie współczynnik korelacji wynosi -0,83. Tak więc spadek ciśnienia atmosferycznego ułatwia wypływ wody leczniczej z otworu L-2. Charakter tej zależności przedstawiono na rycinie 2, na którym bardzo wyraźnie zaznacza się równoczesna i odwrotna reakcja wydajności ujęcia na zmiany ciśnienia atmosferycznego.

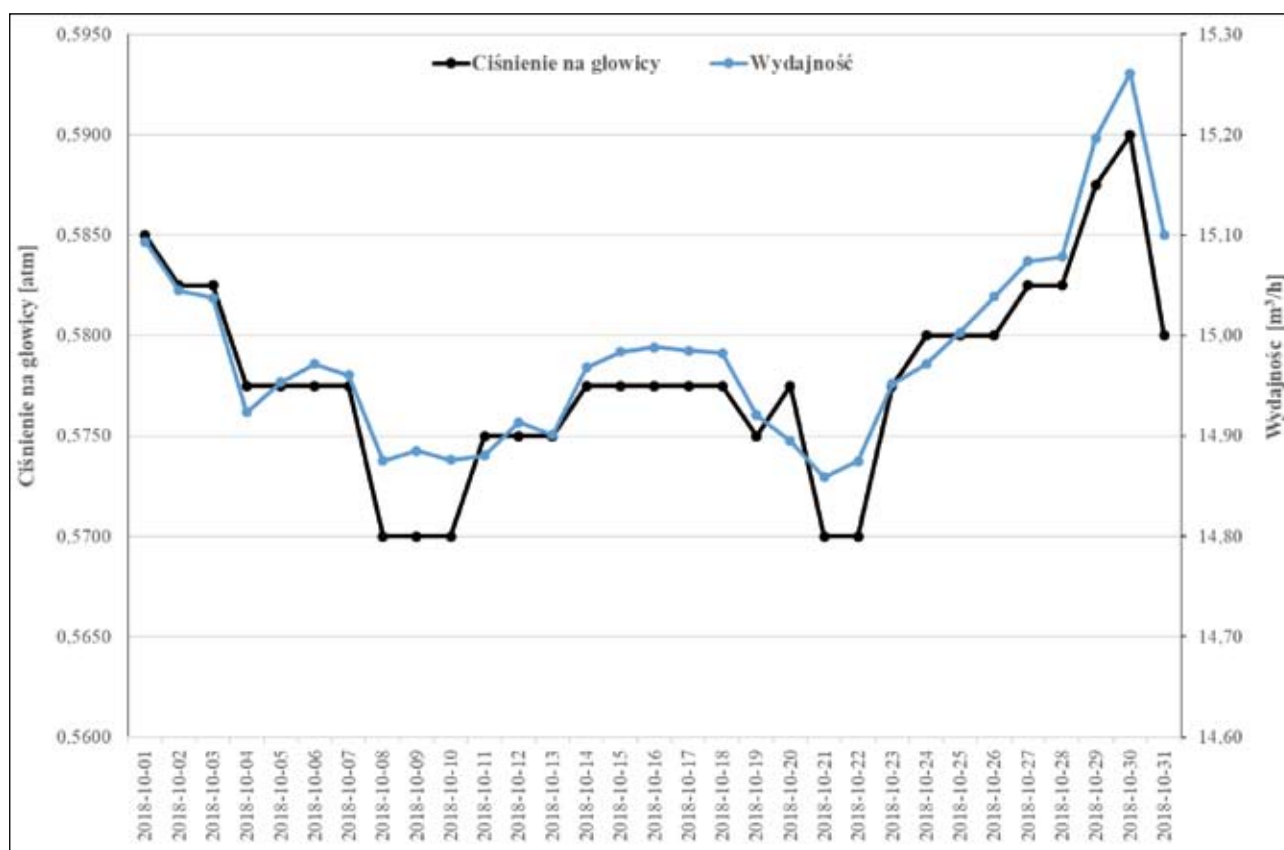
Wykazano również wysoką korelację ujemną (współczynnik korelacji -0,82) pomiędzy odczytywanym ciśnieniem na głowicy otworu L-2 a chwilowym ciśnieniem atmosferycznym. W tym przypadku spadek ciśnienia atmosferycznego powoduje



Rycina 2. Zmiany wydajności otworu L-2 i ciśnienia atmosferycznego w październiku 2018 r.



Rycina 3. Zmiany ciśnienia na głowicy otworu L-2 i ciśnienia atmosferycznego w październiku 2018 r.



Rycina 4. Zmiany wydajności i ciśnienia na głowicy otworu L-2 w październiku 2018 r.

prawie natychmiastowy wzrost ciśnienia odczytywanego na głowicy badanego ujęcia (ryc. 3).

Potwierdzeniem wykazanych zależności jest bardzo silne powiązanie zmian wydajności z ciśnieniem odczytywanym na głowicy otworu L-2 (współczynnik korelacji 0,93). Wraz ze wzrostem ciśnienia złożowego następuje równoczesny wzrost wydajności badanego ujęcia (ryc. 4).

Przeprowadzona analiza korelacyjna oraz rejestrowane obserwacje zmian wydajności i ciśnienia na głowicy otworu L-2 w październiku 2018 r. wykazały istnienie bardzo silnej zależności pomiędzy tymi parametrami hydrogeologicznymi a ciśnieniem atmosferycznym. W obu przypadkach charakter tej zależności jest taki sam. Wzrost ciśnienia atmosferycznego powoduje w tym samym czasie spadek wydajności bądź ciśnienia złożowego.

W dotychczasowych badaniach, sudeckich ujęć wód leczniczych eksploatowanych samowypływem, nie wykazano tak silnej i natychmiastowej zależności pomiędzy wydajnością a ciśnieniem atmosferycznym.

Piśmiennictwo

1. Ciężkowski W. Łądek-Zdrój, Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne. 1998:1-235.
2. Ustawa z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnicze, Dz. U. 2011 Nr 163, poz. 981 wraz z późniejszymi zmianami.
3. Żelaźniewicz A. Przeszłość geologiczna. W: Fabiszewski J. (red.), Przyroda Dolnego Śląska. PAN – Oddział we Wrocławiu. 2005:61-134.
4. Gierwielanec J. Z geologii Łądko-Zdroju. Pr. Nauk. Inst. Geotech. PWR. nr 5, Studia i Materiały. 1970;5:1-43.
5. Don J. Góry Złote i Krowiarki jako elementy składowe metamorfizmu Śnieżnika. Geologia Sudetica. 1964;1.
6. Birkenmajer K, Pecskey Z, Grabowski J, Lorenc MW, Zagożdżon PP. Radiometric dating of the Tertiary volcanics in Lower Silesia, Poland. II. K-Ar dating and paleomagnetic data from Neogene basaltites near Łądek-Zdrój, Sudetes Mts. Ann. Soc. Geol. Polon. 2002;72: 119-129.
7. Liber E. Zmienność wydajności ujęć wód leczniczych eksploatowanych samoczynnie ze złóż sudeckich. Praca doktorska. Raporty Inst. Gór. Ser. PRE nr 3, Politechnika Wrocławska, Wrocław. 2001:1-169.
8. Liber E. Charakterystyka opróżniania zbiornika wód szczelinowych głębokiego krążenia na przykładzie złoża wód termalnych Łądko-Zdroju. Biuletyn PIG. 2009;436:317-322.
9. Ciężkowski W, Marszałek H, Wąsik M. Metody badawcze w poszukiwaniu i rozpoznawaniu złóż wód termalnych w sudeckim regionie geotermalnym. Technika Poszukiwań Geologicznych. Geotermia, Zrównoważony Rozwój. 2011;1-2.
10. Ciężkowski W, Liber-Makowska E, Ciekot B, Ogórek A. Charakterystyka warunków występowania i eksploatacji wód termalnych Łądko-Zdroju. Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój. 2011;1-2 (247-248):61-70.
11. Ciężkowski W, Liber-Makowska E, Ciekot B, Ogórek A. Charakterystyka złoża wód leczniczych Łądko-Zdroju. Raporty Inst. Gór. Ser. PRE nr 5, Politechnika Wrocławska, Wrocław. 2016:1-10.
12. Liber-Makowska E. Dynamiczne oddziaływanie pomiędzy ujęciami wód termalnych Łądko-Zdroju. Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój. 2011;1-2(247-248):71-80.
13. Barbacki PA, Bujakowski W, Hajto M i wsp. Energia geotermalna – możliwości dla niskoemisyjnego ciepłownictwa, poprawy jakości życia i zrównoważonego rozwoju w wybranych obszarach Polski. Monografia Szkoły Ochrony i Inżynierii Środowiska im. Walerego Goetla, Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie. 2017;4:1-128.
14. Liber-Makowska E, Kielczawa B. Charakterystyka wybranych parametrów złożowych termalnych wód leczniczych Łądko-Zdroju. Technika Poszukiwań Geologicznych. 2017; 56(2):117-130.
15. Ciężkowski W. Hydrogeologia i hydrochemia wód termalnych Łądko-Zdroju. Problemy Uzdrawiskowe. 1980;4(150).
16. Ciężkowski W. Studium hydrogeochemii wód leczniczych Sudetów polskich. Prace Naukowe Instytutu Geotechniki Politechniki Wrocławskiej. 1990:1-60.
17. Zuber A, Weise SM, Osenbrück K, Grabczak J, Ciężkowski W. Age and recharge area of thermal waters in Łądek Spa (Sudeten, Poland) deduced from environmental isotope and noble gas data. Journal of Hydrogeology. 1995;167.
18. Dowgiałło J. Mineral and thermal waters of the Sudetes against the geological background, Proceedings of Conference of Cieplice Spa (Poland), Publ. By Geological Institute. 1978:21-27.
19. Porowski A, Dowgiałło J. Application of selected geothermometers to exploration of low-enthalpy thermal water: the Sudetic Geothermal Region in Poland. Environ. Geol. 2009; 58:1629-1638.
20. Ciężkowski W, Doktor S, Graniczny M i wsp. Próba określenia obszarów zasilania wód leczniczych pochodzenia infiltracyjnego w Polsce na podstawie badań izotopowych. Zał. 20. Złoże wód leczniczych Łądko-Zdroju. Zakład Badawczo-Usługowy „Zdroje”. Wrocław 1996.
21. Liber A, Liber E. Modelowanie wydajności ujęć termalnych wód leczniczych eksploatowanych samoczynnie w Łądku Zdroju przy zastosowaniu sieci neuronowych. Modelowanie i symulacja komputerowa w technice. II Sympozjum, Łódź. 2003:111-114.
22. Liber A, Liber E. Analiza falkowa wydajności ujęć wód leczniczych w Łądku Zdroju. W: Współczesne problemy hydrogeologii. 2003;11:377-380.
23. Liber A, Liber E. Zmiany wydajności ujęć wód leczniczych w Łądku Zdroju i Szczawnie Zdroju w świetle nowych metod badań. W: Współczesne problemy hydrogeologii. 2005; 12:453-460.
24. Liber E. Charakterystyka opróżniania zbiornika wód szczelinowych głębokiego krążenia na przykładzie złoża wód termalnych Łądko-Zdroju. Biuletyn PIG. 2009;436:317-322.
25. Liber-Makowska E. Dynamiczne oddziaływanie pomiędzy ujęciami wód termalnych Łądko-Zdroju. Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój. 2011;1-2 (247-248):71-80.

Wkład autorów:

Według kolejności

Konflikt interesów:

Autorzy nie zgłaszają konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 15.10.2018

Zaakceptowano: 14.11.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Elżbieta Liber-Makowska

Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii
e-mail: elzbieta.liber-makowska@pwr.edu.pl

Stan rozpoznania wód podziemnych mineralnych i zwykłych oraz zasoby eksploatacyjne ujęć w nawiązaniu do zasobów dyspozycyjnych obszaru bilansowego Milika i Andrzejówki

Status of Recognition of Groundwaters (Mineral and Fresh) and Exploitation Resources of Intakes in Relation to Disposable Resources of the Balance Rea Milik and Andrzejówka

Bogusław Porwisz, Waław Szarek, Mariusz Hajduga, Paulina Pyrdoł, Tomasz Chmielowski

Spółdzielnia Pracy „Muszynianka”, Krynica-Zdrój, Polska

STRESZCZENIE

W miejscowościach Milik i Andrzejówka (gm. Muszyna) eksploatowane są wody mineralne i zwykłe. Wody podziemne występują w obrębie piaskowców z Piwnicznej płaszczowiny magurskiej. W wyniku rozpoznania warunków hydrogeologicznych tego rejonu wyznaczone zostały obszary zasilania oraz obszary, w których tworzą się zasoby dyspozycyjne wód leczniczych oraz zwykłych, które wynoszą 920 m³/d dla wód zwykłych i 760 m³/d dla wód leczniczych [1-5].

Słowa kluczowe: wody zwykłe, mineralne, lecznicze, zasoby eksploatacyjne, odnawialne, dyspozycyjne, szczawy i wody kwasowęglowe

SUMMARY

The intakes of mineral and fresh water are exploited in Milik and Andrzejówka (Muszyna Municipality). Ground waters are present here in the area of the Piwniczna sandstone of the Magura Nappe. As a result of the examination of the hydrogeological conditions of that region, the areas of recharge and the areas of disposable resources of healing and fresh waters have been designated and they amount to 920 m³/d for fresh waters and 760 m³/d for healing waters [1-5].

Key words: fresh, mineral, therapeutic waters, exploitation, renewable, disposable resources, CO₂-rich waters

Acta Balneol, TOM LX, Nr 4(154);2018:313-318

WSTĘP

Miejscowości Milik i Andrzejówka, a także dopływy Popradu o tych samych nazwach, położone są pomiędzy uzdrowiskami Żegiestów na zachodzie a Muszyną na wschodzie.

Jest to również zachodnia część obszaru i terenu górniczego „Muszynianka III” (ryc. 1). Na omawianym terenie występują szczawy i wody kwasowęglowe, w których dominującymi anionami są wodorowęglany (HCO₃⁻), a towarzyszą im kationy wapniowe, magnezowe i sodowe (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺) [2].

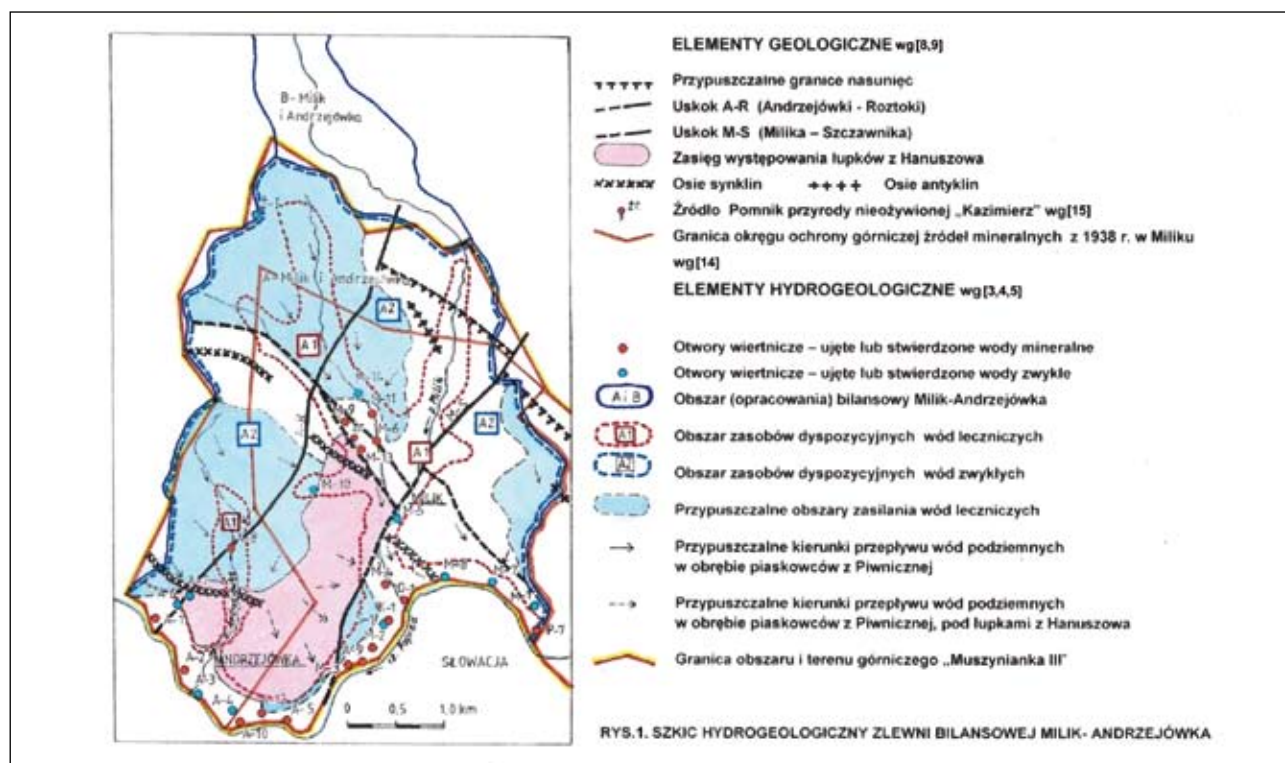
ZAKRES I METODYKA PRAC BADAWCZYCH

W niniejszym artykule opisano wyniki wierceń, badań hydrogeologicznych, analiz fizykochemicznych, składu izotopowego oraz stężenia trytu dla wód rejonu Milika i Andrzejówki z lat 1999-2018 [3, 4, 6, 7]. Uwzględniono również informacje

dotyczące zasobów dyspozycyjnych tego obszaru bilansowego [1]. Ponadto dla omawianego terenu, który stanowi część obszaru górniczego „Muszynianka III”, w 2016 r., opracowana została mapa geologiczna w skali 1:10 000 [8]. Zasygnalizowane prace zostały sfinansowane przez Spółdzielnię Pracy „Muszynianka”, właściciela koncesji na wydobywanie wód leczniczych w rejonie Milika i Andrzejówki od 2006 roku. Z materiałów publikowanych należy również wymienić: Mapę geologiczną Polski, Arkusz Muszyna [9], Mapę geologiczną SE części Beskidu Sądeckiego [10], Mapę hydrogeologiczną, Arkusz Muszyna [11] oraz dokumentację zasobów dyspozycyjnych wód podziemnych doliny Popradu [12].

BUDOWA GEOLOGICZNA

Opisywany rejon położony jest w obrębie facjalnej strefy krynickiej, zbudowanej z fliszowych osadów kredy i paleogenu



[9, 13]. Wyróżniano tu łupki pstre, warstwy z Zarzecza, piaskowce krynickie, piaskowce z Piwnicznej, łupki z Hanuszowa i piaskowce popradzkie [9, 10, 13]. Utwory czwartorzędowe są reprezentowane przez osady tarasów erozyjno-akumulacyjnych, deluwia, pokrywy zwietrzelinowe, a także koluwia.

HISTORIA ROZPOZNANIA WÓD MINERALNYCH MILIKA I ANDRZEJÓWKI

Na podstawie ustawy o uzdrowiskach z 1922 r. dla źródeł mineralnych w Miliku ustalono okręg ochrony górniczej (Monitor Polski z 23.02.1938 r.), którego zasięg zaznaczono

na rycinie 1 [14]. Pierwsze dane dokumentacyjne o milickich źródłach mineralnych pochodzą z 1973 r. i dotyczą źródła Na Głębokiem. Ma ono wydajność ok. 1 l/min, a skład można opisać jako 0,11% szczawa $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg,Fe}$. Źródło to znajduje się na granicy wschodniej piaskowców z Piwnicznej z warstwami z Zarzecza i jest sporadycznie wykorzystywane przez turystów i okolicznych mieszkańców. Od 1998 roku jest ono również pomnikiem przyrody nieożywionej o nazwie Kazimierz [15].

Wody kwasowęglowe i szczawy milickie do 2011 roku uznawane były za lecznicze kopaliny pospolite, natomiast

Tabela 1. Wybrane parametry charakteryzujące ujęcia wód podziemnych

Miejscowość liczba otworów	Głębokość otworów [m] ujęte piętro wodonosne	Miażdżość warstwy wodonosnej [m]	Zwierciadło wody		Zasoby eksploatacyjne	
			nawiercone [m p.p.t.]	ustalone [m p.p.t.]	wydajność Q _e [m³/h]	depresja S _e [m]
Wody lecznicze						
Milik 8	60 - 200 Paleogen	27,5 - 130,5	33,0 - 125,0	3,5-39,2	0,42-3,90	1,58-56,96
Andrzejówka 6	106,5 - 200 Paleogen	53,5 - 92,0	53,0 - 115,0	+0,6 - 32,0	0,03-5,00	35,7-51,30
Wody zwykłe						
Milik 4	83 - 200 Paleogen	20,0 - 122,0	40,0 -180,0	0,0 – 18,0	1,20-3,50	9,50-48,35
Andrzejówka 1	96 Paleogen	46,00	50,0	2,5	3,80	46,10
Milik 1	10 Czwartorzęd	7,60	2,40	2,40	7,20	2,85

zgodnie z kryteriami obowiązującymi obecnie, kwalifikuje się je jako kopaliny lecznicze.

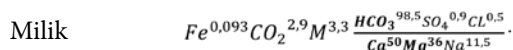
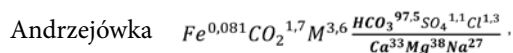
Pierwsze otwory w Miliku wykonano w 1999 r. (otwór K-1 o głębokości 60 m) i w Andrzejówce w 2000 roku (otwór A-1 o głębokości 150 m). Obecnie w Miliku istnieje osiem, a w Andrzejówce sześć ujęć wód mineralnych kwasowęglowych i szczaw. Dwa otwory zostały zlikwidowane [2, 16].

CHARAKTERYSTYKA HYDROGEOLOGICZNA I HYDROCHEMICZNA WÓD MINERALNYCH

Strukturę hydrogeologiczną Milika-Andrzejówki stanowi zbiornik typu szczelinowego, półotwarty, w którym w obrębie piaskowców piwniczańskich współwystępują wody zwykłe i lecznicze [17]. Obszar badań jest częścią centralnej strefy geochemicznej Karpat zewnętrznych, w dorzeczu Popradu kontynuującej się dalej ku SE na teren Słowacji [18-20]. Na rycinie 2 przedstawiono zgeneralizowany model hydrogeologiczny współwystępowania i krążenia wód podziemnych zwykłych i leczniczych. Niezależny od wody dopływ CO_2 w rejon doliny Popradu poprzez obszar Słowacji, jest możliwy dzięki głębokim strefom uskokowym omawianego rejonu [19].

Charakterystykę fizykochemiczną wody leczniczej rejonu Milika i Andrzejówki, przedstawiono według formuły Kurlowa, podając średnie wartości z ostatnich analiz [2].

Przed ułamkiem podano składniki swoiste oraz mineralizację w g/dm³, w liczniku aniony, a w mianowniku kationy w % miliwali:



Pogrubioną czcionką zaznaczono jony decydujące o typie wody leczniczej. W ujęciach Milika dominują aniony wodorowęglanowe oraz kationy wapniowe i magnezowe, natomiast w ujęciach Andrzejówki dodatkowo kationy sodowe. Na rycinie 3 przedstawiono wykresy parametrów hydrogeochemicznych, obejmujące 6 lat kontrolowanej eksploatacji wody z przykładowego otworu M-2 znajdującego się w omawianym rejonie [2].

Widoczna jest na nich zmienność sezonowa zawartości anionów wodorowęglanowych (średnio 3069-3239 mg/l), kationów wapniowych (średnio 367-399 mg/l) i magnezowych (średnio 278-304 mg/l) oraz stężeń dwutlenku węgla (średnio 3,2 - 3,4 g/l).

OBSZARY ZASILANIA UJĘĆ WÓD PODZIEMNYCH

W badanej zlewni obejmującej Milik i Andrzejówkę obszary zasilania znajdują się w północnej, wyniesionej części

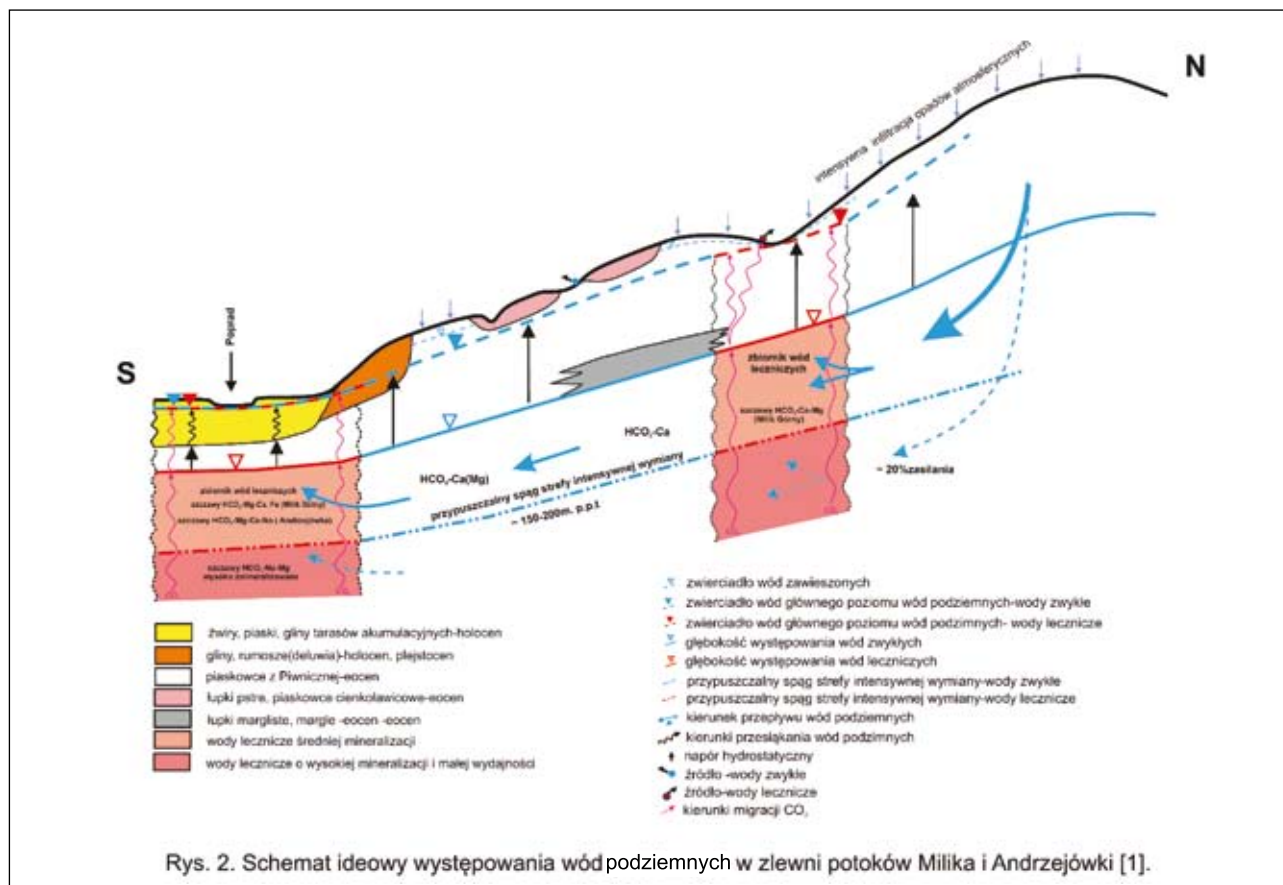
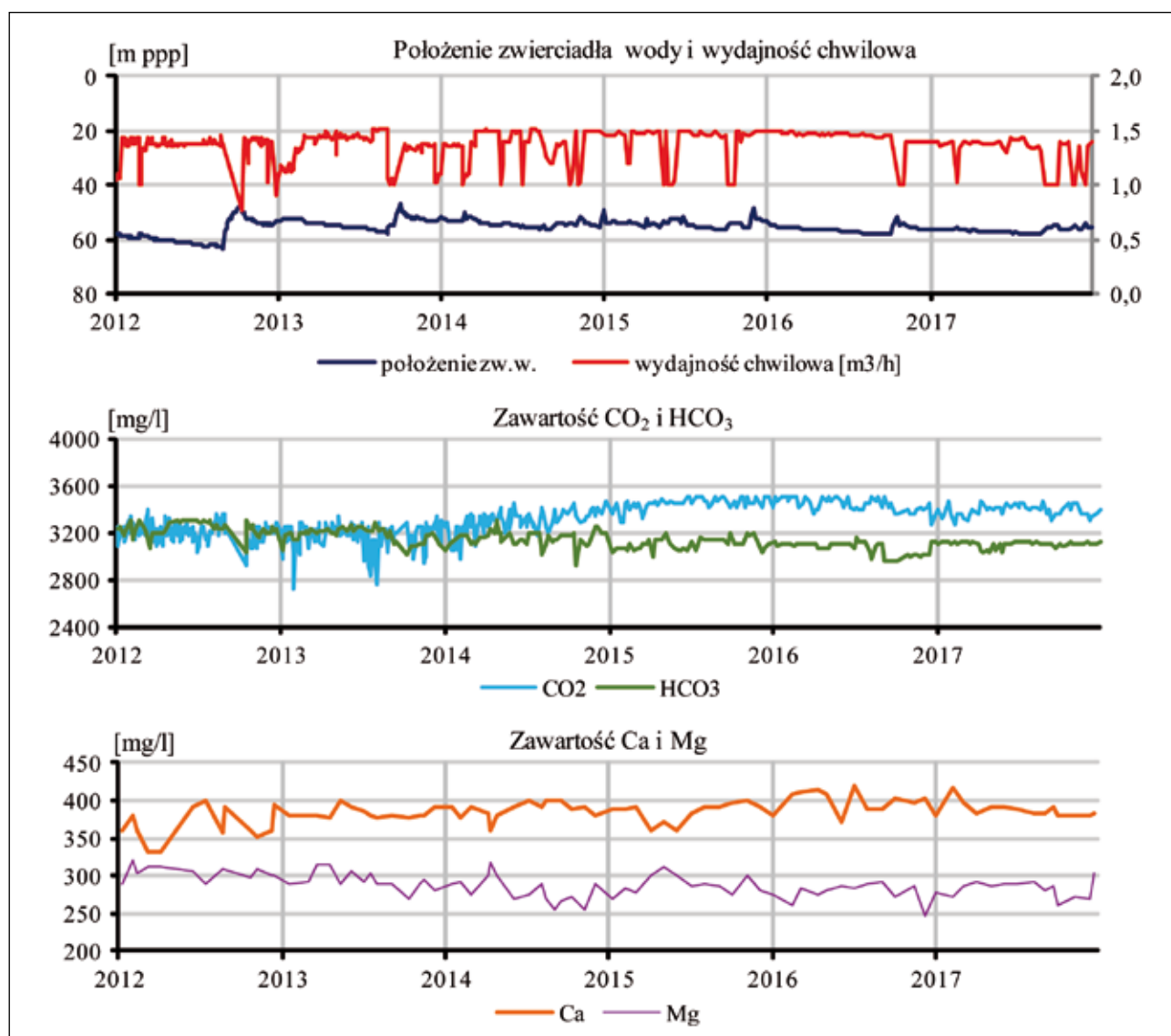


Tabela 2. Wybrane elementy dotyczące zasobów dyspozycyjnych wód podziemnych w dorzeczu Popradu

Rok Autor	Nazwa obszaru bilansowego	Moduł odpływu podziemnego moduł dyspozycyjnych zasobów wód leczniczych [l/(s×km ²)]	Metodyka oceny zasobów
1997 Jasiak i in. [27]	Poprad po Muszyń-Milik	$\frac{5,51-5,68}{1,55}$	metoda Wundta
1999 Ciężkowski i in. [22]	Krynica -12 (dopływ Muszynki)	$\frac{0,5 \text{ do } 11,6 \text{ (śr. } 6,9)}{0,89}$	badania modelowe
2002 Porwisz i in. [6]	zlewnia Milika i Andrzejówki - 9	$\frac{3,58}{1,36^*}$	odpływ podziemny średni wieloletni; *dla wód leczniczych i potencjalnie leczniczych
2009 Kania i in. [24]	rejon Muszyny	$\frac{-}{1,05}$	badania modelowe
2014 Koślacz i in. [12]	zlewnia Milika-8	$\frac{4,43^{**}}{1,05^{**}}$	**przyjęte przez analogię do terenów sąsiednich.
2014 Chowaniec i in. [1]	Obszar zasobowy wód leczniczych A1	$\frac{5,68}{1,46}$	badania modelowe

**Rycina 3.** Wykresy parametrów eksploatacyjnych i hydrogeochemicznych wody z ujęcia M-2 w latach 2012-2017

zlewni zbudowanej z piaskowców z Piwnicznej (ryc. 1). Wysokości położenia tych obszarów wyznaczone zostały z wykorzystaniem wyników badań izotopowych wody w ramach dokumentacji hydrogeologicznej zasobów rejonu Muszyny-Milika wykonanej w 2000 r. [4] oraz zostały zaktualizowane w 2014 r. w ramach dokumentacji zasobów dyspozycyjnych wód podziemnych Milika-Andrzejówki [1]. Główny obszar zasilania położony w północnej części obszaru bilansowego posiada powierzchnię około 3 km² [4, 21].

SKŁAD IZOTOPOWY WODY

Badania $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ i trytu wykonano w latach 1999-2018 w celu określenia wieku znacznikowego wody i orientacyjnej wysokości obszarów zasilania. Interpretacji wyników tych badań dokonał m.in. Zuber (lata 2000-2007) oraz Duliński (lata późniejsze), a znaleźć je można w dokumentacjach hydrogeologicznych [3, 4-7, 21].

Według Zuber wody z otworów M-3, M-4, M-6 i M-9 zlokalizowanych w Miliku stanowią grupę o najlżejszych składach izotopowych, które mogą być interpretowane, jako rezultat efektu klimatycznego (tzn. zasilane opadami w okresie klimatu zimniejszego niż klimat obecny). Z drugiej jednak strony należy pamiętać, że efekt wysokościowy w Karpatach obciążony jest dużą niepewnością [3, 4].

DYSKUSJA O ODNAWIALNOŚCI ZASOBÓW WÓD PODZIEMNYCH W DORZECZU POPRADU

W poradniku metodycznym dotyczącym oceny zasobów dyspozycyjnych wód leczniczych dla obszarów górskich zaleca się ocenę wskaźnikową zasobów wód podziemnych [17]. Taka ocena była wielokrotnie stosowana w latach 1974-2014 [4-6]. Równocześnie od 1997 roku podejmowano próby wykorzystania metody matematycznego modelowania procesów filtracji w kilku rejonach dorzecza Popradu, co zaznaczono w tabeli 2. Dotyczyło to dokumentacji regionalnych m.in. zlewni Kryniczanki [22], górnej Muszynki [23], a także rejonu Muszyny-Leluchowa [24, 25]. Pominięto w tabeli wyniki dwóch prac z przed 1997 r. Jedną jest praca z 1974 r., w której dokumentując wody podziemne dorzecza Popradu przyjęto jednostkowe zasoby dynamiczne (obecnie nazywane odnawialnymi) w wysokości średnio 3,4 l/s·km² [16]. Druga praca pochodzi z 1983 r., kiedy to zróżnicowano przestrzennie moduł tych zasobów, od 2,5 l/s·km² w rejonie Tylicza do 5,0 l/s·km² w rejonie Piwnicznej [26].

W 1997 r. ustalono zasoby dyspozycyjne wód leczniczych i o właściwościach leczniczych dla obszaru gmin uzdrowiskowych Krynica, Muszyna i Piwniczna [27]. Jednym z obszarów bilansowych była omawiana zlewnia Milika z wydzielonym obszarem zasobowym wód leczniczych i wód o właściwościach leczniczych o powierzchni 3,5 km² i zasobach 101,4 m³/d.

W 2014 r. opracowana została kolejna dokumentacja hydrogeologiczna zasobów dyspozycyjnych obejmująca całą zlewnię Popradu [12]. Jednak w dokumentacji tej obszar

Tabela 3. Bilans zasobów wód leczniczych i wód zwykłych w zlewni Milik-Andrzejówka

Zasoby eksploatacyjne ujęć wody leczniczej w obszarze A1 615,84 m ³ /d
Zasoby eksploatacyjne ujęć wody zwykłej w obszarze A2 576,0 m ³ /d
Zasoby dyspozycyjne wody leczniczej w obszarze A1 760,0 m ³ /d
Zasoby dyspozycyjne wody zwykłej w obszarze A2 920,0 m ³ /d

Milika-Andrzejówki nie był objęty modelowaniem matematycznym. Z uwagi na przyjęcie błędnych założeń wyniki oszacowania tam zasobów uważamy za mało wiarygodne, a wynoszą one dla wód leczniczych 363,2 m³/d, zaś zasoby dyspozycyjne wód zwykłych 6714,6 m³/d [12].

Jak już wcześniej wspomniano dla obszaru bilansowego Milika-Andrzejówki aktualna jest dokumentacja z oceną zasobów odnawialnych i dyspozycyjnych z 2014 r., oparta na badaniach modelowych [1]. Umowną granicę zasobową pomiędzy wodami zwykłymi i leczniczymi omawianej zlewni przedstawiono schematycznie na szkicu hydrogeologicznym (ryc. 1). W dokumentacji tej oprócz modułów odpływu podziemnego i modułu zasobów dyspozycyjnych dla wód leczniczych wyznaczono je również dla wód zwykłych, a wynoszą one odpowiednio 4,72 i 0,94 l/(s·km²).

W tabel 3 zestawiono wielkości zasobów eksploatacyjnych ujęć zlokalizowanych w zlewni Milik i Andrzejówka z zasobami dyspozycyjnymi tego rejonu.

Wyniki badań z lat 1997-2014, wskazują na zróżnicowanie poglądów różnych autorów na odnawialność zasobów w dorzeczu Popradu.

WNIOSEK

Z porównania zasobów dyspozycyjnych obszaru bilansowego Milik-Andrzejówka z zasobami eksploatacyjnymi ujęć (tab. 3). wynika, że w tym rejonie pozostaje niewielka rezerwa zasobów dyspozycyjnych wód leczniczych (141,28 m³/d) i zwykłych (344,0 m³/d).

Piśmiennictwo

1. Chowaniec J, Freiwald P, Gągalski T, Gorczyca G, Michalski A, Operacz T, Patorski R, Szklarczyk T, Buszta K. Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby dyspozycyjne wód podziemnych (leczniczych i zwykłych) w obrębie potoków Milik i Andrzejówka. Miejscowości Milik, Andrzejówka. PIŁG Kraków, 2014 (niepublikowane).
2. Materiały archiwalne Zakładu Górniczego „Muszynianka”. Spółdzielnia Pracy „Muszynianka”. Krynica-Zdrój.
3. Porwiesz B, Radwan J, Duliński W, Zuber A, Szarek W. Projekt prac geologicznych dla ustalenia zasobów dyspozycyjnych wód podziemnych (zwykłych i leczniczych) w obrębie zlewni potoków Milik i Andrzejówka. Z.U.H. s.c., Kraków, 2007 (niepublikowane).
4. Radwan J, Porwiesz B, Zuber A, Duliński W, Szarek W. Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów eksploatacyjnych wód leczniczych i o właściwościach leczniczych z utworów trzeciorzędowych ujęć eksploatowanych przez ZEWM „Muszynianka” wraz z obszarami zasilania i oceną zasobów wód podziemnych rejonu Muszyny-Milika. Zespół Usług Hydrogeologicznych s.c., Kraków, 2000 (niepublikowane).

5. Radwan J, Porwisz B. Projekt zagospodarowania wód leczniczych Milika i Andrzejówki w granicach projektowanego obszaru górniczego „Muszynianka” – Z.U.H. s.c., Kraków, 2006 (niepublikowane).
6. Porwisz B, Chowaniec J i wsp. Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów dyspozycyjnych wód leczniczych i towarzyszących im lub występujących odrębnie wód potencjalnie leczniczych na obszarze Karpat i zapadliska przedkarpackiego. Zadanie A1 – Szczawy i wody kwasowęglowe w wydzielonych rejonach Karpat. Przedsiębiorstwo Geologiczne S.A., Kraków, 2002 (niepublikowane).
7. Porwisz B, Chmielowski T, Hajduga M, Pyrdoł P. Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne wody leczniczej z utworów paleogeńskich otworów A-9, A-12 wraz z aktualizacją zasobów eksploatacyjnych ujęć A-1, A-5, M-3 w Andrzejówce oraz M-2 w Miliku. S.P. „Muszynianka”, Krynica-Zdrój, 2018 (niepublikowane).
8. Oszczypko N, Oszczypko-Clowes M. Mapa geologiczna obszaru górniczego „Muszynianka III” w skali 1:10 000. Spółdzielnia Pracy „Muszynianka” Krynica-Zdrój, 2016 (niepublikowane).
9. Chrzastowski J, Nieścieruk P, Wójcik A. Szczegółowa mapa geologiczna Polski w skali 1:50000. Arkusz Muszyna. PIG, Warszawa, 1991.
10. Oszczypko N, Oszczypko-Clowes M. Mapa geologiczna SE części Beskidu Sądeckiego w skali 1:25 000. PBG „Geoprofil” Sp. z o.o., Kraków, 2010.
11. Porwisz B, Mądry J, Operacz T. Mapa hydrogeologiczna Polski w skali 1:50 000, arkusz 1052 Muszyna. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 1997.
12. Koślacz R, Krawczyk J i wsp. Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby dyspozycyjne wód podziemnych w obszarach bilansowych współwystępujących wód leczniczych i zwykłych wód podziemnych w wydzielonym rejonie Karpat – zlewnia Popradu. IMS Sp. z o.o. Wrocław, PG SA Kraków, 2014 (niepublikowane).
13. Chrzastowski J, Nieścieruk P, Wójcik A. Objasnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski w skali 1:50000. Arkusz Muszyna. PIG, Warszawa, 1993.
14. Kornacka J. Materiały rękopiśmienne dotyczące stref ochrony górniczej dla źródeł wody mineralnej, na podstawie danych WUG Katowice. Archiwum Spółdzielni Pracy „Muszynianka”. Krynica-Zdrój, 1954 (niepublikowane).
15. Rajchel L, Rajchel J. Karpackie źródła wód mineralnych i swoistych –pomnikami przyrody nieożywionej. Przegl. Geol. 1999; 47(10).
16. Kurdziel J, Kowalski J. Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów wód podziemnych w dorzeczu Popradu. Przedsiębiorstwo Hydrogeologiczne. Kraków, 1974 (niepublikowane).
17. Paczyński B. (red.) Ocena zasobów dyspozycyjnych wód leczniczych i potencjalnie leczniczych. Poradnik metodyczny. PIG, Warszawa, 2002.
18. Chrzastowski J, Węclawik S. Występowanie i wykorzystanie wód mineralnych Karpat oraz ich przedpola. Gospodarka Surowcami Mineralnymi. 1986;2(3-4):457-467.
19. Rajchel L. Szczawy i wody kwasowęglowe Karpat Polskich. Wydawnictwa AGH. Kraków, 2012.
20. Węclawik S. Kompleksowa metoda badań ochrony surowców balneologicznych przed oddziaływaniem przemysłu. Wydawnictwo CPPGŚiE, Kraków, 1991.
21. Porwisz B, Radwan J, Mroczko-Porwisz A, Operacz A, Hajduga M. Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne wody leczniczej z utworów paleogeńskich otworu A-8 w Andrzejówce oraz otworów M-11 i M-13 w Miliku wraz z aktualizacją zasobów eksploatacyjnych ujęć M-6 i M-9 w Miliku. Z.U.H. s.c., Kraków, 2015 (niepublikowane).
22. Ciężkowski W, Józefko I, Schmalz, Witczak S. Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne wód leczniczych i dwutlenku węgla (jako kopaliny towarzyszącej) oraz ustalająca zasoby dyspozycyjne wód podziemnych (zwykłych oraz leczniczych i o właściwościach leczniczych) w zlewni Krynicańskiej. Politechnika Wrocławska, Wrocław, 1999 (niepublikowane).
23. Staśko S, Buczyński S, Ciężkowski W, Oszczypko N, Modelska M, Olichwer T, Tarka R, Wcisło M. Dokumentacja hydrogeologiczna w celu ustalenia zasobów zwykłych wód podziemnych dla górnej zlewni Muszynki. Uniwersytet Wrocławski, Wrocław, 2007 (niepublikowane).
24. Kania J, Józefko I, Witczak S. Metodyka oceny zasobów dyspozycyjnych wód leczniczych rejonu Muszyny na podstawie modelowania w systemie ArcGIS i GMS. Biuletyn PIG. 2009 ; 436:205-214.
25. Witczak S i wsp. Regionalny wielowarstwowy model pola hydrodynamicznego w utworach fliszu karpackiego na przykładzie zlewni Krynicańskiej (płaszczowina magurska). Biuletyn PIG. 2002;404.
26. Kurdziel J i wsp. Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów wód podziemnych rozpoznanych w kat. C w rejonie dorzecza górnego Dunajca. Przedsiębiorstwo Geologiczne. Kraków, 1983 (niepublikowane).
27. Jasiak T, Marszałek H, Poprawski L, Wąsik M. Zasoby wód zwykłych i mineralnych na obszarze gmin uzdrowiskowych Krynica, Muszyna, Piwniczna. Materiały Szkolenia Służby Geologicznej Resortu Zdrowia w Krynicy. Warszawa-Krynica, 1997.

Wkład autorów:
Według kolejności

Konflikt interesów:
Autorzy nie zgłaszają konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 25.10.2018
Zaakceptowano: 15.11.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Bogusław Porwisz
Zakład Górniczy „Muszynianka”
ul. Lipowa 5, 33-380 Muszyna

Potencjał balneologiczny województwa małopolskiego

Balneological Potential of the Małopolska Voivodeship

Lucyna Rajchel

AGH, Akademia-Górnico-Hutnicza im. St. Staszica, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Geologii Górniczej i Żłóżowej, Kraków, Polska

STRESZCZENIE

Potencjał balneologiczny województwa Małopolskiego to udokumentowane wody mineralne i lecznicze typu: szczawowe, wody kwasowęglowe, wody chlorkowe, wody siarczanowe, siarczkowe, jodkowe, krzemowe, żelaziste i termalne. Są one w różnym stopniu wykorzystywane w balneoterapii w 10 uzdrowiskach: Rabka, Szczawnica, Piwniczna, Żegiestów, Muszyna, Krynica, Wysowa, Wapienne, Swoszowice i Kopalnia Soli „Wieliczka”. Potencjał stanowią również torfy lecznicze (borowiny), mikroklimat panujący w Kopalni Soli Wieliczka i Bochnia, dwie tężnie usytuowane w Rabce i Wieliczce, liczne pijalnie i punkty czerpalne wód mineralnych i leczniczych, rozlewnie naturalnych wód mineralnych, wód leczniczych i wód źródłanych, oraz produkty lecznicze i kosmetyczne wytwarzane na bazie surowców balneologicznych.

Słowa kluczowe: województwo Małopolskie, wody mineralne i lecznicze, uzdrowiska małopolskie, rozlewnictwo wód podziemnych

SUMMARY

Balneological potential of the Małopolska Voivodeship includes proved resources of mineral and medical waters: carbonated waters, waters containing carbon dioxide, chloride waters, sulphate waters, sulphurous waters, waters containing iodide, waters containing silica, ferruginous waters and thermal waters. They are used for various balneotherapeutic purposes in 10 health resorts: Rabka, Szczawnica, Piwniczna, Żegiestów, Muszyna, Krynica, Wysowa, Wapienne and Swoszowice and the Salt Mine „Wieliczka” in Wieliczka. Beside the waters, the balneological potential is enriched by the following natural resources and phenomena, special utilities and products: therapeutic peat, microclimate in the salt mines in Wieliczka and Bochnia, two salt graduation towers located in Rabka and Wieliczka, many pump-rooms and outdoor water intakes providing mineral and medical waters, bottling plants of natural mineral and medical waters as well as of spring waters, and the medical and cosmetic goods manufactured on the basis of the balneological mineral raw materials.

Key words: Małopolska Voivodeship, mineral and medical waters, health resorts of Małopolska, bottling of underground waters.

Acta Balneol, TOM LX, Nr 4(154);2018:319-323

Województwo małopolskie położone jest w południowej Polsce na obszarze Karpat wewnętrznych (Tatry, niecka podhalańska i pieniński pas skałkowy), Karpat zewnętrznych tzw. fliszowych, oraz zapadliska przedkarpackiego. Obszar ten zajmuje najpiękniejszą i wyjątkowo urokliwą część Karpat i zapadliska przedkarpackiego, jak również Polski.

Małopolska wyróżnia się na tle innych regionów wyjątkowym bogactwem surowców balneologicznych. Są to wody mineralne i lecznicze typu szczawowe, wody kwasowęglowe, wody chlorkowe (słone, słone i solanki), wody siarczanowe, wody siarczkowe, wody żelaziste, wody krzemowe, wody jodkowe i wody termalne. Do surowców należą również gazy lecznicze, dwutlenek węgla i siarkowodor (współwystępujące z wodami mineralnymi i leczniczymi), oraz peloidy, czyli błota lecznicze (borowiny), jak również

mikroklimat panujący w nieczynnych wyrobiskach Kopalni Soli Wieliczka i Bochnia.

Obecność udokumentowanych wód mineralnych i leczniczych w Małopolsce była podstawą powstania aż 10 uzdrowisk statutowych w: Rabce, Szczawnicy, Piwnicznej, Żegiestowie, Muszynie, Krynicy, Wysowej, Wapiennym, Swoszowicach i Kopalni Soli „Wieliczka”. Cenne i unikatowe wody mineralne, lecznicze i termalne Małopolski są wykorzystywane w balneoterapii, profilaktyce i rekreacji do kąpieli leczniczych, krenoterapii i inhalacji, oraz w przemyśle rozlewniczym jak również medyczno-kosmetycznym.

Na obszarze Małopolski wiele źródeł udostępnia wody mineralne i lecznicze, stanowią one punkty czerpalne lub są „mini pijalniami”, cennymi szczególnie dla mieszkańców, jak również turystów i kuracjuszy.

Małopolska to rejon, który posiada bardzo długie tradycje balneologiczne, sięgające co najmniej XIV wieku, i rejon

o ogromnym do wykorzystania potencjale balneoterapeutycznym z rejonem Krakowa włącznie [1].

WODY MINERALNE, LECZNICZE I TERMALNE MAŁOPOLSKI

Szczawy i wody kwasowęglowe to największe bogactwo naturalne Karpat. Są to wody wysoko cenione, a nawet unikatowe. Udostępnione są przez około 60 źródeł i 130 odwiertów. Mineralizacja szczaw waha się od około 0,5 do 29 g/dm³, przy zawartości CO₂ od 0,25 do 3,5 g/dm³. Na obszarze Małopolski szczawy i wody kwasowęglowe występują lokalnie w czterech rejonach: Szczawy, Krościenka-Szczawnicy, Doliny Popradu (udokumentowane w miejscowościach: Głębokie, Piwniczna, Łomnica, Wierchomla, Zubrzyk, Żegiestów, Andrzejówka, Milik, Muszyna, Złockie, Szczawnik, Jastrzębik, Powroźnik, Leluchów, Wojkowa, Krynica, Tylicz i Mochnaczką) i Wysowej [1].

Wody chlorkowe słone i solanki występują we wszystkich jednostkach tektonicznych Karpat zewnętrznych, oraz w ich podłożu. Ich obecność stwierdzono licznymi wierceniami wykonywanymi w celu poszukiwania ropy naftowej i gazu ziemnego. Na omawianym obszarze wody chlorkowe o mineralizacji od około 11 do 250 g/dm³ udokumentowano w: Rabce, Porębie Wielkiej, Skomielnej Białej, a solanki w Łapczycy, Gierczycach, Siedlcu i w Wieliczce [2].

Wody siarczanowe to lecznicze wody mineralne o mineralizacji od 2,5 do około 6 g/dm³, występujące na obszarze zapadliska przedkarpackiego w Krzeszowicach, Swoszowicach i Krakowie-Matecznymi. Termalne wody siarczanowe o mineralizacji od około 1,2 do 3,2 g/dm³ udokumentowano na obszarze niecki podhalańskiej odwiertami: Bańska IG-1, Biały Dunajec PAN-1, Poronin PAN-1, Chochółów PIG-1, Bukowina Tatrzańska PIG/PNiG-1, Bańska PGP-1, Biały Dunajec PGP-2 [3].

Wody siarczkowe na analizowanym obszarze to głównie wody słodkie i akrotopęgi, sporadycznie wody mineralne. Zawartość H₂S waha się od 1 do 160 mg/dm³, głównie do kilkuset mg/dm³. Na obszarze Karpat funkcjonuje jedyne uzdrowisko Wapienne wykorzystujące wody siarczkowe w balneoterapii. Wody siarczkowe nie wykorzystywane udostępniają źródła karpackie w miejscowościach: Czerwienne, Poronin, Szaflary, Łapsze Wyżne, Łapsze Niżne, Kacwin k. Niedzicy, Niedzica, Lipnica Wielka, Lipnica Mała, Zubrzyca, Nowy Targ, Kobielnik, Waksmund, Szczawa, Zasadne, Krośnica Wyżna, Krośnica, Zagorzyn, Łącko, Krościenko, Szczawnica, Obidza, Jaworki, Biczycze, Przysietnica, Nowy Sącz, Rdzistów, Ryto, Barcice, Głębokie, Łomnica, Wierchomla, Łabowa, Polany, Florynka, Stara Wieś, Grybów, Biała Niżna, Uście Gorlickie, Siary, Małastów, Rozdziele, Żegocina, Filipowice, Stróża, Wola Stróska, Polichty, Siołkowa, Strzeszyn, Wrząsowice i Ochójno. Wody siarczkowe występują również na obszarze niecki podhalańskiej. Termalne wody siarczkowe udokumentowano odwiertami: Zakopane IG-1, Zakopane 2, Bańska IG-1, Siwa Woda IG-1, Biały Dunajec PAN-1, Poronin PAN-1, Furmanowi PIG-1, Chochółów PIG-1. Na obszarze doliny Popradu występują również szczawy siarczkowe, udostępniają je źródło Kinga III w Głębokiem, Tereska w Szczawie i Stanisław 2 w Łomnicy [4, 5].

Wody żelaziste Małopolski to głównie szczawy o zawartości żelaza od 10 do 85 mg/dm³. Ujęte są odwiertami lub wyprowadzają je źródła: w Szczawie (odwiert Dziedzilla); w Piwnicznej (odwiert Piwniczanka-7, Piwniczanka-8); w Łomnicy (źródła: Na Łące, Marianum, Golgota, oraz odwierty Ł-1, Ł-4 i Ł-5); w Wierchomli (źródło Zdrój, Wierchomlanka i Rudawka); w Żegiestowie (źródło Anna i odwiert Andrzej II); w Andrzejówce (odwiert A-5 i M-3); w Miliku (źródło Kazimierz i odwierty: K-1, M-2, M-4, M-6 i M-9); w Złockiem (źródła: Oddech Diabła, Bulgotka i Zatopione, oraz odwierty: Złockie 1, Złockie 6, Złockie 9 i SL-2); w Muszynie (odwierty: Anna, IN-2 i WK-1); w Jastrzębiku (źródła: Pod Gruszą i Pod Cerkwią, i odwierty: G-7, G-8 i G-10); w Powroźniku (źródło Trzech Króli); w Krynicy (źródła: Zdrój Główny, Słotwinka, Słoneczne 16a, Pod Szalone, Wiaderko i Geologów, oraz odwierty: P-13, Zuber II i K-9); w Tyliczu (źródła: Zdrój Główny i Wędrowców) i w Wysowej (odwiert Władysław, Aleksandra i Józef II) [1].

Wody krzemowe o zawartości kwasu metakrzemowego (H₂SiO₃) od 70 do około 100 mg/dm³ na omawianym obszarze udokumentowano w Krościenku (źródło Stefan i Michalina); w Muszynie (odwiert IN-3), w Krynicy (źródło Zdrój Główny, oraz odwierty: Tadeusz, nr. 3 i P-12). Wody krzemowe termalne występują również na obszarze niecki podhalańskiej; udostępniają je odwierty Bańska IG-1, Bańska PGP-1, Biały Dunajec PAN-1, Chochółów PIG-1 i Biały Dunajec PGP-2 [1, 3].

Wody jodkowe w Małopolsce zawierają od około 3 do 20 mg/dm³ jodków. Udokumentowano je w Rabce (odwierty: Krakus, Rafaela, Warzelnia, Bolesław, Helena, Rabka 18, Rabka 19, Rabka IG-1 i Rabka IG-2). Wodami jodkowymi są również wody typu szczawy w Szczawie (odwiert Szczawa I i Szczawa II, Dziedzilla, Hanna, Krystyna i ze źródła Tereska); w Krościenku (źródła Stefan i Michalina); w Szczawnicy (źródło Magdalena i odwierty Józefina i Józef); w Krynicy (Zuber II, Zuber IV, K-9); w Wysowej (odwierty Franciszek, Henryk, Aleksandra, Józef, Anna, Bronisław, W-15, W-16, W-19 i W-20). Solanki jodkowe udokumentowano również w Łapczycy (odwiert Ł-1, Ł-2 i Ł-3), Siedlcach (odwiert S-5) i Gierczycach (odwiert G-2), zawartość jodu wynosi około 120 mg/l. Jest to najwyższe stężenie tego pierwiastka w wodach podziemnych na terenie Polski [1, 6].

Wody fluorkowe termalne o zawartości fluorków od 2 do około 6 mg/dm³ występują na obszarze niecki podhalańskiej. Udostępniają je odwierty Bańska IG-1, Biały Dunajec PAN-1, Chochółów PIG-1, Bukowina Tatrzańska PIG/PNiG-1 [3].

Wody termalne występują również na obszarze Małopolski. Są to wody chlorkowe udostępnione odwiertem Rabka IG-2 (22°C) wykorzystywane na terenie uzdrowiska Rabka-Zdrój. Wody chlorkowe termalne udokumentowano również odwiertem Poręba Wielka IG-1 (42°C) i Skomielna Biała-1 (38°C). Na obszarze niecki podhalańskiej wody termalne o mineralizacji od 0,2 do 3,2 g/dm³ udostępniają odwierty [5]: Bańska IG-1 (82°C), Bańska PGP-1 (86°C), Bańska PGP-3 (86°C), Białka Tatrzańska GT-1 (77°C), Bukowina Tatrzańska PIG/PNiG (64°C), Furmanowa PIG-1 (60°C), Małe Ciche odwiert Zazadnia IG-1 (21°C), Poronin PAN-1

(63°C), Szymoszkowa GT-1 (27°C), Chochółów PIG-1 (82°C), Witów odwiert Siwa Woda IG-1 (20°C), Zakopane IG-1 (37°C), Zakopane 2 (26°C). Wody termalne wykorzystuje się w basenach kąpielowych w Podhalańskim Kompleksie Rekreacyjnym w Białce Tatrzańskiej, Bukowinie Tatrzańskiej, w Szaflarach, Zakopanem i Witowie. Wody termalne z obszaru niecki podhalańskiej nie posiadają świadectwa wód leczniczych, ale należą do wód potencjalnie leczniczych ze względu na obecność w ich składzie chemicznym składników swoistych, takich jak siarkowodor, fluor i krzem.

MAŁOPOLSKIE UZDROWISKA

Zróznicowany skład chemiczny wód podziemnych rozpoznanych na terenie Małopolski stwarza szerokie możliwości ich wykorzystania, w tym do celów leczniczych i profilaktyki zdrowotnej. Na terenie Małopolski znajduje się 10 uzdrowisk statutowych, które istnieją dzięki obecności udokumentowanych na ich obszarze wód mineralnych, uznanych za lecznicze. Uzdrowiska, które w balneoterapii wykorzystują lecznicze mineralne wody typu szczawy to: Szczawnica-Zdrój, Piwniczna-Zdrój, Żegiestów-Zdrój, Muszyna-Zdrój, Krynica-Zdrój i Wysowa-Zdrój. Wody chlorkowe i chlorkowe termalne wykorzystywane są w Rabce-Zdrój, solanki w uzdrowisku Kopalnia Soli Wieliczka, wody siarczkowe w Wapiennem, a wody siarczanowo-siarczkowe w Swoszowicach (ryc. 1.) W uzdrowiskach wody mineralne i lecznicze wykorzystuje się w balneoterapii do kąpieli leczniczych, krenoterapii, inhalacji i irygacji [7].

Na bazie wód leczniczych produkuje się również kosmetyki, produkty medyczne lub parafarmaceutyki w Wieliczce, Łapczycy, Szczawie, Rabce i Wysowej.

TĘŻNIE W MAŁOPOLSKIEM

Na obszarze Małopolski znajdują się również dwie tężnie w Rabce i Wieliczce. Pierwsza powstała w Rabce, usytuowana jest w Parku Uzdrowiskowym. Do tężni doprowadzona jest



Rycina 1. Uzdrowiska na terenie województwa małopolskiego

woda Cl-Na+I o mineralizacji 18,6 g/dm³ i zawartości jodków około 22 mg/dm³ z odwiertu Helena [8].

Wielicka tężnia solankowa położona jest w Parku Kingi, w sąsiedztwie Szybu Daniłowicza. Tężnia wykorzystuje leczniczą solankę Cl-Na z głębokości 250 m z wypływu W-VII-16 o mineralizacji około 70 g/dm³ [9].

ROZLEWNIE NATURALNYCH WÓD MINERALNYCH, WÓD LECZNICZYCH I WÓD ŹRÓDLANYCH NA OBSZARZE MAŁOPOLSKI

W Małopolsce wody podziemne rozlewane są w 17 miejscowościach (ryc. 2), w 21 rozlewniach. To również na obszarze Małopolski znajduje się największe w Polsce Zagłębie Rozlewnicze Wód Mineralnych położone w dolinie Popradu, gdzie rozlewane są naturalne wody mineralne, wody źródłane i wody lecznicze znane i doceniane nie tylko na obszarze całej Polski, ale również poza jej granicami [10, 11]. Dane dotyczące wód butelkowanych ze względu na ich powszechne wykorzystywanie zamieszczono w tabeli 1.

PODSUMOWANIE

Potencjałem balneologicznym województwa małopolskiego są różnorodne wody mineralne i lecznicze, gazy lecznicze, peloidy, mikroklimat w Kopalni Soli „Wieliczka” i Bochnia. Potencjał ten wykorzystywany jest w 10 uzdrowiskach w balneoterapii, w tężniach, basenach rekreacyjnych, w subterraneoterapii w nieczynnych podziemnych wyrobiskach solnych, w rozlewnictwie i wytwarzaniu produktów leczniczych i kosmetycznych na bazie wód leczniczych.



Rycina 2. Miejscowości, w których znajdują się rozlewnie naturalnych wód mineralnych, wód źródłanych i wód leczniczych na obszarze Małopolski

Tabela 1. Zestawienie aktualnie butelkowanych naturalnych wód mineralnych, wód źródłanych i wód leczniczych na obszarze Małopolski [10]

Status Miejscowość	Producent	Nazwa handlowa wody	Miejsce poboru wody źródło lub odwiert	Rodzaj wody
Uzdrowisko Krynica-Zdrój	Uzdrowisko Krynica-Żegiestów S.A.	Słotwinka	źr. Słotwinka	mineralna woda lecznicza
		Zuber	Zuber I, Zuber IV	
		Jan	źr. JanA, JanB i Jan C	woda lecznicza
		Krynica	Zdrój Główny, Jan 13a, 7 i 9	naturalna woda mineralna
	Inex sp. z o.o.	Skarb Życia – Muszyna	Skarb Życia Muszyna	
Tyliz	„Coca-Cola HBC” Polska Sp. z o.o.	Kropla Beskidu	grupa odwiertów Kropla Beskidów	naturalna woda mineralna
		Kropla Delice	Delice	
Mochnaczkowa Wyżna	„Parkur-Bis” Sp. z o.o.	Kropla Krynicy	M-2	woda źródłana
	„Galicjanka RP Sp. z o.o.	Galicjanka	P-1	
Powroźnik	„Mineral Complex” Sp. z o.o.	Muszyna Minerale	Powroźnik P-III Powroźnik P-IV Krynica P-14	naturalna woda mineralna
Milik	Sp. Pracy „Muszynianka”	Muszynianka ^{plus}	O-1, K-1, M-2, M-5, M-13, M-3, A-1	
Uzdrowisko Muszyna-Zdrój	Sp. Pracy „Muszynianka”	Muszynianka	P-1A, P-2, P-4, P-6, P-7, WK-1	
	Polskie Zdroje” Sp. z o.o.	Muszyńskie Zdroje	Milusia	
	RWM „Cechini” Muszyna	Cechini Muszyna	Józef	
Uzdrowisko Piwniczna-Zdrój	ZBNWM „Piwniczanka” Sp. praca	Piwniczanka	P-1, P-2, P-5, P-6, P-8, P-9, P-11, P-14	naturalna woda mineralna
Zubrzyk	„Masspol” Sp. z o.o.	Zdroje Piwniczna	Z-3, Z-3A	
		Źródła z okolic Muszyny	Z-2	
		Oshee natural	Z-2, Z-3	
		Saguaro Muszyńskie	Z-2, Z-3, Z-3A, Z-8	
		Oaza	Z-1	woda źródłana
Złockie	Rozlewnia wody mineralnej „Sopel	Muszyna Zdrój	Złockie 8	naturalna woda mineralna
		Sekret Muszyny	Szczawnik SL-3	
		Natural Minerale	Złockie 8	
		Sparkling water	Złockie SL-4	
		Muszyna Zdrój	Złockie SL-4	woda źródłana
Szczawa	Polskie Wody Lecznicze Sp. z o.o. Sp.k	Gorczańska Krynica	Gorczańska Krynica	woda źródłana
		Zakopiańska	Zakopiańska	naturalna woda mineralna
		Rabka Zdrój	EC-1 Szczawa	
		Szczawa I	Szczawa I	
		Szczawa II	Szczawa II	mineralna woda lecznicza
		Hanna	Hanna	
		Dziedziła	Dziedziła	
Uzdrowisko Wysowa-Zdrój	Uzdrowisko Wysowa” S.A.	Henryk	Henryk	mineralna woda lecznicza
		Józef	Józef	
		Franciszek	Franciszek	
		Wysowianka	W-24, W-12,	naturalna woda mineralna
		Wysowianka Zdrój	R-1	
Krościenko n/Dunajcem	GFT Goldfruct Sp. z o. o.	Kinga Pienieńska	Św. Kinga, Kinga II, Kinga III	naturalna woda mineralna
Uzdrowisko Swoszowice	Producent Naturalnej Wody Mineralnej	Perła Swoszowic	OP-1	naturalna woda mineralna
Uzdrowisko Szczawnica	Uzdrowisko Szczawnica	Helena 1	Helena	mineralna woda lecznicza
		Jan 2	Jan	
		Stefan 3	Stefan	
		Józefina 4	Józefina	
		Józef 5	Józef	
Sucha Beskidzka	Kuracjusz - Producent Wody Mineralnej	Kuracjusz Beskidzki	SB-2 Castiglione	woda źródłana

Tabela 1. Cd.

Wiktorowice	Rozlewnia naturalnej wody mineralnej Małopolanka	Małopolanka	WM-1	naturalna woda mineralna
		Rabczańska Solanka	Krakus	
Uzdrowisko Rabka S.A.	Uzdrowisko Rabka S.A.	Termalna Rabczańska Solanka	Rabka IG-2	mineralna woda lecznicza

Niedoceniany potencjał balneologiczny Małopolski związany jest również z Krakowem. Kraków to chyba jedyne miasto na świecie, które szczyci się obecnością uzdrowiska Swoszowice, które położone jest w jego granicach, bogactwem cennych wód udokumentowanych na Matecznym, bliskością Uzdrowiska Kopalnia Soli Wieliczka, walorami balneoterapeutycznymi Kopalni Soli Bochnia i mineralnymi leczniczymi wodami Krzeszowic. Surowce balneologiczne Krakowa i okolicy mogą stanowić atut w dalszym prozdrowotnym rozwoju miasta, jako wykreowanego Centrum Balneologicznego na skalę (przynajmniej) europejską.

Praca została zrealizowana w ramach badań statutowych w AGH nr. 11.11.140.862.

Piśmiennictwo

1. Rajchel L. Szczawy i wody kwasowęglowe Karpat polskich. Wyd. AGH. 2012;1-194.
2. Rajchel L, Rajchel J, Czop M, Motyka J. W: Proceedings of the International Geological Congress, 5–10 August 2012, Brisbane, Australia. 2012;[Dokument elektroniczny]
3. Kępińska B, Ciągło J. Możliwości zagospodarowania wód geotermalnych Podhala do celów balneoterapeutycznych i rekreacyjnych. Geologia. 2008;3:541-559.
4. Rajchel L. Źródła wód siarczkowych w Karpatach polskich. Geologia (Kwartalnik AGH). 2000;26:309-373.
5. Felter A, Skrzypczyk L, Socha M, Sokołowski J, Stożek J, Gryczko-Gostyńska A. Mapa zagospodarowania wód podziemnych zaliczonych do kopalni w Polsce. Skala 1: 1 000 000. Tekst objaśniający. 2015;1-141.
6. Rajchel L, Dobrzyński D. Wody jodkowe Karpat polskich. Acta Balneologica. 2017;59,4:354-359.
7. Rajchel L. Surowce balneologiczne uzdrowisk polskich. W: Jubileusz Katedry Geologii Ogólnej, Ochrony Środowiska i Geoturystyki AGH 1920-2010, praca zbiorowa /red. J. Rajchel/, Wyd. AGH. 2010;25-37.
8. Rajchel L. Występowanie i wykorzystanie wód chlorkowych Rabki-Zdroju. Geologia (Kwart. AGH). 2009;35,2/1:271-277.
9. d'Obyrn K, Rajchel L. Balneoterapeutyczne wykorzystanie solanek w uzdrowisku Kopalnia Soli „Wieliczka”. Przegląd Geologiczny. 2015;63,10/2:981-984.
10. Rajchel L. Rozlewnie wód podziemnych w województwie małopolskim. Przegląd Geologiczny. 2017;65,11/1:1009-1013.
11. Rajchel L. Karpackie wody lecznicze dostępne w opakowaniach jednostkowych. Acta Balneologica. 2017;3:242-243.

Konflikt interesów:

Autor nie zgłasza konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 05.11.2018

Zaakceptowano: 18.11.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Lucyna Rajchel

Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Al. Mickiewicza 30
30-059 Kraków
e-mail: lucynar@agh.edu.pl

Wyniki próbnej eksploatacji odwiertu „Tadeusz” w złożu wody leczniczej „Zabłocie” w Zabłociu koło Strumienia

Results of the Trial Exploitation of the „Tadeusz” Well in the Therapeutic Water Reservoir „Zabłocie” Zabłocie Near Strumień

Ryszard Ślaski

Solanka z Zabłocia Spółka z o.o., Zabłocie, gmina Strumień, Polska

STRESZCZENIE

Wznowiono koncesję na eksploatację wody leczniczej, solanki jodkowej (5,4% I⁻: 110 mg/l) odwiertem „Tadeusz”, ze złoża „Zabłocie”, nieodnawialnego, wieku miocenijskiego położonego w gminie Strumień. Po 32 latach od zaprzestania eksploatacji chemizm nie uległ zmianie natomiast nastąpiło odbudowanie zwierciadła wody z ok. 225 m ppt. do 28 m ppt.

Słowa kluczowe: Zabłocie, Tadeusz, Korona, solanka jodkowa

SUMMARY

A concession was renewed in medical waters, leach (5,4%) iodide (I⁻: 110 mg/l) by drilling “Tadeusz”, from a lode “Zabłocie”, nonrenewable, Miocene age situated in commune Strumień. After 32 years after discontinuation of exploitation chemistry has not changed, however a water source was rebuilt from ca. 225 meters below ground level to 28 meters below ground level.

Key words: Zabłocie, Tadeusz, Korona, iodine brine

Acta Balneol, TOM LX, Nr 4(154);2018:324-327

WSTĘP

Na południowym skraju Śląska występują solanki jodkowe w utworach miocenu, stanowiące kiedyś bazę produktów leczniczych dla dużych uzdrowisk powstałych w połowie XIX w. - Jastrzębie Zdrój i Dąbów. W 1892 roku odkryto tu solanki o bardzo dużej (ponad 100 mg/l) zawartości jodu, które stosowane były w lecznictwie szpitalnym w dawnych Austro-Węgrzech oraz do suplementacji jodem [1]. Eksploatowano je ze złoża „Zabłocie” z odwiertu „Korona” dla którego uzyskano wznowienie koncesji w 2010 r. i notuje się zawartość jodu ok. 120-140 mg/dm³ oraz odwiertu „Tadeusz”, dla którego wznowiono koncesję po 32 latach, w 2018 r. i notuje się zawartość jodu 110 mg/dm³ [2].

LOKALIZACJA ZŁOŻA WÓD LECZNICZYCH JODOWYCH „ZABŁOCIE”

Solanki jodowe (jodowo-bromowe), wieku miocenijskiego (formacja skawińska) z wysoką zawartością jodu zostały odkryte przez profesora Ernsta Ludwiga na Śląsku Cieszyńskim w Zabłociu w 1892 w trakcie poszukiwania złóż węgla [1, 3].

Szczegółowe dane o litologii i zawodnieniu oraz przebiegu odwadniania utworów formacji skawińskiej uzyskano podczas

drażenia i długotrwałego, intensywnego odwadniania szybami kopalnianymi w dawnej kopalni „Morcinek” w odległości ok. 17 km na południowy zachód od Zabłocia i szybem 1 Bzie w odległości ok. 10 km na zachód [4]. W szybach na głębokościach od około 200 m do 500 m oraz ok. 650 m, wśród ilów i iłolupków stwierdzono występowanie licznych (około siedemdziesięciu), zawodnionych cienkich warstewek 0,1 do 0,2 m (wyjątkowo do ok. 3 m), piasków i piaskowców marglistych o drobnym i średnim uziarnieniu, warstwowanych frakcjonalnie. Sumaryczna grubość zawodnionych warstewek piaskowcowych w strefie produktywnej na głębokości 300 do 700 m w szybie 1 Bzie wynosi 18,6 m, [2] jest zbliżona do sumy grubości w otworze „Tadeusz”, w którym ich łączna miąższość wynosi 15,3 m a w zasięgu stref głębokościowych perforowanych 11,3 m. Wody z horyzontów wodnych formacji skawińskiej występują w warunkach subartezyjskich lub artezyjskich i zawierają gaz (CH₄) [2].

W zalegających w podłożu zapadliska przedkarpackiego utworach karbonu i dewonu występują solanki o mineralizacji większej (7-11%) niż solanki z utworów miocenijskich. Są to solanki o różnicowanej genezie, silnie przeobrażone, lecz o znacznie niższej zawartości jodu [5, 6].



Rycina 1. Lokalizacja odwiertu Tadeusz

ODWIERT „TADEUSZ”

Odwiert „Tadeusz” położony w odległości 71 metrów od wcześniej uruchomionego odwiertu „Korona” (1892), odwiercony został w 1949 r. do głębokości 1096,3 m dla zbadania gazonośności miocenu i węglonośności karbonu. Do głębokości 31,0 m występują utwory czwartorzędu, do 926,9 m utwory formacji skawińskiej a do 1080,9 m utwory formacji dębowieckiej miocenu. W trakcie wiercenia otworu „Tadeusz” wykonano badania hydrogeologiczne horyzontów wodnych warstw skawińskich i w poszczególnych opróbowanych horyzontach stwierdzono następujące zawartości jodu: na głębokości 301,5 do 305 m – 99 mg/dm³; na głębokości 547-549,5 m – 144 mg/dm³; na głębokości 635-638 m – 95,8 mg/dm³; na głębokości 703 m – 118,09 mg/dm³.

Do głębokości 685,7 m otwór jest zarurowany, od dna do głębokości 745 m jest zlikwidowany, a na odcinku od 669,5 m do 745,0 m wypełniony kamieniami. Rury osłonowe na głębokości od 311,9 do 467,5 m są trzynastokrotnie cięte a na odcinku 547,5 do 635,15 m perforowane strzałowo. Możliwy jest przyływ wody do otworu na odcinku 685,7 do 745,0 m, na odcinku perforacji 547,5-635,15 m i na odcinku cięcia rur 311,9-467,5 m. Zasoby eksploatacyjne pierwotnie (1976) ustalono na 0,4 m³/h [7].

Odwiert ten, zamiennie z odwiertem Korona eksploatowany był do końca 1985 r. przez Przedsiębiorstwo Państwowe Uzdrowisko Ustroń-Jastrzębie. Zwierciadło wody w okresie wiercenia (1949) stabilizowało się na głębokości 60 ppt. a w końcowej fazie eksploatacji znajdowało się na głębokości około 225 m, natomiast w 2015 r. odbudowało się do poziomu 28 m ppt. [2].

W celu określenia zasobów eksploatacyjnych odwiertu „Tadeusz” prowadzono eksploatację próbną odwiertu w okresie 1 roku w latach 2016-2017 i w końcu tego okresu wykonano pompowanie pomiarowe odwiertu (test warstwy wodonośnej przy stałej wydajności pompowania 0,4 m³/h przez 48 godzin). Podczas eksploatacji wody wykonywano pomiary oraz rejestrację ilości wydobywanej solanki, głębokość lustra wody w odwiercie, ilości gazu ziemnego wydobywającego się w czasie pompowania oraz pobrano próbki wody. Spadki wydajności pompowania, korygowano na

podstawie obserwowanego czasu wypełniania się zbiorników pomiarowych cechowanych co 100 l. Depresja maksymalna wyniosła 44,3 m. Parametry warstwy wodonośnej wyznaczono metodą przybliżenia logarytmicznego Theisa-Jacoba dla nieustalonych warunków dopływu wód. Na podstawie wykresu półlogarytmicznego opadania zwierciadła wody oszacowano zachowanie się zwierciadła wody w okresie koncesyjnym oraz przewodność części kompleksu wodonośnego zaangażowanego w zasilanie otworu z wykorzystaniem zależności dla prostoliniowej części wykresu w pełnym cyklu logarytmicznym:

$$T = 0,183Q / (s_b - s_a) = 0,0031 \text{ m}^2/\text{h}$$

T – przewodność hydrauliczna warstwy

Q – wydajność pompowania odwiertu - 0,4 [m³/h]

s_b-s_a - różnica depresji w jednym pełnym cyklu logarytmicznym – 24,0 [m]

Przewodność kompleksu wodonośnego posiada niską wartość, warunkowaną niskim współczynnikiem filtracji, który oszacowano przy założeniu grubości warstw przepuszczalnych w odsłoniętym kompleksie wodonośnym - 11,3 m.

$$k = T/m = 0,00027 \text{ m/h} \quad (0,75 \cdot 10^{-7} \text{ m/s})$$

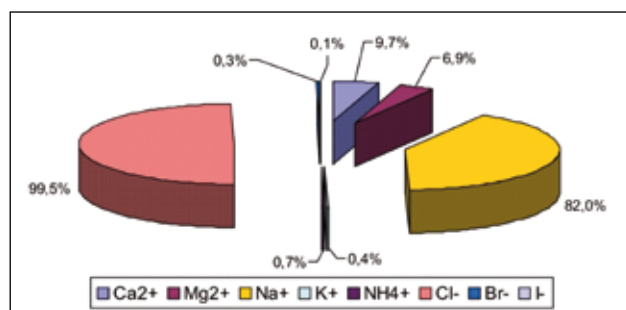
k – współczynnik filtracji [m/s]

m – sumaryczna miąższość warstw przepuszczalnych [m] – 11,3

Chemizm i radioaktywność wody przedstawiono w oparciu o analizy chemiczne wykonane przez laboratoria Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach dla potrzeb dodatku do dokumentacji hydrogeologicznej [2]. W okresie eksploatacji próbnej w latach 2016-17 chemizm wydobywanej wody zmienił się od zbliżonego do chemizmu solanki „Korony” z dużym stężeniem jodu (120 mg/l) przy stosunkowo małym stężeniu bromu i niższej mineralizacji (w 2016 r.) do typowego dla odwiertu „Tadeusz” w marcu 2017. W odwiercie „Tadeusz”, temperatura wody w całym okresie eksploatacji próbnej w latach 2016-17 wynosiła 12,4 do 13,0°C a w okresie pompowania pomiarowego od 12,0 do 12,1°C. W czasie pompowania pomiarowego w 1976 r. temperatura wody wynosiła od 17,0°C do 18,2°C. Notowano odczyn pH wody między 7,5 a 7,6 na wypływie zaś w warunkach laboratoryjnych między 6,80 a 7,66. Woda na wypływie ma charakter silnie redukcyjny (Eh = -208 mV). Nie stwierdzono siarczków (<0,02 mg/l) i jonów azotanowych a siarczany oznaczono w ilości śladowej 5,9 mg/l. Nie wykryto metali ciężkich, seleniu, arsenu i antymonu oraz przekroczeń normatywów dotyczących WWA, fenoli i bakteriologii. Oznaczono całkowitą aktywność promieniotwórczą α: 3,1 kBq/m³ i β: 4,09 kBq/m³ oraz zawartość ²²⁶Ra – 3,3 kBq/m³ i ²²⁸Ra – 3,91 kBq/m³, ²²²Rn – 4,2 kBq/m³ [2]. W solance z odwiertu „Tadeusz” nie są przekroczone zawartości dopuszczalnych składników szkodliwych dla wód przeznaczonych do kąpieli i warunkowo (przy kuracji do 1 miesiąca) do inhalacji [9].

Wskaźnik rNa/rCl we wszystkich analizach jest niższy od 0,86 wskazując na długotrwałą stagnację dynamiczną i hydrochemiczną oraz izolację tych wód od czynników zewnętrznych [8].

Skład chemiczny tej wody z okresu eksploatacji i prowadzenia badań geologicznych zakończonych dokumentacją geologiczną w 1976 r. oraz badań w roku 2017 jest bardzo



Rycina. 2. Bilans składników chemicznych wody leczniczej z odwiertu „Tadeusz”

podobny. Natomiast skład chemiczny z początku próbnej eksploatacji (z czerwca 2016 r.) jest zbliżony do składu solanki z odwiertu „Korona” (tab. 1), co wskazuje, iż przy niskich wydajnościach (depresjach) eksploatacji, obydwie odwierty są zasilane z tych samych warstw. Woda lecznicza ujmowana odwiertami „Korona” i „Tadeusz” z utworów formacji skawińskiej jest tego samego rodzaju, o mineralizacji w przedziale 4,6-5,4 ‰, jest bardzo słabą solanką [8] chlorkowo-sodową (Na-Cl), jodkową (o bardzo wysokiej, unikatowej ilości), żelazistą, o podwyższonej mineralizacji i zawartości jonów wapnia o odczynie pH zbliżonym do obojętnego.

Próbną eksploatację, zakończono sporządzeniem dodatku do dokumentacji hydrogeologicznej złoża, w której ustalono zasoby eksploatacyjne w ilości 0,24 m³/h, przy depresji 103 m. Po jej zatwierdzeniu przedsiębiorca (Solanka z Zabłocia Sp.

z o.o.) uzyskał decyzję Marszałka Województwa Śląskiego nr 567/os/2018 z dnia 15 lutego 2018 r. obejmującą rozszerzenie koncesji Ministra Środowiska nr 12/2010 na wydobycie wody leczniczej ze złoża „Zabłocie” odwiertem „Tadeusz”.

Złoże wody leczniczej chlorkowo-sodowej, jodkowej o nazwie „Zabłocie”, położone jest w strefie „C” ochrony uzdrowiskowej Uzdrowiska Goczałkowice-Zdrój, a woda lecznicza eksploatowana z tego złoża odwiertami „Korona” i „Tadeusz” posiada świadectwa potwierdzające właściwości lecznicze.

Solanka z Zabłocia, podobnie jak wody słone rejonu Dębowca udostępnione w odległości 8 km, mają skład izotopowy wodoru i tlenu wskazujący na ich morskie pochodzenie. Oznaczone w 2010 r. dla odwiertu Korona parametry wynoszą: $\delta^2\text{H} = -1\text{‰}$, $\delta^{16}\text{O} = +0,3\text{‰}$ [10]. Również podwyższona zawartość jodu jest uważana za czynnik kwalifikujący takie wody do reliktowych wód morskich pogrzebanych wraz z zawartymi w nich organizmami [11].

Zawartość soli w rozpatrywanych wodach wykazuje związek z głębokością ujęć. Solanka z odwiertu „Tadeusz” drożnego do głębokości 745 m posiada stężenie około 5,4‰, które jest wyższe od stężenia solanki z odwiertu „Korona” o głębokości mniejszej, tj. 671 m, gdzie wynosi ok. 4,5‰. Natomiast, w czynnych odwiertach z rejonu Dębowca, mających głębokości od 486 m do 532 m, zawartość soli w wodzie wynosi od ok. 3-3,5‰ [12].

Piśmiennictwo

1. Białas Z. Od solanki do soli (Zabłockiej). Przyrodnik Ustroński, Cieszyn. 2012; 11 :95-106.

Tabela 1. Zestawienie analiz chemicznych wody leczniczej z odwiertu „Tadeusz” i „Korona”

Data pobrania		27.10.1976 Tadeusz	24.06.1985 Tadeusz	15.06.2016 Tadeusz	13.03.2017 Tadeusz	20.04.2017 Korona
pH		6,8	7,66	7,0	7,0	7,1
Substancje rozpuszczone	[mg/l]	52 924	51 430	47 500	55 800	47 300
Ca ²⁺	[mg/l]	1 882	2 016	1 360	1 720	1 250
Mg ²⁺	[mg/l]	876	841	633	749	630
Na ⁺	[mg/l]	17 000	16 280	14 000	16 700	14 400
K ⁺	[mg/l]	101	106	159	135	128
Fe og	[mg/l]	12,50	30,70	12,8	16,2	6,92
Sr ²⁺	[mg/l]	105,0	58,0	43,8	56,5	38,5
Ba ²⁺	[mg/l]			34,9	45,7	33,0
NH ₄ ⁺	[mg/l]	88,5	150,0	100	110,0	110
Cl ⁻	[mg/l]	32 354	31 451	26 200	30 700	26 100
HCO ₃ ⁻	[mg/l]	135,4	133,1	45,8	70,2	146
Br ⁻	[mg/l]	186,5	185,1	150,0	180,0	160
I ⁻	[mg/l]	105,5	107,6	120,0	110,0	130
SO ₄ ⁻	[mg/l]			<5,0	5,9	4,1

2. Ślaski R, Chlebik M. Dodatek nr 2 do dokumentacji geologicznej ustalającej zasoby wód podziemnych, leczniczych z odwiertów „Tadeusz” i „Korona” w Zabłociu, aktualizacja rozpoznania zasobów eksploatacyjnych otworów „Korona” i „Tadeusz”, ujmujących złożo wód leczniczych „Zabłocie” w Zabłociu. Zabłocie 2017.
3. Ludwig E. Eine neue Jodquelle in Zabłacz. Wiener Klinische Wochenschrift, Wien 1895.
4. Ślaski R. Dopytywanie solanki z utworów miocenu (formacja skawińska) do szybów zlikwidowanej Kopalni Morcinek i szybu 1Bzie. Ochrona Środowiska na Terenach Górniczych i Pogórnich Kopalni w Subregionie Zachodnim Województwa Śląskiego nr 23, SITG Rybnik 2016:96-104.
5. Dowgiałło J, Karski A, Potocki I. Geologia Surowców Balneologicznych Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa. 1969:172, 178.
6. Krzyżak K, Białas Z. Eksploatacja solanek leczniczych i ich zatłaczanie do górotworu po wykorzystaniu w Uzdrawiskowym Zakładzie Przyrodolecznym w Ustroni. Ochrona Środowiska na Terenach Górniczych Podziemnych, odkrywkowych i otworowych zakładów górniczych w Subregionie Zachodnim Województwa Śląskiego, SITG .Rybnik 2009;16:170-177.
7. Tatarski A, Iwanowski S. Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów wód leczniczych z odwiertów „Tadeusz” i „Korona” w Zabłociu. BPIUTBU „Balneoprojekt” Warszawa. 1976.
8. Macioszczyk A. Hydrogeochemia. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa. 1987: 278, 320.
9. Rozporządzenie Ministra Zdrowia 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 z dnia 11. 05. 2006 r. (Dz.U. z 2018 r., poz. 605).
10. Pluta I. Skład izotopowy i zawartość związków jodu w solankach mineralnych otworów w Dębowcu i Zabłociu. Ochrona Środowiska na Terenach Górniczych i Pogórnich Kopalni w Subregionie Zachodnim Województwa Śląskiego, SITG Rybnik .2017;24 :103-105.
11. Labus K. Chemizm i pochodzenie wód kopalnianych w południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Prace Geologiczne 151. Wydawnictwo IGSMiE PAN. Kraków. 2003:73.
12. Białas Z. Wytwórnia Jodu i Warzelnia Soli w Dębowcu. Przyrodnik Ustroński. Ustroń .2013;12:71.

Konflikt interesów:

Autor nie zgłasza konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 15.10.2018

Zaakceptowano: 30.10.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Ryszard Ślaski

Solanka z Zabłocia Sp. z o.o.

Ul. Bielska 8

43-246 Zabłocie

tel.: 602 271 573

e-mail: rslaski@solanka.pl

Nowe perspektywy wykorzystania siarczkowych wód termalnych w województwie świętokrzyskim

New Perspectives of Usesupphurous Thermal Water in the Świętokrzyskie Region

Beata Wiktorowicz

Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Świętokrzyski, Kielce, Polska

STRESZCZENIE

Południowo-zachodnia część województwa świętokrzyskiego położona jest w jednostce niecki miechowskiej – strefie uważanej za jeden z najbardziej perspektywicznych obszarów występowania siarczkowych wód termalnych, co potwierdzone zostało otworami wiertniczymi. Analiza danych pozwoliła na wyodrębnienie potencjalnego zbiornika siarczkowych wód termalnych w utworach cenomanu. Całkowita miąższość tych utworów w obszarze badań wynosi około 120 m. Utwory wodonośne wykształcone są jako piaskowce i piaski glaukonitowe o korzystnych parametrach zbiornikowych. Obserwuje się tu dość powszechnie samowypływy wód z otworów o wydajnościach od 2,0 do ponad 100 m³/h. Stwierdzono, iż w obszarze badań istnieje możliwość ujęcia wód o temperaturze około 21–35°C. Pod względem chemicznym są to wody reprezentujące dwa typy hydrochemiczne Cl-Na i Cl-SO₄-Na o mineralizacji od 0,626 do 35 g/dm³. A cechą charakterystyczną jest tu dość powszechna obecność siarkowodoru.

Siarczkowe wody termalne występujące w rejonie świętokrzyskim posiadają wiele nowych perspektyw wykorzystania. Przede wszystkim mogą stanowić interesującą bazę surowcową dla balneoterapii i rekreacji.

Słowa kluczowe: wody siarczkowe, wody termalne, niecka miechowska, wody lecznicze

SUMMARY

The paper presents new possibilities and prospects for the use of thermal waters in the Świętokrzyskie region.

This region, is one of the most prospective areas of thermal waters in central part of Poland. The structure has an asymmetric structure, which comprises mesozoic sediments placed on the older rocks. The principal resources of the thermal waters are accumulated first of the all in the Cenomanian, where the temperature is from 21 to 35°C. All the waters studied have total dissolved solids TDS from 0,626 to 35 g/dm³ and belong to hydrogeochemical classes: Cl-Na and Cl-SO₄-Na.

Thermal waters in may be used for the purpose of balneology, recreation and heating.

Key words: supphurous waters, thermal waters, basin of Nida, medicinal waters

Acta Balneol, TOM LX, Nr 4(154);2018:311-314

WSTĘP

Wody lecznicze w województwie świętokrzyskim są znane i cenione już od XIV wieku. Stopniowo rozpoznawane i w coraz szerszym zakresie eksploatowane, stały się podstawą lecznictwa uzdrowiskowego w Busku-Zdroju i Solcu-Zdroju. Nową perspektywę dla rozwoju regionu, mogą stanowić dotychczas słabo rozpoznane siarczkowe wody termalne. Jest to szczególnie rodzaj wód podziemnych, osiągających na wypływie temperaturę co najmniej 20°C [1]. Dzięki specyficznemu składowi chemicznemu i właściwościom fizycznym wody te posiadają zastosowanie do celów balneoterapeutycznych, rekreacyjnych oraz jako źródło energii cieplnej.

Pod względem geologicznym południowo-zachodnia część województwa świętokrzyskiego stanowi część niecki miechowskiej, uznanej za strukturę perspektywną dla występowania wód termalnych [2]. Jednakże warunki geotermalne regionu nie były dotychczas przedmiotem szerokiego rozpoznania. Spośród nielicznych prac wymienić należy opracowania Jurkiewicza i Szczerby [3], Barbackiego [4] oraz Lisika i Szczepańskiego [5]. Ostatnio tematyka geotermalna regionu świętokrzyskiego jest podejmowana przez zespół Oddziału Świętokrzyskiego Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego [6-8]. Efektem wykonanych prac badawczych była realizacja projektu

otworu hydrogeologiczno-rozpoznawczego dla udokumentowania wód termalnych z utworów cenomanu w miejscowości Cudzynowice, gm. Kazimierza Wielka [9-11].

Przedmiotem niniejszej pracy jest synteza dotychczasowych badań dotyczących warunków występowania siarczkowych wód termalnych w województwie świętokrzyskim. Podstawowe źródło informacji stanowiły archiwalne dane otworowe, pochodzące z Centralnej Bazy Danych Geologicznych Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego, materiały publikowane w postaci map, przekrojów i innych opracowań oraz badania własne [6-11].

WARUNKI GEOLOGICZNE WYSTĘPOWANIA WÓD TERMALNYCH W WOJEWÓDZTWIE ŚWIĘTOKRZYSKIM

Świętokrzyskie wody termalne występują wyłącznie w obrębie jednej jednostki geologicznej – niecki miechowskiej. Struktura stanowi rozległą brachysynklinę wypełnioną mezozoicznymi osadami, podłożem której są zdyslokowane utwory paleozoiczne [12, 13]. Na zachodzie nieckę miechowską ogranicza jednostka monokliny śląsko-krakowskiej, natomiast na wschodzie masyw Gór Świętokrzyskich i górnokarbońska niecka górnośląska. Na południu utwory opisywanej struktury przykryte są przez mioceneskie osady zapadliska przedkarpackiego [14].

Zgodnie z regionalizacją wód mineralnych i leczniczych Polski, świętokrzyskie wody termalne występują w obrębie prowincji karpackiej, w regionie zapadliska przedkarpackiego [15].

Profil stratygraficzny niecki miechowskiej jest niepełny [12]. Kredowa seria sedymentacyjna rozpoczyna się osadami piaszczystymi albu. Następnie obserwuje się utwory cenomanu, wykształcone w facji piaszczystej, węglanowej oraz w stropie zlepioncowatej. Osady turonu i santonu tworzą skały węglanowe. Natomiast utwory kredy górnej stanowią jednolity,

monotonny kompleks osadów reprezentowanych głównie przez margle i wapienie margliste. Sumaryczna miąższość osadów kredowych w strefie osiowej niecki osiąga wartości od 800 do 1000 m [13].

CHARAKTERYSTYKA CENOMAŃSKIEGO ZBIORNIKA WÓD TERMALNYCH W WOJEWÓDZTWIE ŚWIĘTOKRZYSKIM

Region świętokrzyski położony jest w strefie centralnej zbiornika wód termalnych niecki miechowskiej. Obszar charakteryzuje się największą subsydencją, podkreśloną maksymalnymi miąższościami utworów cenomanu [4]. Z uzyskanych danych archiwalnych wynika, iż całkowita ich miąższość w obszarze badań wynosi około 120 m [9]. Utwory cenomanu wykształcone są jako piaszczowce i piaszki glaukonitowe o korzystnych parametrach zbiornikowych. Rozkład porowatości zawiera się w zakresie od 9,14 do 32,8%, a przepuszczalność wynosi od 27,7 do 1380 mD. Uzyskane wyniki archiwalnych prób złożowych w otworach badawczych wykazały, iż w strefie centralnej powszechnie panują warunki artezyjskie, a ciśnienie mierzone na głowicach otworów przekraczało niekiedy wartości 1,0 MPa. Obserwuje się tu dość powszechnie samowypływ wody z otworów o wydajnościach od 2,0 do ponad 100 m³/h (tab.1).

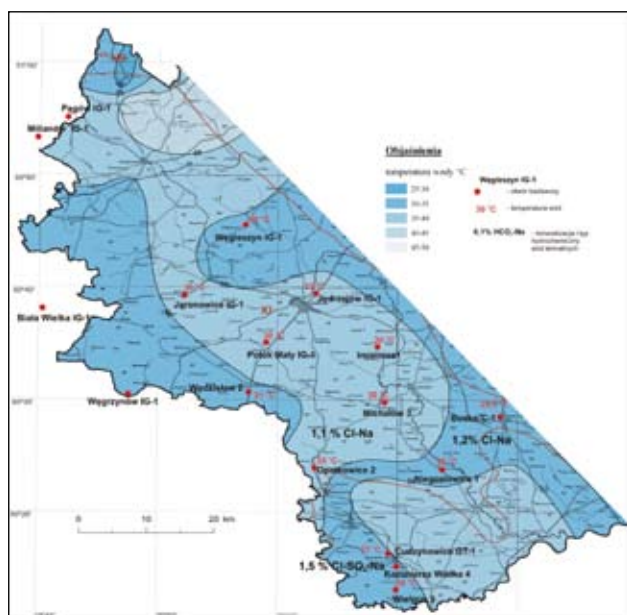
Z dostępnych danych wynika również, iż zróżnicowanie temperatur wód w rejonie świętokrzyskim jest zgodne ze zróżnicowaniem głębokości zalegania zbiornika. W związku z tym stwierdzono, iż w obszarze badań istnieje możliwość ujęcia wód o temperaturze około 21-35°C [9].

Głębokość strefy występowania wód słodkich w niecce miechowskiej została oceniona na 100 m [15]. W badanej jednostce powszechnie obserwować można zjawisko występowania stałego wzrostu mineralizacji ogólnej oraz zmiany składu chemicznego wraz z głębokością. Wody termalne najpłytszych horyzontów reprezentowane są tu przez typ hydrochemiczny HCO₃-Na o niewielkiej mineralizacji 0,626 g/dm³. Wraz ze wzrastającą głębokością zmniejsza się udział jonów wodorowęglanowych i siarczanowych na korzyść chlorkowych. W związku z tym, głębiej w zbiorniku notowane są już wody wyłącznie o typie Na-Cl i mineralizacji powyżej 11,0 g/dm³ (ryc. 1). Wykazana pionowa zmienność hydrogeochemiczna jest typowa dla wód basenów sedymentacyjnych [6].

Wyniki archiwalnych analiz chemicznych z otworów badawczych południowo-zachodniej części województwa świętokrzyskiego wskazują, że występujące tu wody termalne cenomańskiego zbiornika termalnego charakteryzują się mineralizacją kształtującą się od 0,626 do 35,0 g/dm³. Są to wody reprezentujące dwa główne typy hydrochemiczne Cl-Na i Cl-SO₄-Na. A cechą charakterystyczną jest tu dość powszechna obecność siarkowodoru, który jest składnikiem swoistym nadającym wodzie cech leczniczych (tab. 1).

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA WÓD TERMALNYCH W WOJEWÓDZTWIE ŚWIĘTOKRZYSKIM

Perspektywy i możliwości wykorzystania wód termalnych zależą głównie od ich temperatury [17]. Stwierdzono,



Rycina 1. Mapa hydrochemiczna cenomańskiego zbiornika siarczkowych wód termalnych centralnej części niecki miechowskiej [6, uzupełniona]

Tabela 1. Wybrane parametry zbiornika siarczkowych wód termalnych w utworach cenomanu na obszarze województwa świętokrzyskiego [4]

Nazwa otworu	Rodzaj otworu	Poziom litostratygraficzny cenomanu	Temperatura wód	Wydajność	Mineralizacja	Typ chemiczny
		[m p.p.t.]	[°C]	[m³/h]	[g/dm³]	
Imielnica 1	badawczy	682,0-827,0	30,0-35,0	2,0	1,1	Cl-Na
Michałów 3	badawczy	575,0-750,0	25,0-30,0	6,0	11,0	Cl-Na
Wodzisław 2	badawczy	462,5-470,0	21,0	4,2	0,626	Cl-Na
Niegosławice 1	badawczy	495,0-537,5	22,0	9,3	17,14	Cl-Na
Koszyce 2	badawczy	851,0-972,0	30,0-35,0	20,7	14,5	Cl-Na
Opatkowice 2	badawczy	770,0-775,0	30,0	7,2	30,8	Cl-Na
Kazimierza Wlk. 4	badawczy	650,5-720,0	27,0	50,0	13,8	Cl-Na
Wielgus 3	badawczy	790,0-812,0	30,0-35,0	21,0	35,0	Cl-Na
OB-II*	badawczy	344,0-364,5	22,3	b.d	12,0	Cl-Na
Cudzynowice GT-1**	eksploatacyjny	660,0-780,0	27,0	108,0	14,0	Cl-SO ₄ -Na+H ₂ S+I
Busko C-1	eksploatacyjny	662,2-649,6	23,5-25,5	15,0	12,4	Cl-Na+H ₂ S+I

że wody termalne w utworach cenomanu w województwie świętokrzyskim charakteryzują się zakresem osiąganych temperatur od 21 do nawet 35°C (tab. 1). Najbardziej efektywnym i najprostszym sposobem zagospodarowania wód termalnych jest wykorzystanie ich możliwości energetycznych. Funkcjonujące obecnie rozwiązania techniczne i struktura urządzeń służących do pozyskania ciepła z wnętrza Ziemi pozwalają na ich zastosowanie do ogrzewania w gospodarce komunalnej, w rolnictwie, w procesach technologicznych, jako wspomaganie konwencjonalnych ciepłowni oraz użycie jako źródła energii w siłowniach niskotemperaturowych [17].

Do innych możliwości wykorzystania wód termalnych należy zaliczyć ich zastosowanie w rekreacji – baseny kąpielowe kryte i otwarte oraz balneologii, jako zakłady wodolecznictwa zdrojowego. Wymogi stawiane wodom przeznaczonym do kąpieli rekreacyjnych, to temperatura od 24 do 30°C, a mineralizacja do 35 g/dm³ [17].

Podkreślić również należy, że wody termalne występujące w utworach cenomanu niecki miechowskiej, dzięki obecności siarkowodoru posiadają właściwości lecznicze, znajdujące zastosowanie w medycynie uzdrowiskowej. Wśród najczęściej stosowanych zabiegów leczniczych, które wykorzystują wody termalne wymienia się: kąpiele lecznicze, krenoterapia (kuracje pitne), inhalacje, irygacje i płukania. Według ustalonych kryteriów, wody termalne tak wykorzystywane powinny charakteryzować się temperaturą od 28 do 42°C oraz mineralizacją do 60 g/dm³ [16].

PODSUMOWANIE

Południowo-zachodnia część województwa świętokrzyskiego położona jest w jednostce niecki miechowskiej strefie uważanej za jeden z najbardziej perspektywicznych obszarów występowania wód termalnych, co potwierdzone zostało otworami

wiertniczymi. Udokumentowane na obszarze województwa świętokrzyskiego chlorkowo-sodowe i chlorkowo-siarczkowo-sodowe wody termalne, zawierające składnik leczniczy w postaci siarkowodoru stanowią ważny surowiec do poszerzenia istniejącej bazy uzdrowiskowej oraz rekreacji.

Piśmiennictwo

1. Ustawa z dnia 9 czerwca 2011r. Prawo geologiczne i górnicze (Dz.U. z 2017r., poz. 2126).
2. Górecki W (red.). Atlas zasobów geotermalnych formacji mezozoicznej na Niżu Polskim, Wyd. AGH, Kraków 2006.
3. Jurkiewicz H, Szczerba A. Wyniki badań termicznych centralnej części niecki miechowskiej i przyległego obszaru Gór Świętokrzyskich. Biuletyn Instytutu Geologicznego. 1976; 296(12): 129-161.
4. Barbacki AP. Zbiorniki wód geotermalnych niecki miechowskiej i środkowej części zapadliska przedkarpacciego. Wydawnictwo Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków 2004.
5. Lisik R, Szczepański A. Siarczkowe wody lecznicze w części zapadliska przedkarpacciego. Wyd. Fundacja POSTERIS, Kielce 2014.
6. Wiktorowicz B, Białecka K, Herman G, Janecka-Styrz K, Kos M, Młyńczak T, Salwa S. Potencjał hydrogeologiczny oraz zasoby energii ze źródeł geotermalnych na terenie województwa świętokrzyskiego. Mat. arch. PIG-PIB Oddział Świętokrzyski, Kielce 2012.
7. Wiktorowicz B. Możliwości wykorzystania wód termalnych centralnej części Niecki Nidy. [W:] VII Świętokrzyskie Spotkania Geologiczno-Geomorfologiczne Busko-Zdrój 22-24 maja 2013 (mat. Konferencyjne). 2013:90-93.
8. Wiktorowicz B, Gała I. Studium wykonalności dotyczące możliwości występowania i zagospodarowania wód termalnych w gminie Kazimierza Wielka. Mat. arch. PIG-PIB Oddział Świętokrzyski, Kielce 2013.
9. Wiktorowicz B, Pacholewski A, Kos M, Młyńczak T. Projekt robót geologicznych na wykonanie otworu hydrogeologiczno-rozpoznawczego dla udokumentowania wód termalnych w m. Cudzynowice, gm. Kazimierza Wielka, pow. kazimierski. Mat. arch. PIG-PIB Oddział Świętokrzyski, Kielce 2014.

10. Wiktorowicz B. Możliwości wykorzystania wód termalnych centralnej części Niecki Nidy. *Biul. PIG*. 2015;462:179-186.
11. Wiktorowicz B. Wody geotermalne rejonu Kazimierzy Wielkiej i możliwości ich zagospodarowania. *Technika Poszukiwań Geologicznych. Geotermia. Zrównoważony Rozwój*. 2016;2(258):45-54. Ocena możliwości występowania i zagospodarowania wód leczniczych i termalnych w rejonie Solca-Zdroju. *Mat. arch. PIG-PIB Kielce*.
12. Stupnicka E. *Geologia regionalna Polski*. Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa 2007.
13. Pożaryski W. Budowa geologiczna Polski t. 4, Tektonika cz. 1, Niż Polski, 24-34. 1974
14. Cieśliński S. Niecka miechowska. [W:] *Budowa geologiczna Polski. T. I, cz. 2. Stratygrafia*, Wyd. Geol., Warszawa. 1973:566-580.
15. Paczyński B, Sadurski A (red. nauk.). *Hydrogeologia regionalna Polski*, tom I. PIG- PIB, Warszawa 2007 .
16. Lindal B. Industrial and Rother applications of geothermal energy, except power production and district heating. [in]: *Geothermal energy, Earth Sciences* (Ed. by H.C.H. Amstead). Vol. 12, UNESCO 1973.
17. Rajchel L. Zastosowanie wód geotermalnych w balneoterapii i rekreacji. [W:] *Atlas zasobów geotermalnych formacji mezozoicznej na Niżu Polskim*. Wyd. AGH, Kraków.2006:50-54.
18. Gorczyca G, Chowanec J, Gągulski T. Charakterystyka wód geotermalnych cenomańskiego systemu wodonośnego na pograniczu SE niecki miechowskiej i zapadliska przedkarpackiego. *Przegl. Geol.* 2017;65 (11/1):962-967.

Konflikt interesów:

Autor nie zgłasza konfliktu interesów

Pracę nadesłano: 12.10.2018

Zaakceptowano: 05.11.2018

ADRES DO KORESPONDENCJI:

Beata Wiktorowicz

Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy,
Oddział Świętokrzyski
25-953 Kielce,
ul. Zgoda 21
e-mail: beata.wiktorowicz.pgi.gov.pl

Potencjał polskich uzdrowisk

Analizy demograficzne wskazują, że w Polsce stale wzrasta liczebność populacji w wieku poprodukcyjnym. Priorytetem stają się działania przeciwdziałające zachorowalności i przedwczesnej umieralności z powodu chorób cywilizacyjnych. „Polskie uzdrowiska muszą robić wszystko, by wykorzystać swój potencjał do poprawy jakości i skuteczności opieki w Polsce” – mówi Zbigniew Hajłasz, Prezes zarządu KGHM TFI S.A., do którego należy Polska Grupa Uzdrowisk - największa sieć uzdrowisk w Polsce

Redakcja: Analitycy prognozują, że w ciągu najbliższych 10 lat nastąpi znaczny wzrost udziału osób w wieku 65+ w strukturze ludności Polski. Jaka jest kondycja sektora uzdrowisk w Polsce?

Zbigniew Hajłasz: W Polsce istnieje wielowiekowa tradycja lecznictwa uzdrowiskowego, które jest integralną częścią systemu opieki zdrowotnej. Jako Polska Grupa Uzdrowisk mamy unikatowe doświadczenie w balneologii i medycynie fizykalnej oraz wykwalifikowaną kadrę medyczną. Dysponujemy bogatymi zasobami surowców leczniczych, tj. borowina, solanki, kory świerkowe, wody mineralne. W ciągu roku wykonujemy ponad 4 miliony zabiegów. Nasza stała oferta obejmuje blisko 200 różnego rodzaju zabiegów. Nad bezpieczeństwem i jakością leczenia codziennie czuwa blisko 300 pracowników białego personelu. Patrząc z perspektywy właściciela największej sieci uzdrowiskowej w Polsce uważam, że kondycja polskich uzdrowisk jako ogółu jest satysfakcjonująca. Musimy stale podnosić poziom świadczonych usług, wynika to z nowych silnych tendencji związanych ze zdrowym trybem życia Polaków. Ponadto polskie społeczeństwo, które żyje dłużej i musi wspierać osoby starsze i niepełnosprawne, powinno robić wszystko, by pozostać w dobrym zdrowiu na długo.

Redakcja: W jaki sposób wydłużenie średniej długości życia Polaków przekłada się na rozwój usług uzdrowiskowych?

Zbigniew Hajłasz: Lecznictwo uzdrowiskowe w Polsce należy obecnie do grupy najtańszych świadczeń leczniczych i profilaktycznych o potwierdzonej skuteczności. Chcemy, aby uzdrowiska Polskiej Grupy Uzdrowisk, zlokalizowane w Połczynie, Świeradowie, Cieplicach, Dusznikach, Kudowie i Polanicy-Zdroju, były polskim dobrem narodowym i najlepszym zapleczem rehabilitacji przewlekłej, terapii i profilaktyki schorzeń cywilizacyjnych, chorób zawodowych, chorób wieku starszego czy też rehabilitacji dzieci i młodzieży. Nasze uzdrowiska mogą odegrać kluczową rolę w łagodzeniu skutków starzejącego się społeczeństwa, pomagając dłużej utrzymać zdrowie każdej grupie wiekowej Polaków.

Ponad połowa naszych kuracjuszy przyjeżdża do nas w ramach kontraktów z NFZ, ale nie możemy na tym poprzestać. Dlatego sukcesywnie poszerzamy ofertę adresowaną do gości komercyjnych, dla których celem pobytu jest nie tylko szeroko pojęta profilaktyka zdrowotna, ale także turystyka

aktywna i wypoczynek w strefach SPA & Wellness. Dużą grupę naszych kuracjuszy stanowią tzw. nowocześni seniorzy, którzy bardzo dobrze wiedzą, że aktywność fizyczna pomaga zachować siłę i sprawność na dłużej. W tym zakresie bogatą ofertę mają nasze hotele i ośrodki sieci Interferie, które zlokalizowane są w Świnoujściu, Kołobrzegu, Dąbkach, Ustroniu czy Szklarskiej Porębie i Świeradowie Zdrój.



Redakcja: Czego Polacy oczekują dziś od polskich uzdrowisk?

Zbigniew Hajłasz: Potencjał uzdrowisk Polskiej Grupy Uzdrowisk wykorzystujemy do promowania dbałości o zdrowie psychofizyczne Polaków i gości zza granicy, tworząc polską markę uzdrowiskową. Udostępniamy ponad 3500 miejsc noclegowych w ponad 40 obiektach i dysponujemy ofertą lecznictwa uzdrowiskowego najszerszą w kraju, dzięki czemu mamy pozycję lidera w szeroko pojętej turystyce medycznej. Goście naszych uzdrowisk mogą korzystać m.in. z doskonałych wodnych stref Wellness, gabinetów SPA czy stref fitness i to właśnie w tym kierunku planujemy nasze inwestycje, bo tego oczekują nasi goście. Sukcesywne modernizacje bazy noclegowej sprawiają z kolei, że całym rodzinom możemy zaoferować wygodny wypoczynek w najwyższym standardzie, porównywalnym do najlepszych hoteli SPA w Polsce i za granicą. Wszystkie te usługi uzupełniamy o atrakcyjne programy fakultatywne oraz produkcję wód mineralnych i rozwój dobrze znanych marek, tj. Staropolanka i Wielka Pieniawa. Nasze wody, wydobywane z naszych źródeł od ponad 100 lat, są jednymi z lepiej rozpoznawalnych w Polsce i stanowią podstawę lecznictwa w wielu profilach uzdrowiskowych. Dzięki tak szerokiej ofercie, uzdrowiska PGU stają się atrakcyjnymi miejscami, w których nie tylko warto się leczyć, ale warto wypoczywać i regenerować organizm niezależnie od pory roku.

Wywiad z Ryszardem Skwarczkiem

Prezesem Zarządu S.P. Piwniczanka z okazji 50-lecia działalności.

Jakie były początki Piwniczanki?

Historia naszej wody Piwniczanki sięga roku 1885, kiedy to lekarz lwowski Juliusz Korwin Gąsiorowski przebywając w Piwnicznej odkrył znakomite walory profilaktyczno-zdrowotne tych wód, tzw. kwaśnych wód.

Wiedzę tą przekazywał swoim pacjentom, a potem rozpowszechniał w całej Galicji.

Status uzdrowiska Piwniczna uzyskała w roku 1932. Rok wcześniej w części miasta zwanej Zawodzie dokonano pierwszych odwiertów wody mineralnej. Wkrótce rozbudowano łaźienki, gdzie liczni turyści zażywali kuracji pitnych, inhalacji i kąpieli mineralnych.



(W) Zakład Budownictwa Wód Mineralnych 3B w Piwnicznej (Zdł.) Pk. - D. Ziemniak

Jak powstał zakład Piwniczanki?

Powstanie rozlewni wiąże się ściśle z ogromnie nowatorskim jak na owe czasy „Eksperymentem Sądeckim”. Ten eksperyment miał na celu podniesienie poziomu życia mieszkańców Sądeckiego, poprzez wykorzystanie bogactw naturalnych, a więc wód mineralnych, ekologicznego rolnictwa oraz walorów krajoznawczo-turystycznych i uzdrowiskowych. Zaryzykowałbym tezę, że stał się on później podstawą sukcesu Sądeckiego w osiągnięciach gospodarczych po 1990 r., ponieważ uczył przedsiębiorczości.

Decyzja o budowie zakładu zapadła w 1964 r. a oddano go do użytku 1 września 1968 r. W ciągu pierwszych 4 miesięcy do końca 1968 r. wyprodukowano 1 mln 520 tys. sztuk butelek szklanych 0,33 l. wody mineralnej, a w 1969 r. już 7 mln sztuk butelek.



Jak by Pan określił, co jest misją firmy?

Z pewnością dzielenie się z innymi bogactwem, jakim natura obdarzyła nasz region – naturalną wodą mineralną.

Piwniczanka wydobywana jest z głębi ziemi i butelkowana praktycznie w niezmienianej postaci. Poddawana jest tylko odżelazianiu poprzez napowietrzanie a następnie filtrowana przez naturalne złoża żwirowe. Stale i systematycznie jest badana laboratoryjnie, gdyż dokładamy wszelkich starań, by zawsze spełniała najwyższe normy jakościowe.

Czy tego rodzaju wody wydobywa się bez ograniczeń?

Z racji tego, że wody nasze zawierają bardzo cenne minerały, jak wapń i magnez, oraz inne mikro i makroelementy niezwykle korzystnie wpływające na gospodarkę wodno-mineralną organizmu, natura nie daje ich nam w nieograniczonej ilości.

Żeby móc wydobywać naszą wodę trzeba mieć koncesję na jej wydobywanie.

Tym samym z racji tej, że są to wody zmineralizowane o podwyższonej mineralizacji objęte są nadzorem górniczym. A to oznacza, że z każdego ujęcia możemy wydobyć tylko określoną ilość wody na godzinę oraz w każdym ujęciu z którego chcemy pompować wodę poziom zwierciadła wody nie może zostać obniżony poniżej dopuszczalnej granicy, określonej w dokumentacji hydrogeologicznej. I żadna tolerancja nie jest dopuszczalna, ponieważ w przypadku obniżenia lustra wody do max. granicy automatycznie wyłącza się pompa.

Eksploatacja taka gwarantuje pozostawienie niezmiennego składu mineralnego wody oraz zachowanie jej naturalnej pierwotnej czystości

Czynnikami ograniczającym nasze możliwości są kilku bądź kilkunastokrotnie mniejsze wydajności źródeł wód wysokozmineralizowanych, aniżeli wód zwykłych.

Czy natura łatwo udostępnia swój skarb, tj. wodę mineralną?

To dobre pytanie. Ujęcia naszych wód mineralnych znajdują się na głębokościach od 80 do 180 m. Wody zwykle pochodzą z dużo mniejszych głębokości, nawet z 1 m. To oczywiście ogromnie podnosi koszty wykonania odwiertów. Do tego dochodzą niskie wydajności źródeł wód wysokozmineralizowanych. Musimy regularnie poszukiwać nowych ujęć, ponieważ chcemy się rozwijać i jest to naturalne.

Ale natura ogranicza nam to, co posiada. Szczególnie ogranicza to co wartościowe. I my względem tej natury musimy być pokorni. Pokorna musi być też Dolina Popradu.

Na tym polega swoista mądrość natury. Ona nie podlega koniunkturze. Ona jest zawsze sobą. Może dlatego jest tak piękna.

Czy może Pan powiedzieć coś więcej o firmie i Państwa działalności?

Jesteśmy spółdzielnią pracy ze 100% kapitałem polskim. Działamy głównie na rynku polskim. Nasz podstawowy rynek to Polska południowa, choć w sieciach jesteśmy dostępni również w innych częściach Polski.

Można powiedzieć, że jesteśmy wśród dziesięciu największych producentów naturalnej wody mineralnej i chcielibyśmy tam pozostać. Największym kapitałem naszej firmy są z pewnością pracownicy. To załoga z dużym doświadczeniem, która z racji posiadanych udziałów jest zainteresowana rozwojem firmy, jej przyszłością. Mamy nakreślony plan rozwoju, a więc rozbudowę zakładu, montaż nowej linii rozlewniczej, jak również zwiększenie wydobycia naturalnej wody mineralnej. W tym celu powiększyliśmy dotychczasowy obszar górniczy.

Chcemy być postrzegani jako firma bardzo solidna, rzetelna, dbająca o pracowników, o środowisko i otoczenie.

Jesteśmy też tam, gdzie nas potrzebują. Pomimo oczywistego faktu, że generalnie społeczeństwo się bogaci to jednak tych, którzy potrzebują pomocy nie ubywa. Staramy się jako firma być blisko niektórych z nich.

A jakie nagrody i wyróżnienia zdobyte przez Piwniczankę na przestrzeni lat uważa Pan za najważniejsze?

Piwniczanka była i jest bardzo często nagradzana i wyróżniana w kraju i za granicą. To m.in. certyfikaty i nagrody:

- Docień Polskie
- Efektywna Firma
- Złota Firma
- Gepardy Biznesu, Gazele Biznesu praktycznie co rok itd.

Chciałbym powiedzieć o trzech tegorocznych nagrodach bardzo wartościowych i prestiżowych.

Pierwsza to nagroda Krajowej Izby Gospodarczej Przemysł Rozlewniczy. To Certyfikat nr 1 Aqua Fons Vitae dla Piwniczanki Spółdzielni Pracy w dowód uznania za rzetelność, odpowiedzialność i solidaryzm zawodowy.

Druga nagroda to Złote Jabłko Sądeckie dla Piwniczanki z okazji jubileuszu 50-lecia działalności z wyrazami uznania za wkład w rozwój przedsiębiorczości na Sądeckim i promocję regionu.

Trzecia nagroda to diamentowa statuetka międzynarodowego Instytutu Jakości i Smaku ITQI w Brukseli i to jest efekt otrzymywania przez 7 kolejnych lat po max. 3 złote gwiazdki za jakość i smak. Tę statuetkę mają cztery firmy rozlewnicze na świecie, w tym Piwniczanki z Polski.

*Dziękujemy
za wspólne 50 lat!*



Publishing regulations in "Acta Balneologica" (Previously known as "Balneologia Polska")

"Acta Balneologica" ("Balneologia Polska") is an official magazine of the Polish Association of Balneology and Physical Medicine and the only scientific and educational journal in Poland and CEE countries dedicated exclusively to health resort treatment.

The Board of Editors accept for publication original previously reviewed research-, opinion- and case study papers concerning balneology, bioclimatology, physical medicine, physiotherapy, cryotherapy, kinezytherapy, pressure therapy and rehabilitation, as well as reviews of books and administrative and organizational accounts from health resorts. "Acta Balneologica" publishes also reports and materials from scientific conferences, information about future congresses, seminars, editorials, and other congresses.

The Board of Editors endorse the principles embodied in The Declaration of Helsinki and The Interdisciplinary Principles and Guidelines for the Use of Animals in Research, Testing, and Education issued by the New York Academy Research. All human- and animal-related studies should be conducted according to ethical rules.

REVIEW PROCESS

Manuscripts are evaluated on the basis whether they present new insights to the investigation topic, are likely to contribute overall research process or whether they provide a change in clinical practice. Preliminary evaluation is conducted by the Board of Editors. Manuscripts with insufficient priority for publication are rejected promptly. Incomplete manuscripts or those not prepared in the advised style are sent back to their authors without scientific review. Accepted manuscripts are registered and sent to independent experts for evaluation. Submitted papers are accepted for publication after a positive opinion passed by independent reviewers.

CONFLICT OF INTEREST

Authors of research articles should disclose at the time of submission any financial arrangement they may have with a company whose product figures prominently in the submitted manuscript or with a company making a competing product. Such information will be held in confidence while the paper is under review processes and will not influence the editorial decision.

PERMISSIONS

Papers accepted for publication need to be accompanied by a written statement that it has not been published before. In case materials have been published before elsewhere, they must be accompanied by a written statement from both the author and the previous publisher giving permission to the "Acta Balneologica" for reproduction. If it is possible to identify a patient from a case report, there should also be given a written permission for publishing on an illustration or in a paper.

DISCLAIMER

Every effort is made by the Publisher and the Board of Editors that no inaccurate or misleading data, opinion or statement is published in "Acta Balneologica". However, they wish to make it clear

that some data and opinions appearing in the articles and advertisements herein are the responsibility of the contributor, sponsor, or advertiser. The Editors reserve the right to correct and abbreviate the text.

PREPARATION FOR MANUSCRIPT

Guidelines for submission are in accordance with Uniform Requirements for Manuscript Submitted to Biomedical Journals (N. Eng. J. Med. 1997; 336:309-315).

ORIGINAL PAPERS SHOULD INCLUDE

A title page should include a full title of the article in Polish, English and Russian (the latter is provided by the Publisher), academic titles, first names and second names of the author(s), and the name of the institution. Following the references, information concerning Additionally, there should be information about the first and second name, address, telephone number and e-mail address of the academic responsible for the correspondence concerning manuscripts. Source(s) of support in the form of the grant and the present job information of the authors should be also included.

SUMMARY

A summary in Polish, English and Russian (the latter is provided by the Publisher) should consist of 150-250 words. In the original paper the following parts should be distinguished: background, materials and methods, results, conclusions. Below the summary there should be 3-10 key words in Polish, English and Russian (the latter is provided by the Publisher), used as advised in the Medical Subject Headings Index Medicus.

TEXT

Original papers should be divided into paragraphs labeled: background, material and method, results, discussion, conclusions, and the text should be divided into passages containing compact content. Opinion papers can be divided in a different way. The suggested volume of the article cannot be exceeded: original and clinical papers – 10 pages (standard typescript) including tables and figures, object papers – 12 pages (standard typescript) including tables and figures. These limits do not apply to summaries and bibliographies.

REFERENCES

References must be numbered consecutively as they are cited in the text, not in the alphabetic order. The abbreviations of the journal titles should be used according to the Index Medicus. Each item started from the new verse should be numbered and should contain: the name(s) and the initials of the author(s) name, the title of the article, the name of the journal where it was published (the abbreviations of the papers should be compliant with the Index Medicus, the edition year, the volume number in Arabic numerals, the number of a copy, the opening- and last-page number. If there are more than seven authors, the name of the first three should be given followed by an "et al." annotation. The references within the text should be in Arabic numerals and in brackets. In case of quotation there should be stated: the

following number of position, the author, the title, the publisher, the place and the year of edition. Referring to the content of a chapter in the book, the following information should be given: the name of the author, their initials, the title of a paragraph, the name of the author/editor, name initials, the title of the book, the publisher, place and year of edition, number of pages.

DIAGRAMS, FIGURES, SLIDES, BLACK&WHITE AND COLOR PHOTOGRAPHS

They should be numbered. Their descriptions should be given on a separate piece of paper with table numbers in Arabic numerals. Photographs should be accompanied by a written agreement for republishing.

TABLES

Tables should be placed each on a separate page should be numbered in Roman numerals and preceded by adequate titles above corresponding tables. Descriptions of the tables need to be printed on a separate page with their numbers in Roman numerals.

DELIVERING ARTICLES TO THE PUBLISHER

Articles meant for publication should be sent via email to agro@poczta.onet.pl. Electronic mail programmes should allow for attaching files. It is advised that particular parts of the article (text, graphics, tables, photos, etc.) should constitute their own files. To facilitate the process of data sending, it is required to compress files into the .zip format and include the following information:

1. The Paper has neither been published before, nor has been subject to duplicate publication or submission elsewhere
2. The Paper is approved by all the co-authors and managers of the centres from which they originate
3. The author accept automatic and free-of-charge transfer of copyrights once the materials are accepted for publication
4. All sources of financing have been revealed
5. The authors have an access to necessary information, know and accept the rules of publishing materials and will obey them

The article and the review both become a resource of the Publisher.