

WSTĘPNA ANALIZA STABILNOŚCI SKŁADNIKÓW CHEMICZNYCH I OCENA TRENDÓW ZMIAN JAKOŚCI WÓD LECZNICZYCH SOLCA-ZDROJU

PRELIMINARY CHEMICAL ANALYSIS OF STABILITY COMPONENTS AND ESTIMATION OF THE TREND IN THE SOLEC SPA THERAPEUTIC WATER QUALITY CHANGES

IWONA LIPIEC¹

Abstrakt. W artykule przedstawiono wstępną analizę stabilności składników chemicznych wód leczniczych poziomu kredowego i jurajskiego w Solcu-Zdroju. Badania przeprowadzono na próbkach z otworów wiertniczych: Szyb Solecki, Solec 2B i Solec II Karol. Ocena stabilności przeprowadzono dla mineralizacji oraz jonów Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} i Γ^- , przy użyciu programu SPSS. Program ten umożliwił statystyczną kontrolę jakości. Na podstawie otrzymanych wyników zaobserwowano skokowe zmiany stężenia składników chemicznych. Ponadto, w artykule zasygnalizowano wstępne trendy zmian wód leczniczych dla ujęcia Solec II Karol. Zaobserwowano to na diagramach wykonanych przy pomocy programu GWStat.

Słowa kluczowe: chemizm wód, wody lecznicze, składniki swoiste, trendy, stabilność składników chemicznych.

Abstract. This paper shows the preliminary analysis of stability of chemical components within the therapeutic water of the Cretaceous and Jurassic aquifers in the vicinity of Solec Spa. The study was performed on samples from the Szyb Solecki, Solec 2B and Solec II Karol boreholes. The stability estimation for the mineralization and Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} and Γ^- ions was performed using the SPSS program. The computer program enabled statistical quality control and enhanced the rapid changes of the ions concentration. Moreover, the paper is also the preliminary report of the trend in therapeutic water changes in the Solec II Karol intake. It was achieved using the GWStat program.

Key words: chemical compositions, therapeutic waters, specific components, trends, stability of chemical components.

WSTĘP

Wody lecznicze w Solcu-Zdroju eksploatowano już w latach trzydziestych ubiegłego wieku. Obecnie wody te wydobywa się trzema otworami wiertniczymi: Szyb Solecki, Solec 2B i Solec II Karol.

Według Rozporządzenia Rady Ministrów w sprawie złóż wód podziemnych zaliczanych do solanek, wód leczniczych i termalnych oraz złóż innych kopalin leczniczych, a także zaliczania kopalin pospolitych z określonych złóż lub jednostek geologicznych do kopalin podstawowych (RRM, 2006)

– wody lecznicze są to wody podziemne niezanieczyszczone pod względem chemicznym i mikrobiologicznym, o naturalnej zmienności cech fizycznych i chemicznych, spełniające co najmniej jeden z warunków zawartych w wymienionym rozporządzeniu. Zasady nadawania obszarowi statusu uzdrowiska zostały zawarte w ustawie o lecznictwie uzdrowiskowym, uzdrowiskach i obszarach ochrony uzdrowiskowej oraz gminach uzdrowiskowych (Ustawa..., 2005).

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Świętokrzyski, ul. Zgoda 21, 25-953 Kielce; e-mail: iwona.lipiec@pgi.gov.pl

Celem prezentowanej pracy jest analiza stabilności składu chemicznego i ocena trendów zmian jakości wód leczniczych dla ujęć Solca-Zdroju. Podobną charakterystykę wód sąsiedniego obszaru przedstawiły już Szczepańska i Drzymała (2008) oraz Lipiec (2008).

Do realizacji pracy wykorzystano statystyczną charakterystykę zmienności losowej, którą przeprowadzono przy po-

mocy programu SPSS 14.0 PL for Windows. Badania uzupełniono o ocenę trendów zmian w czasie, określoną przy użyciu programu GWStat.

Analizę przeprowadzono na podstawie wyników około 20 archiwalnych analiz fizyczno-chemicznych wód przeprowadzonych w latach lat 2000–2006 z 3 ujęć.

ZARYS BUDOWY GEOLOGICZNEJ

Rejon Solca-Zdroju położony jest w południowo-wschodniej części synklinorium miechowskiego (fig. 1). Jednostka ta wypełniona jest niekompletnymi osadami jury, środkowej i górnej kredy oraz miocenu. Natomiast podłoże, stanowi prekambryjski masyw, na którym leżą osady ordowiku, syluru,

dewonu i karbonu. Niecka miechowska w rejonie Solca-Zdroju charakteryzuje się występowaniem struktur fałdowo-blokowych o kierunku NW–SE poprzecinanych licznymi poprzecznymi uskokami, o dominujących kierunkach NW–SE i SW–NE (Walczowski, 1976).

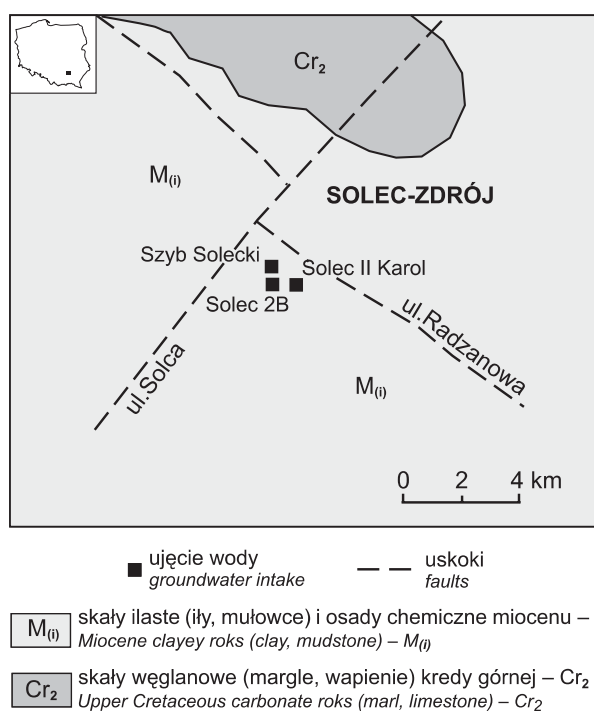


Fig. 1. Szkic lokalizacji ujęć wód mineralnych w rejonie Solca-Zdroju na tle elementów budowy geologicznej (na podstawie Herman, Gągól, 2006)

The location of groundwater intakes of mineral waters against the elements of geological structure in the Solec Spa region (after Herman, Gągól, 2006)

SKŁAD CHEMICZNY WÓD LECZNICZYCH SOLCA-ZDROJU

Według regionalizacji wód leczniczych i potencjalnie leczniczych, wody Solca-Zdroju należą do prowincji karpackiej, rejonu zapadliska przedkarpacckiego i subregionu niżańskiego-lubaczowskiego (Dowgiałło, Paczyński, red., 2002). Kolektorem wód są twory górnej kredy – reprezentowane przez margle senonu, turonu i piaskowce cenomanu oraz twory jury górnej. W nadkładzie występują osady gip-

sowe i ilasto-lupkowe miocenu (Paczyński, Sadurski, red., 2007). Pod względem chemicznym są to wody: chlorkowo-siarczanowo-sodowe o mineralizacji 17 g/dm³ i chlorkowo-sodowe o mineralizacji 20 g/dm³ (tab. 1). Zawartość siarkowodoru waha się w granicach od 46 do 226 mg/dm³, bromu od 30 do 40 mg/dm³, a jodu 5,8 do 7,4 mg/dm³.

Tabela 1

Skład chemiczny wód leczniczych Solca-Zdroju – stan na 2006 r.

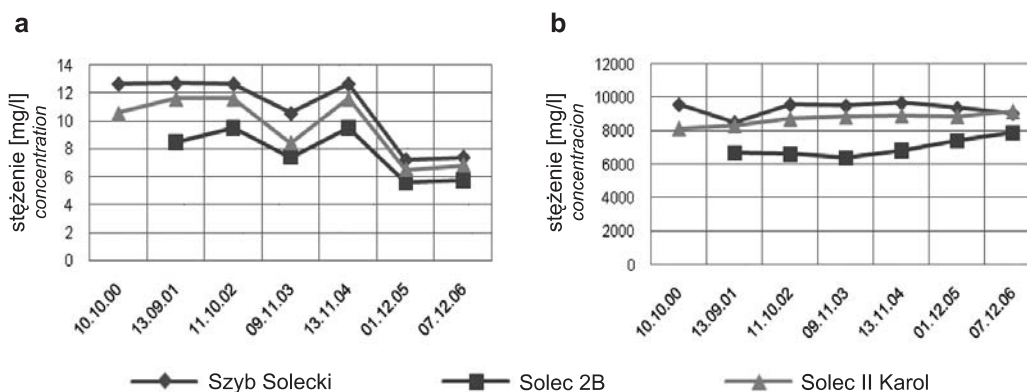
Chemical composition of therapeutic water of Solec Spa – as of 2006

Nazwa ujęcia	Głębokość [m] stratygrafia	Wydajność [m ³ /h]	Typ chemiczny	Skrócony zapis analiz wód wzorem Kurłowa
Szyb Solecki	170,0 jura/ środkowa kreda	0,45	Cl-Na-SO ₄	$J^{7,4} HBO^{14,1} F^{1,2} H_2S + HS^{37,0} M^{19,7} \frac{Cl^{78} SO_4^{202} HCO_3^2}{Na^{73} Ca^{14} Mg^{11} K^1} T^{13}$
Solec 2B	121,0 górna kreda	0,51	Cl-Na-SO ₄	$J^{5,79} HBO^{13,5} F^{1,07} H_2S + HS^{226} M^{16,96} \frac{Cl^{78} SO_4^{18} HCO_3^3}{Na^{76} Mg^{11} Ca^9 K^1} T^{12}$
Solec II Karol	121,6 górna kreda	0,15	Cl-Na	$J^{6,8} HBO^{14,71} H_2S + HS^{46} M^{20,0} \frac{Cl^{77} SO_4^{22} HCO_3^1}{Na^{78} Mg^{12} Ca^9 K^1} T^{13}$

Ocenę zmienności wód leczniczych przeprowadzono ze względu na ich specyfikę na podstawie mineralizacji mierzonej sumą składników stałych oraz makroskładników dominujących w badanych typach wody. Szczegółowej analizie poddano wyniki oznaczeń: Cl⁻, Na⁺, SO₄²⁻, Γ⁻ i mineralizacji ogólnej. Na tej podstawie ustalono, iż zawartość chlorków, siarczanów i mineralizacji w ciągu badanego okresu nie wykazuje wahań w czasie, co wskazuje na ich małą zmienność. Inaczej kształtuje się stężenie jodu, które we

wszystkich ujęciach wykazuje tendencję spadkową. Można przypuszczać, że stężenie analizowanego składnika reliktoowego uległo zmniejszeniu w wyniku procesu mieszania się z wodami infiltracyjnymi (fig. 2), co potwierdza paleoinfiltracyjną genezę wód soleckich, za którą opowiedzieli się m.in. Kulikowska (1976) oraz Zuber i inni (1997).

Największe koncentracje analizowanych składników występują w ujęciu Szyb Solecki a najmniejsze w ujęciu Solec 2B.

Fig. 2. Zmiany stężenia Γ i Cl⁻ w wodach leczniczych Solca-ZdrojuChanges of Γ and Cl⁻ concentrations in therapeutic water of Solec Spa

METODYKA BADAŃ

Oznaczenia kationów i anionów do 2003 r. wykonywano metodą miareczkową, następnie za pomocą spektrometru masowego ICP-MS 6100. Proces opróbowania przebiegał zgodnie z wytycznymi PIOŚ dla monitoringu jakości wód podziemnych (Witczak, Adamczyk, 1994, 1995). Analizy chemiczne wykonywano jeden raz w roku.

Na podstawie danych hydrogeochemicznych została przeprowadzona przy użyciu programu SPSS statystyczna charakterystyka zmienności losowej, zdefiniowana przez funkcje rozkładu normalnego. Metoda określana jest mianem kart kontrolnych i bada stabilność poszczególnych jonów, a tym

samym stabilność składu chemicznego wody oraz sprawdza dokładność przeprowadzonej analizy. Ocenę kontrolowanego parametru przeprowadzono na podstawie położenia na karcie punktów – przyporządkowanych odpowiednim wartością charakteryzowanego parametru, na tle wartości średniej (CL – Central Line) wszystkich obserwacji oraz wewnętrznych linii kontrolnych dwóch ograniczających wartości tych parametrów. W idealnym przypadku wszystkie punkty powinny zawierać się w przedziale ograniczonym liniami kontrolnymi i być równomiernie rozmieszczone wokół linii centralnej (Szczepańska, Kmiecik 2005).

Jako zakres dopuszczalnych wahań parametrów wód podziemnych przyjmuje się (Ciężkowski in., 2007):

$$\bar{x} \pm 2\delta,$$

gdzie:

\bar{x} – wartość oczekiwana (średnia prawdziwa wartość),

δ – odchylenie standardowe.

Zakres wahań jest zgodny z ustalonym rozrzutem wyników dla wód pitnych który został podany w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (RMZ, 2007).

OCENA STABILNOŚCI PARAMETRÓW HYDROGEOCHEMICZNYCH

Za pomocą kart kontrolnych pojedynczych pomiarów można analizować stabilność zgodnie z wymogami przedstawionymi w normie PN-ISO 5725-6 (2002). Ocena stabilności obrazowo pokazano na przykładzie analizy wody z ujęcia Solec II Karol (fig. 3).

Na podstawie wykonanych wykresów stwierdza się, że stężenie sumy składników stałych pozostaje w granicach kontrolnych. Jednakże, obserwuje się skokowe zmiany wartości ogólnej mineralizacji. Stężenie jonu Cl^- z każdym rokiem wzrasta, a pojedyncze wartości pomiarów wykraczają poza wewnętrzną (ostrzegawczą) granicę kontrolną, dlatego należy to dokładniej zbadać w celu zidentyfikowania źródeł błędów i ich usunięcia. Ustalono, że na karcie kontrolnej stężenie Na^+ również wykazuje niewielkie zmiany skokowe,

pomimo tego jego wartości znajdują się wewnątrz granic ostrzegawczych 2δ – z wyjątkiem jednej. Na kartach kontrolnych składników swoistych: I^- , F^- i H_2S , stwierdzono, że wyniki stężeń w wodach leczniczych generalnie mieszczą się w przedziale $\bar{x} \pm 2\delta$. Jedynie dla F^- położenie dwóch kolejnych punktów znajduje się poza wewnętrznymi granicami kontrolnymi co jest nazywane sygnałem i może dać podstawę do zakwestionowania dokładności badanego parametru (Thompson, Kondracki, 1994).

Obserwowane skokowe zmiany stężeń składników przypuszczalnie wynikają z tego, że badania przeprowadzono w różnych laboratoriach analitycznych stosujących odmienną metodykę oznaczeń składników chemicznych i różne deklarowane przez laboratoria granice oznaczalności, co w rezul-

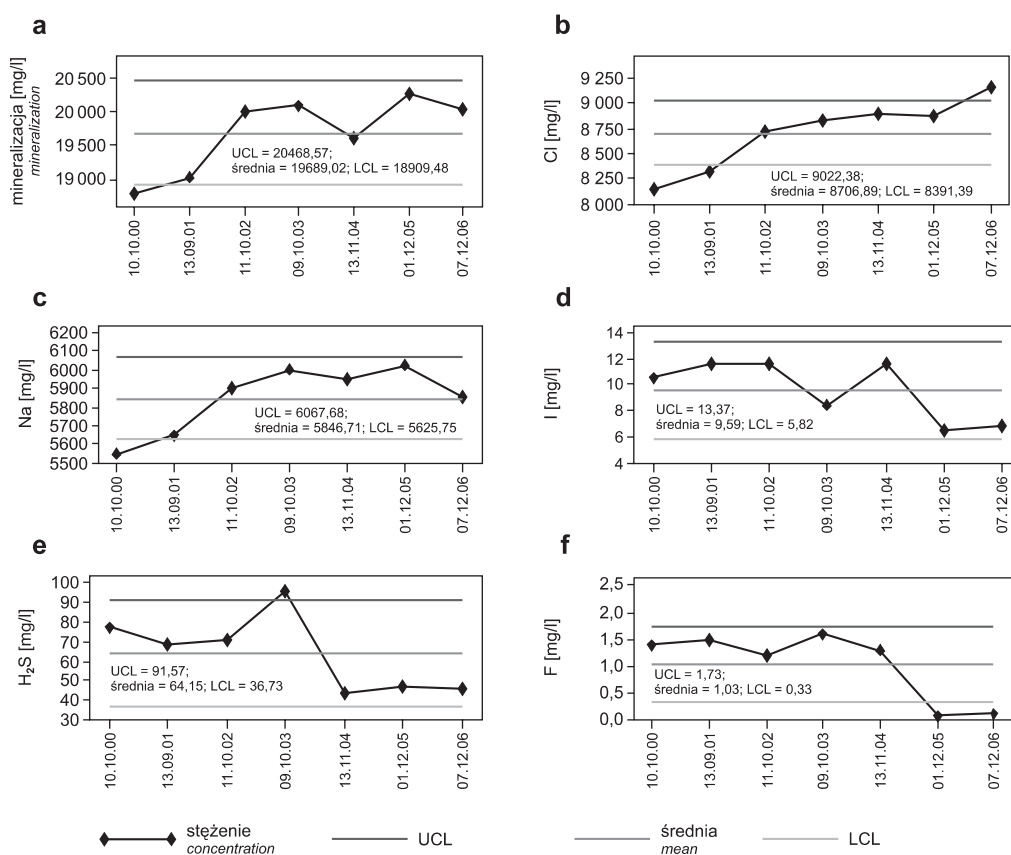


Fig. 3. Karty kontrolne pomiarów stężeń: a – mineralizacji, b – Cl^- , c – Na^+ , d – I^- , e – H_2S , f – F^-

Control cards of measurements: a – mineralization, b – Cl^- , c – Na^+ , d – I^- , e – H_2S , f – F^-

tacie daje różny stopień dokładności uzyskiwanych wyników (Szczepańska, Kmieciak, 2005). Do 2003 r. analizy chemiczne wykonywano metodą miareczkową, zaś od 2004 r. kationy i aniony (makro- i mikroskładniki) oznaczano głównie przy użyciu spektrometru masowego z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-MS 6100. Jednakże, metoda ta nie pozwalała wiarygodnie oznaczyć m.in. Γ^- , gdyż zaniżała jego wynik, czego efektem są zmiany stężeń. Oznaczenia wykonywano również przy pomocy spektrofotometru, a obecnie chromatografii jonowej (np. dla F^-).

Na podstawie kart kontrolnych, określono dopuszczalny zakres wahań stężeń składników swoistych w wodach leczniczych Solca-Zdroju, który posłużył do określenia typu hydrogeochemicznego wody. W tabeli 2 porównano ustalony zakres wahań z wartościami granicznymi podanymi w przepisach prawnych.

Przedstawiona charakterystyka została uzupełniona o wstępną ocenę trendów zmian w czasie dla poszczególnych stężeń składników z ujęć wód leczniczych. Trendy zbadano

przy pomocy programu GWStat. Na podstawie wyników badań zaobserwowano pojawienie się istotnych statystycznie trendów zmian (fig. 4). Do badań wykorzystano wyniki analiz z sześciu lat, co jest okresem zbyt krótkim, aby można jednoznacznie stwierdzić występowanie istotnych statystycznie trendów zmian. Ich analiza w układzie czasowym przedstawia się następująco:

- stężenie jonów Na^+ – stwierdzono brak trendu liniowego,
- stężenie jonów Cl^- – występuje istotny statystycznie trend rosnący na poziomie istotności $P = 0,0015$.

Zaobserwowany istotny statystycznie trend rosnący dla jonów Cl^- jest prawdopodobnie wynikiem dopływu wód o wyższej mineralizacji. Jego pochodzenie może być związane również z ługowaniem mioceńskich osadów solanarnych, jak i z obecnością reliktowych wód morskich (Dowgiało, 1973). Stężenia jonów Na^+ utrzymują się na zbliżonym poziomie, są stabilne, nie wykazując tendencji do zmian.

Tabela 2

Typ hydrogeochemiczny wody z uwzględnieniem składników swoistych
Hydrogeochemical type of water with concentration of specific components

Składnik swoisty	Wartość graniczna wg Dz.U. Nr 32, poz.220; Dz.U. Nr 80, poz. 565	Dopuszczalny zakres wahań $\bar{x} - 2\delta \geq$ wartość graniczna		
		Szyb Solecki	Solec II Karol	Solec 2B
Jodki	1	7,91	5,82	4,38
Fluorki	2	0,99	0,33	0,42
Siarczki	1	110,10	36,73	183,79
Typ hydrogeochemiczny z uwagi na zawartość składników swoistych		woda siarczkowo-jodkowa		

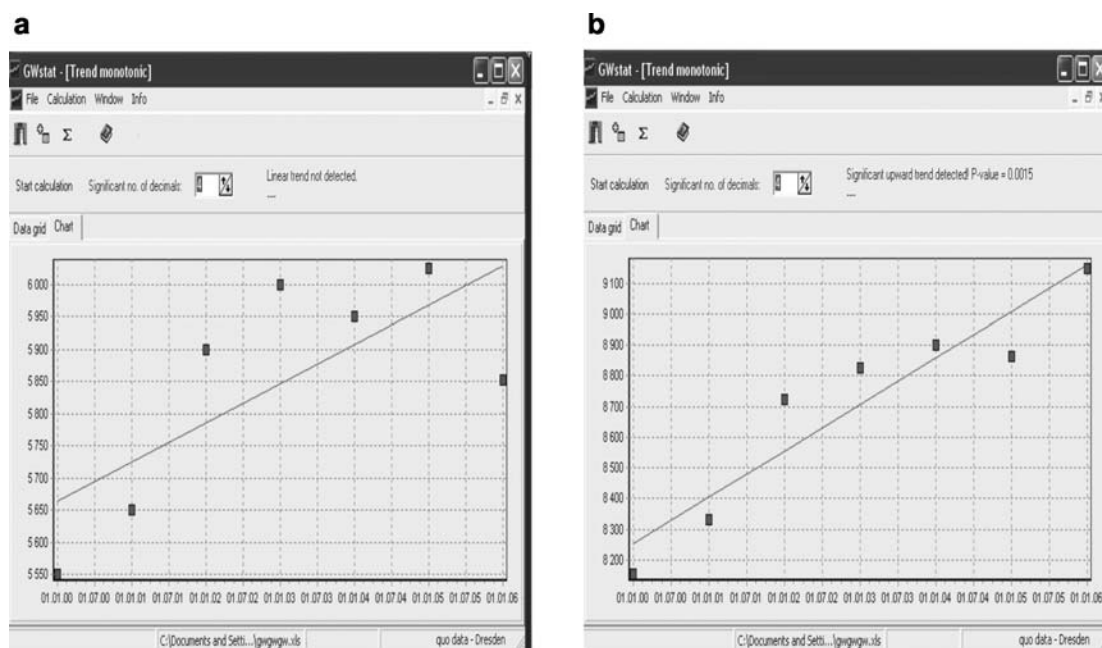


Fig. 4. Ocena trendów zmian w układzie czasowym dla wód ujęcia Solec II Karol:
a – stężenia jonów Na^+ ; b – stężenia jonów Cl^-

Evaluation of variation trends in time of groundwater from the Solec II Karol intake: a – Na^+ concentrations; b – Cl^- concentrations

WNIOSKI

Wykorzystana metoda kart kontrolnych przyniosła oczekiwane efekty. Uzyskane wyniki pozwoliły na stwierdzenie, że analizowane składniki z ujęć w Solcu-Zdroju, zasadniczo mieszczą się w wewnętrznych granicach kontrolnych w przedziale $\bar{x} \pm 2\delta$. Z tego powodu ich skład chemiczny można uznać za stabilny, a wody za lecznicze. Badane wody z ujęć w Solcu-Zdroju spełniają również kryteria jakości dla wód do picia określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (RMZ, 2007).

Wyznaczając trendy zmian w czasie wybranych parametrów, zaobserwowano pojawienie się trendu rosnącego dla jonu Cl^- , natomiast dla jonu Na^+ brak trendu liniowego. Za-

obserwowane tendencję należy wiązać z genezą wód określaną jako proces mieszania się wód pochodzenia infiltracyjnego z reliktowymi wodami morskimi (Dowgiałło, 1973; Zuber i in., 1997).

Ważną kwestią jest wyjaśnienie warunków formowania się składu chemicznego omawianych wód, co będzie przedmiotem dalszych badań.

Artykuł został napisany na podstawie pracy magisterskiej zrealizowanej w Katedrze Geologii Żyłowej i Górniczej, Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, pod opieką naukową dr inż. Lucyny Rajchel.

LITERATURA

- CIEŻKOWSKI W., KIELCZEWA B., LATOUR T., LIBER E., PRZYLIBSKI T.A., SZIWA D., ŻAK S., 2007 – Dopuszczalne wahania eksploatacyjnych i fizyczno-chemicznych parametrów wód leczniczych. Zasady ustalania. Oficyna Wydawnicza PWroc., Wrocław.
- DOWGIAŁŁO J., 1973 – Wyniki badań składu izotopowego tlenu i wodoru w wodach podziemnych Polski południowej. Inst. Geol., Warszawa.
- DOWGIAŁŁO J., PACZYŃSKI B., red., 2002 – Podział regionalny wód leczniczych Polski. W: Ocena zasobów dyspozycyjnych wód potencjalnie leczniczych. Poradnik metodyczny. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- HERMAN G., GAĞOL J., 2006 – Wody podziemne aglomeracji kieleckiej i Buska Zdroju. W: LXXVII Zjazd Naukowy Pol. Tow. Geol.: 205–209. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- KULIKOWSKA J., 1976 – Przyczyny do poznania genezy wód mineralnych rejonu Buska i Solca oraz możliwości zwiększania ich zasobów. *Prob. Uzdr.*, **6/8**: 191–212.
- LIPIEC I., 2008 – Chemizm wód leczniczych Buska Zdroju i Solca Zdroju. Praca magisterska. Arch. AGH, Kraków.
- PACZYŃSKI B., SADURSKI A., red., 2007 – Hydrogeologia regionalna Polski. Tom II. Wody mineralne, lecznicze i termalne oraz kopalniane. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- RMZ, 2007 – Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. Nr 61, poz. 417.
- RRM, 2006 – Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 14 lutego 2006 r. w sprawie złóż wód podziemnych zaliczonych do solanki, wód leczniczych i termalnych oraz złóż innych kopalin leczniczych, a także zaliczenia kopalin pospolitych z określonych złóż lub jednostek geologicznych do kopalin podstawowych. Dz.U. Nr 32, poz. 220.
- SZCZEPAŃSKA J., KMIĘCIK E., 2005 – Ocena stanu chemicznego wód podziemnych w oparciu o wyniki badań monitoringowych, Wyd. AGH, Kraków.
- SZCZEPAŃSKA J., DRZYMAŁA M., 2008 – Ocena stabilności parametrów fizykochemicznych wód leczniczych rejonu Buska Zdroju. Arch. Katedry HGI AGH, Kraków.
- THOMPSON J. R., KONDRACKI J., 1994 – Statystyczne sterowanie procesem. Metoda Deminga etapowej optymalizacji jakości, AOF PJJ, Warszawa.
- USTAWA z dnia 28 lipca 2005 r. o lecznictwie uzdrowiskowym, uzdrowiskach i obszarach ochrony uzdrowiskowej oraz gminach uzdrowiskowych. Dz.U. Nr 167, poz. 1399.
- WALCZOWSKI A., 1976 – Szczegółowa mapa geologiczna Polski w skali 1:50 000, ark. Stopnica (918) z objaśnieniami. Inst. Geol., Warszawa.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A., 1994, 1995 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. T. I (1994) i II (1995). Bibl. Monit. Środ. PIOŚ, Warszawa.
- ZUBER A., WEISE S.M., OSENBROCK K., MATEŃKO T., 1997 – Origin and age of saline waters in Busko Spa (Southern Poland) determined by isotope, noble gas and hydrochemical methods; evidence of interglacial and pre-Quaternary warm climate recharges. *Appl. Geochem.*, **12**: 643–660.

SUMMARY

The study area is located near Busko Spa, Poland (Fig. 1). Therapeutic waters occur in the Solec Spa region. The simplified hydrochemical characteristics of the waters (from the Szyb Solecki, Solec 2B, Solec II Karol boreholes) are presented in Table 1. Two types of therapeutic waters available in this area include: $\text{Cl-SO}_4\text{-Na}$, H_2S and Cl-Na , H_2S . These waters occur within the Cretaceous and Jurassic sedimentary rocks. The stability estimation for the mineralization and Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} and Γ ions was performed using the SPSS program. The computer program enabled a statistical quality control and enhanced the rapid changes of ions concentration. It might be caused by the different

methodologies performed for quantification of the chemical components. However, the concentration of ions is within the range bounded by the control lines $\bar{x} \pm 2\delta$, thus the chemical composition may be regarded as stable. Moreover, the trends of quality changes of the therapeutic waters were studied. The methodology used included the GWStat program. A significant ascending trend of chloride ions can be observed on the diagrams. The increase in Cl^- ions concentration is mainly due to an ascent from deeper-located and more mineralized aquifer waters or their mixing with waters from the infiltration level.