

## OCENA STABILNOŚCI SKŁADU CHEMICZNEGO WÓD LECZNICZYCH ZE ZDROJU GŁÓWNEGO W KRZESZOWICACH

### ASSESSMENT OF STABILITY OF CURATIVE WATERS CHEMICAL COMPOSITION FROM ZDRÓJ GŁÓWNY IN KRZESZOWICE

JADWIGA SZCZEPAŃSKA-PLEWA<sup>1</sup>, EWA KMIECIK<sup>1</sup>, MAŁGORZATA DRZYMAŁA<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Zdrój Główny w Krzeszowicach ujmuje wody podziemne z utworów miocenijskich. Eksploatacja ujęcia prowadzona jest z przerwami od 1780 roku. Wody te wykorzystywane są wyłącznie na cele lecznictwa balneologicznego. Badania jakości wód ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach prowadzone są przez Katedrę Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH od 2002 roku. Próbkę pobierane są w odstępach miesięcznych. Składniki chemiczne (17 składników) oznaczane są w laboratorium KHGI metodą ICP-AES (PN-EN ISO 11885:2001), natomiast H<sub>2</sub>S oznaczany jest w akredytowanym laboratorium Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie, zgodnie z normą PN-C-04566.03:1982. W okresie od 31.01.2004 do 31.03.2008 pobrano ogółem 51 próbek. Ocena stabilności składu chemicznego wód ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach przeprowadzono dla trzech składników głównych, decydujących o typie hydrogeochemicznym: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> oraz składnika swoistego – siarkowodoru (H<sub>2</sub>S). Do identyfikacji obserwacji odstających zastosowano wykresy skrzynkowe. W celu weryfikacji rozkładu opisującego dane wykorzystano test Shapiro-Wilka. Ocena stabilności oznaczeń przeprowadzono z wykorzystaniem metody kart kontrolnych (Szczepańska, Kmiecik, 1998, 2005). Z przeprowadzonej analizy uzyskano następujące wnioski: stężenia głównych składników: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup> i Mg<sup>2+</sup> w wodach ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach mieszczą się w przedziale  $\bar{x} \pm 2\sigma$ , a zatem należy je uznać za stabilne; składniki te wpływają na typ hydrogeochemiczny wody – ich stężenia stanowią więcej niż 20% mval; stwierdzono rosnący trend wartości stężeń siarkowodoru w czasie, jednak na podstawie analizy przeprowadzonej z wykorzystaniem programu GWSTAT stwierdzono, że z prawdopodobieństwem 95% nie jest on statystycznie istotny.

**Słowa kluczowe:** jakość wody, stabilność, trendy, Krzeszowice.

**Abstract.** Zdrój Główny in Krzeszowice intakes sulfide waters from Miocene deposit. Exploitation of this intake has run since the 1780. Water from Zdrój Główny is being used only for balneological treatment. Since the 2002 Department of Hydrogeology and Geology Engineering (AGH – University of Science and Technology) has led up continuous monitoring of its water quality. Average interval between consecutive samplings was ca. one month. Samples were filtered through membrane filter (0.45 μm) and transported to laboratory. Chemical analyses of 17 elements were performed with ICP-AES method (PN-EN ISO 11885:2001) and H<sub>2</sub>S determination were performed in the accredited laboratory according to norm PN-C-04566.03:1982. Between January 2004 and March 2008 51 samples were collected. The assessment of stability was performed for components, which influence on the hydrogeochemical type of water: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and H<sub>2</sub>S (RMZ, 2006). To identify and reject outliers there were used Box-and-Whisker Plots. Verification of data distribution was made on the base of results from the Shapiro-Wilk Test. Control charts (Szczepańska, Kmiecik, 1998, 2005) were used to assess the stability of examined components. On the basis of this analysis the following information was derived: the content of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> in water from Zdrój Główny in Krzeszowice is stable (most of values are in range  $\bar{x} - 2\sigma, \bar{x} + 2\sigma$ ); SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> influences on the hydrogeochemical type of water (their content is greater than 20% mval); the upward trend for H<sub>2</sub>S was detected, however detailed analysis with GWstat programme showed, that this trend is statistically non-significant (for 95% confidence level).

**Key words:** water quality, stability, trends, Krzeszowice.

<sup>1</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: jsz@agh.edu.pl, ewa.kmiecik@agh.edu.pl, malgorzata.drzymala@agh.edu.pl

## WSTĘP

Zdrój Główny w Krzeszowicach ujmuje wody podziemne z utworów mioceńskich. Wody te wykorzystywane są wyłącznie na cele lecznictwa balneologicznego, prowadzonego przez Ośrodek Rehabilitacji Narządu Ruchu Krzeszowice, zatem ich skład chemiczny nie powinien ulegać zmianom w czasie.

Rozporządzenie Rady Ministrów (RRM, 2006) w §2.1. stwierdza, że „do wód leczniczych zalicza się wody podziemne o naturalnej zmienności cech fizycznych i chemicznych”. Natomiast Rozporządzenie Ministra Zdrowia (RMZ, 2006) w §1 stwierdza, że oceny właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i klimatu dokonuje się na podstawie udokumentowanych badań, które powinny trwać co najmniej 3 lata.

Parametry jakości wód leczniczych: mineralizacja, zawartość makroskładników (kationów i anionów), składników swoistych oraz temperatura powinny charakteryzować się stabilnymi wartościami w funkcji czasu. Obowiązujące przepisy prawne (RRM, 2006; RMZ 2006) nie definiują dopuszczalnego zakresu zmian składników chemicznych dla wód leczniczych. W pracy Ciężkowskiego i innych (2007) przyjęto dopuszczalny zakres wahań parametrów dla wód leczniczych na poziomie:

$$\bar{x} - 2\sigma, \bar{x} + 2\sigma$$

gdzie:

- $\bar{x}$  – wartość średnia danego parametru,
- $\sigma$  – odchylenie standardowe.

Jest on zatem zbieżny z aprobowanym rozrzutem wyników dla wód pitnych, podanym w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (RMZ, 2007), gdzie dopuszczalny zakres rozrzutu wyników oznaczeń wskaźników chemicznych wód pitnych przyjmuje się jako dwukrotność odchylenia standardowego od wartości średniej.

Wartości stężeń składników chemicznych: makroskładników decydujących o typie hydrogeochemicznym wody i składników swoistych wód leczniczych są nieraz niższe od wartości granicznych podanych w przepisach prawnych. W tym przypadku przyjmuje się zasadę, że wartość średnia stężeń pomniejszona o podwójne odchylenie standardowe musi być co najmniej równa wartości granicznej składnika chemicznego, podanej w obowiązujących przepisach prawnych (RMZ, 2006; RRM, 2006):

$$\bar{x} - 2\sigma \geq \text{wartość graniczna}$$

Z charakterystyki rozkładu normalnego wynika, że w przedziale  $\pm 2\sigma$  względem wartości średniej  $\bar{x}$  mieści się 95,4% obserwacji. Pozostałe 4,6% przypada na oba skrajne obszary, tak więc w każdym z nich znajdzie się 2,3% wyników.

W podanym warunku ( $\bar{x} - 2\sigma$ ) statystycznie 2,3% wyników będzie przekraczało wartość graniczną, a zatem pojedyncze notowane stężenia analizowanego składnika mogą być niższe od wartości granicznej podanej w przepisach prawnych.

## CHARAKTERYSTYKA OBIEKTU BADAŃ

Zdrój Główny to najstarsze i obecnie jedyne czynne ujęcie wody siarczkowej ze złoża Krzeszowice I. Zlokalizowane jest w centrum Krzeszowic. Eksploatacja ujęcia prowadzona jest z przerwami od 1780 r.

Obecnie wydobywanie wód Zdroju Głównego odbywa się na podstawie koncesji nr 10/2000 wydanej przez Ministra Środowiska dnia 31.10.2000 r. Okres ważności decyzji koncesyjnej został określony na 20 lat. Zdrój ma charakter naturalnego wypływu ujętego w formie studni szybowej o głębokości 5,36 m i średnicy 2,1 m (Tomaszewska i in., 2001).

Prowadzone przez UZG Krzeszowice systematyczne pomiary i obserwacje wykazują, iż średni wydatek Zdroju wynosi 1,2 m<sup>3</sup>/h. Woda ze Zdroju Głównego wykorzystywana jest wyłącznie na cele lecznictwa balneologicznego, prowadzonego przez Ośrodek Rehabilitacji Narządu Ruchu Krzeszowice. Zabiegi dla chorych wykonywane są m.in. w zakresie: inhalacji, balneohydroterapii, kinezyterapii, masażu i fizykoterapii (Tomaszewska i in., 2001).

## WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

W granicach terenu górniczego Krzeszowice I występują trzy piętra wodonośne (czwartorzędowe, mioceńskie, jurajsko-kredowe), wśród których wyróżnia się dwa poziomy wód mineralnych o zróżnicowanym składzie chemicznym i innych głębokościach występowania, które oddziela zespół skał ila-

sto-marglistych. Wody poziomu niższego (jurajsko-kredowe) występują w spękanych i skrasowiałych wapieniach oraz w osadach piaszczystych. Wody poziomu mioceńskiego, uznane za wody lecznicze, związane są z serią mioceńskich ilów z gipsami (Tomaszewska i in., 2001).

Zasilanie tej warstwy odbywa się na skutek bezpośredniej infiltracji opadów atmosferycznych na wychodniach serii gipsowej oraz pośrednio poprzez osady czwartorzędowe i serię łupków spiralisowych. Wody tego piętra charaktery-

zuje podwyższona mineralizacja rzędu 3 g/l. Są to wody typu siarczanowo-wapniowo-magnezowego, siarczkowe [ $\text{SO}_4\text{-Ca-Mg (H}_2\text{S)}$ ].

## METODYKA BADAŃ

Badania jakości wód ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach prowadzone są przez Katedrę Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH od 2002 r. Próbki pobierane są w odstępach miesięcznych, zgodnie z wytycznymi stosowanymi w monitoringu wód podziemnych (Witczak, Adamczyk, 1994, 1995) oraz procedurą dotyczącą poboru próbek wód opisaną w normach serii PN-EN 5667 (m.in. PN-ISO 5667-11:2004, PN-ISO 5667-14:2004, PN-EN ISO 5667-3:2005, PN-EN 5667-1:2007). Przed pobraniem próbki woda z ujęcia spuszcza się przez około 20 min. Następnie badane są parametry stabilności: temperatura, odczyn pH oraz przewodność elektrolityczna właściwa. Kryterium stabilności zostaje osiągnięte wtedy, gdy wyniki dla trzech kolejnych pomiarów nie różnią się więcej niż:  $0,2^\circ\text{C}$  dla temperatury, 0,1 jednostki dla odczynu pH oraz 5% dla przewodności elektrolitycznej właściwej. Po osiągnięciu stabilności woda filtrowana jest za pomocą fil-

tra membranowego o średnicy porów 0,45  $\mu\text{m}$  i pobierana do pojemników polietylenowych. W celu utrwalenia do próbek dodawany jest stężony kwas azotowy w ilości 1  $\text{cm}^3$  kwasu na 100  $\text{cm}^3$  próbki. Próbkę przeznaczoną do analizy  $\text{H}_2\text{S}$  pobierana jest do 500 ml pojemnika z ciemnego szkła z korkiem szlifowanym i utrwalana wodorotlenkiem sodu z wersenianem disodu. Tak przygotowane próbki dostarczane są do laboratorium w terminie nie dłuższym niż 24 h. Składniki chemiczne (17 składników) oznaczane są w laboratorium KHGI metodą ICP-AES (atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie) za pomocą spektrometru PLASMA 40 firmy Perkin Elmer, natomiast  $\text{H}_2\text{S}$  oznaczany jest w akredytowanym laboratorium Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie, zgodnie z normą PN-C-04566.03:1982.

W okresie od 31.01.2004 do 31.03.2008 pobrano ogółem 51 próbek.

## OCENA ZMIAN SKŁADU CHEMICZNEGO WÓD

Ocenę zmian składu chemicznego wód ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach przeprowadzono dla trzech składników głównych, decydujących o typie hydrogeochemicznym:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  oraz składnika swoistego – siarkowodoru ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Analizę składników głównych prowadzono dla danych przeliczonych na % mval. Szczegółowej ocenie poddano dane z lat 2004–2008. Wcześniejsze wyniki charakteryzowały się większą zmiennością, wynikającą ze zmiany metodyki oznaczeń składników chemicznych, zmiany operatorów, a cały zbiór danych nie spełniał warunku normalności rozkładu. Dane literaturowe (Szczepańska, Kmiecik, 2005; Kmiecik i in., 2007) wskazują ponadto, że przy zastosowaniu metodyki opisanej w niniejszej pracy, bardzo długi szereg czasowy uniemożliwia właściwą ocenę tendencji zmian jakości wód w układzie czasowym.

Do opracowania danych wykorzystano programy QI Analyst 3.5DB oraz SPSS v. 14PL.

### IDENTYFIKACJA OBSERWACJI ODSTAJĄCYCH

Do identyfikacji obserwacji odstających wykorzystano wykresy typu skrzynka z wąsami (fig. 1). Skrzynka przedstawia medianę, kwartyle (25% i 75%) i wartości odstające – leżące w odległości od 1,5 do 3,0 długości skrzynki od jej

górnego lub dolnego krawędzi. Długość skrzynki jest równa rozstępowi ćwiartkowemu.

Widoczne na rysunkach pojedyncze obserwacje odstające zostały wyłączone z dalszej analizy.

### WERYFIKACJA ROZKŁADU DANYCH

Do weryfikacji rozkładu danych można wykorzystać procedurę eksploracji dostępną w programie SPSS (test Shapiro-Wilka – tabela 1). Wartość istotności mniejsza niż 0,05 wskazuje, iż dane istotnie różnią się od rozkładu normalnego.

Stężenia siarczanów, wapnia i magnezu charakteryzują się rozkładem normalnym (tab. 1), rozkład stężeń siarkowodoru jest logarytmiczno-normalny (fig. 2).

### ANALIZA KART KONTROLNYCH

Na figurach 3–5 przedstawiono karty kontrolne pojedynczych pomiarów stężeń składników określających typ hydrogeochemiczny wód ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach.

Linia centralna (CL) na karcie leży na wysokości wartości średniej wyników pomiarów. W odległości  $\pm 3$  odchy-

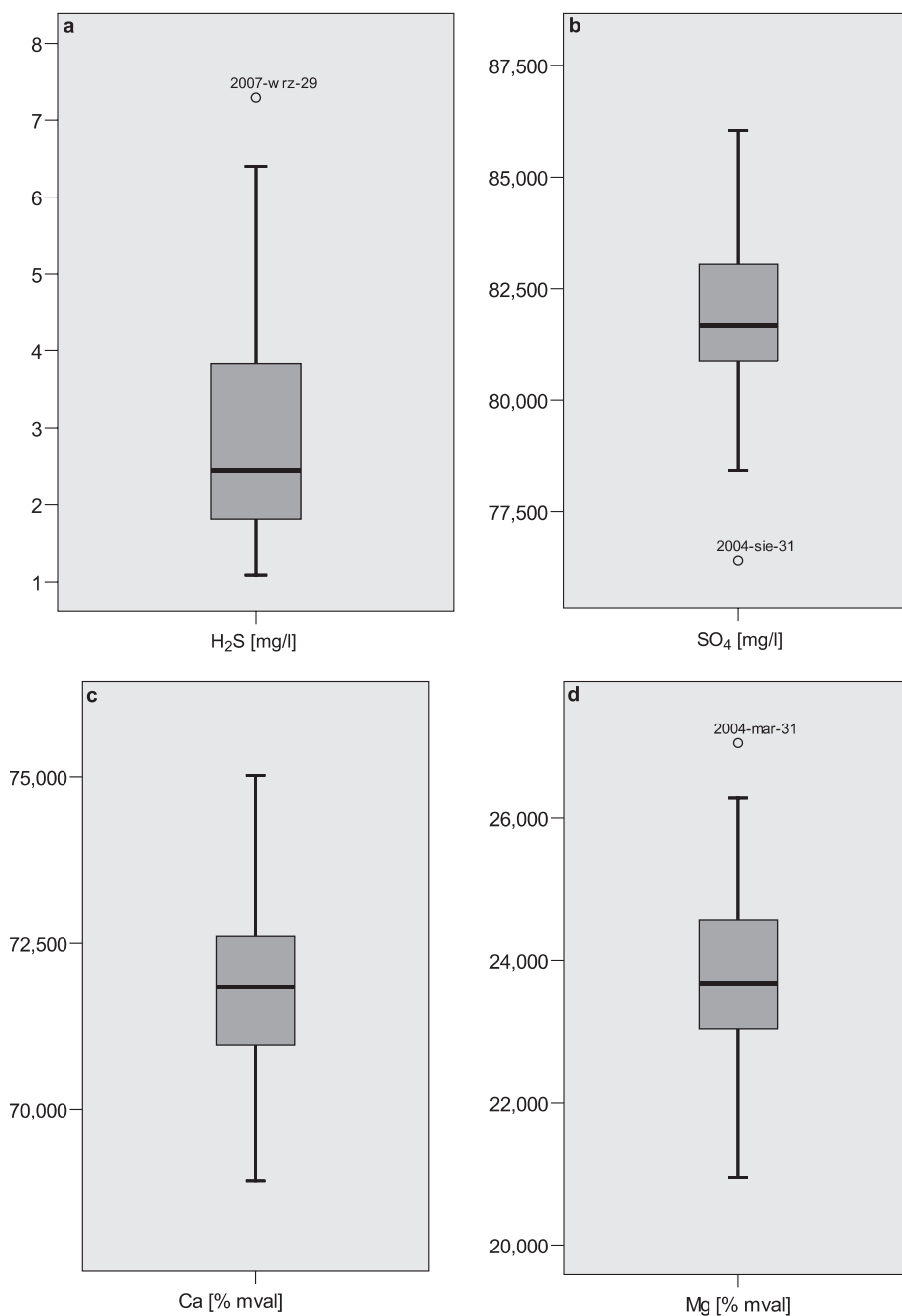


Fig. 1. Wykresy typu skrzynka z wąsami dla: a – H<sub>2</sub>S; b – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; c – Ca<sup>2+</sup>; d – Mg<sup>2+</sup>

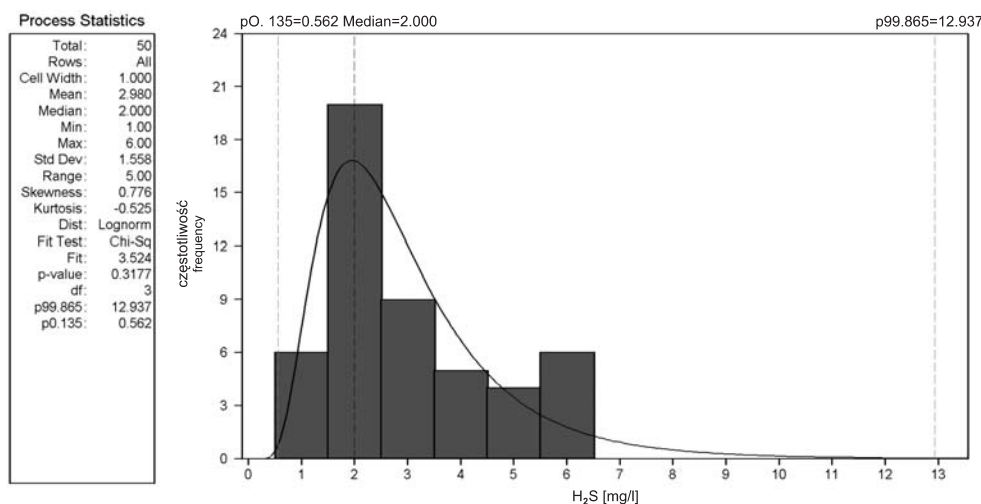
Box-and-Whisker Plots for: a – H<sub>2</sub>S; b – SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; c – Ca<sup>2+</sup>; d – Mg<sup>2+</sup>

Tabela 1

Testy Shapiro-Wilka normalności rozkładu dla analizowanych wskaźników w wodach ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach

The Shapiro-Wilk Tests of normal distribution for examined components of water from Zdrój Główny in Krzeszowice

Wskaźnik	Statystyka Shapiro-Wilka	Istotność
Ca <sup>2+</sup> [% mval]	0,980	0,534
Mg <sup>2+</sup> [% mval]	0,984	0,738
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [% mval]	0,968	0,201
H <sub>2</sub> S [mg/l]	0,893	0,000

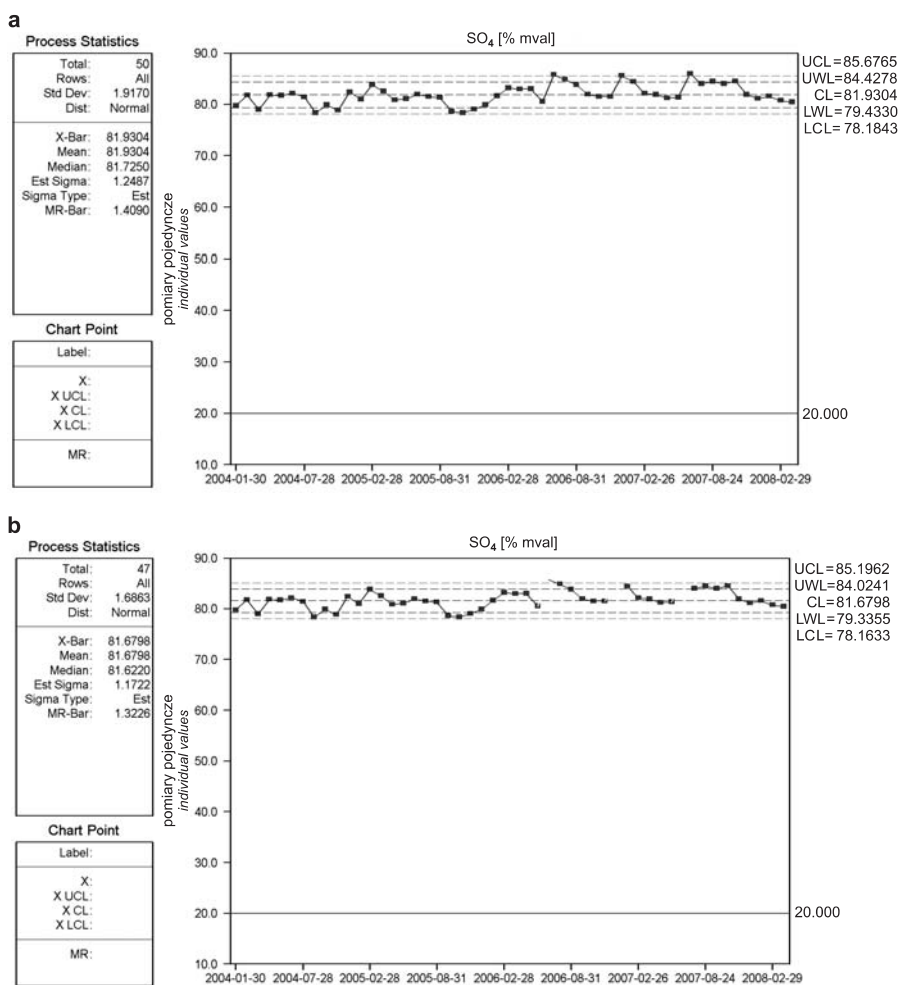


**Fig. 2. Histogram rozkładu stężeń siarkowodoru (H<sub>2</sub>S) z testem rozkładu**

Wartość istotności p-value > 0,05 wskazuje na logarytmiczno-normalny charakter rozkładu

Histogram of distribution of H<sub>2</sub>S concentrations with distribution test

The value of significance p-value > 0.05 shows, that distribution is log-normal



**Fig. 3. Stężenie siarczanów (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) w wodach ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach**

a) karta kontrolna pojedynczych pomiarów; b) karta kontrolna pojedynczych pomiarów po wyłączeniu obserwacji odstających

Concentration of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in water from Zdrój Główny in Krzeszowice

a) control chart of individual values; b) control chart of individual values after outliers rejecting

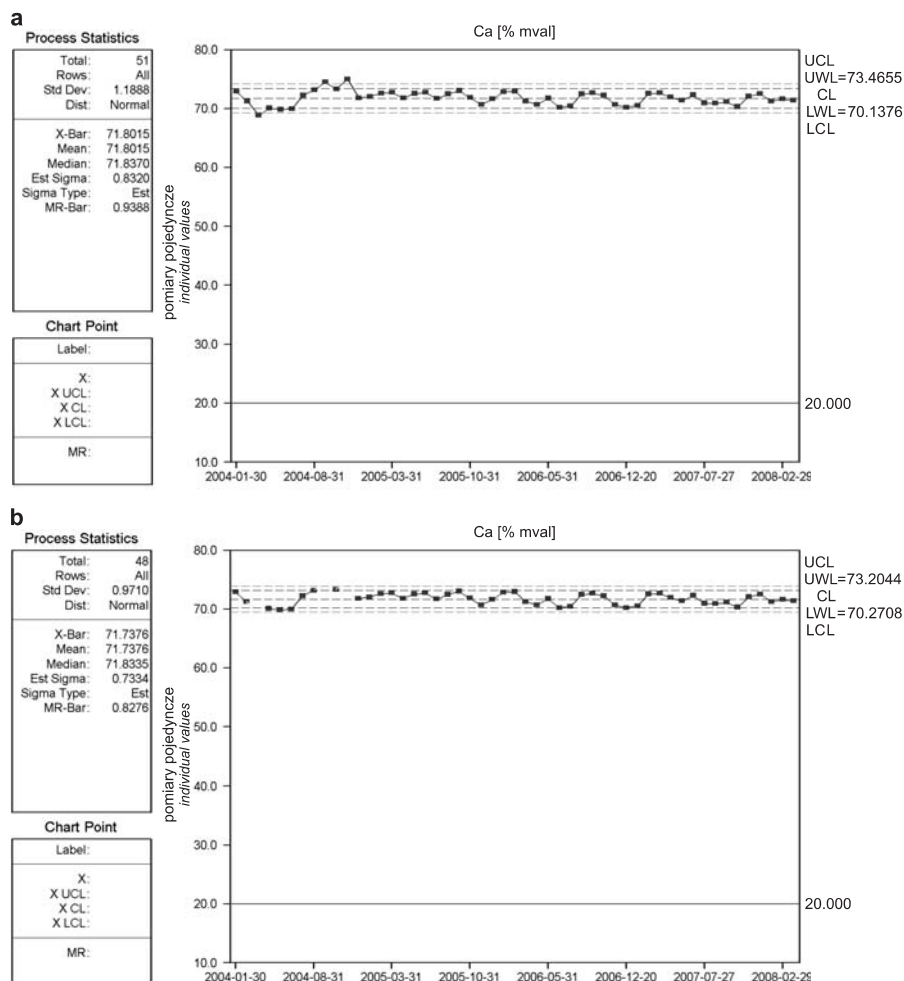


Fig. 4. Stężenie wapnia ( $\text{Ca}^{2+}$ ) w wodach ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach

a) karta kontrolna pojedynczych pomiarów; b) karta kontrolna pojedynczych pomiarów po wyłączeniu obserwacji odstających

Concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  in water from Zdrój Główny in Krzeszowice

a) control chart of individual values; b) control chart of individual values after outliers rejecting

nia standardowe od linii centralnej znajdują się zasadnicze granice kontrolne (*UCL*, *LCL*). Na karcie naniesione są również wewnętrzne granice kontrolne, tzw. granice ostrzegawcze, w odległości  $\pm 2$  odchylenia standardowe od linii centralnej (*UWL*, *LWL*). O jakości kontrolowanego parametru wnioskujemy na podstawie położenia na karcie punktów odpowiadających wartościom rejestrowanego parametru względem linii kontrolnych. Przekroczenie przez punkt zasadniczej linii kontrolnej nazywane jest sygnałem punktowym. Punkty leżące poza zasadniczymi liniami kontrolnymi *UCL* i *LCL* oznaczają, iż wynik pomiaru może być obciążony błędem grubym.

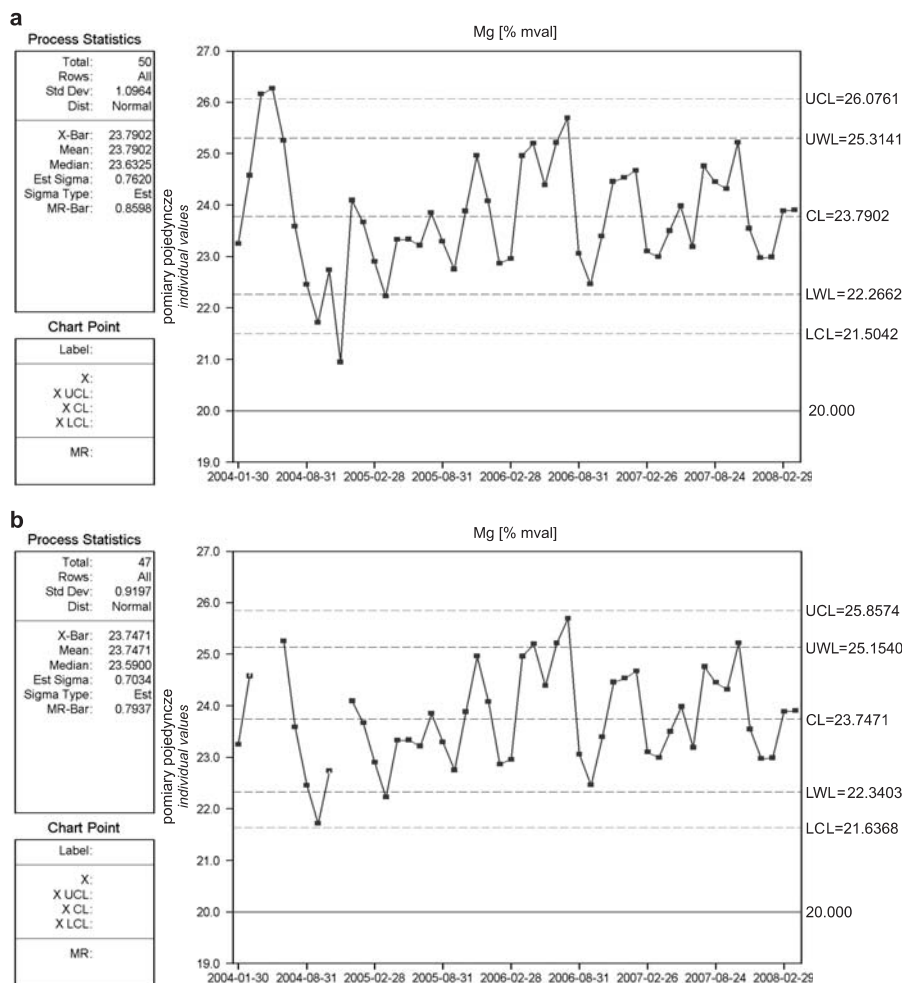
W przypadku wykreślenia wewnętrznych linii kontrolnych sygnałem jest również położenie dwóch kolejnych punktów (z dwóch kolejnych próbek) w obszarze pomiędzy zasadniczą linią kontrolną i pomocniczą linią wewnętrzną. Użycie linii wewnętrznych zwiększa zatem naszą czujność – reagujemy także na pozostanie dwóch kolejnych wyników w przedziale wartości „uregulowanych”, ale podejrzanie blisko linii zewnętrznej (tzw. sygnał sekwencyjny).

Według Rozporządzenia Ministra Zdrowia (RMZ, 2006) charakterystykę hydrochemiczną wody sporządza się na podstawie nazw anionów i kationów, których udział ilościowy w przeliczeniu na miligramorównoważniki (mval) w  $1 \text{ dm}^3$  przekracza 20%. Wartości te zostały zaznaczone na kartach kontrolnych w postaci linii referencyjnych.

Taki sposób konstrukcji kart kontrolnych jest odpowiedni w przypadku danych opisanych rozkładem normalnym. Jeśli dane charakteryzują się np. rozkładem logarytmiczno-normalnym, granice kontrolne na karcie opierają się na percentylach (fig. 6).

Na kartach kontrolnych analizowanych wskaźników widoczne są pewne tendencje zmian stężeń tych wskaźników w czasie oraz pojedyncze wyniki wykraczające nieznacznie poza zasadnicze granice kontrolne  $\pm 3s$ . W większości przypadków (fig. 3–6) przeważająca liczba punktów na kartach kontrolnych mieści się jednak w obszarze  $\pm 2s$ .

Z kart kontrolnych przedstawionych na figurach 3–6 wynika, że wartości analizowanych głównych składników ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) oraz składnika swoistego  $\text{H}_2\text{S}$  w wodach

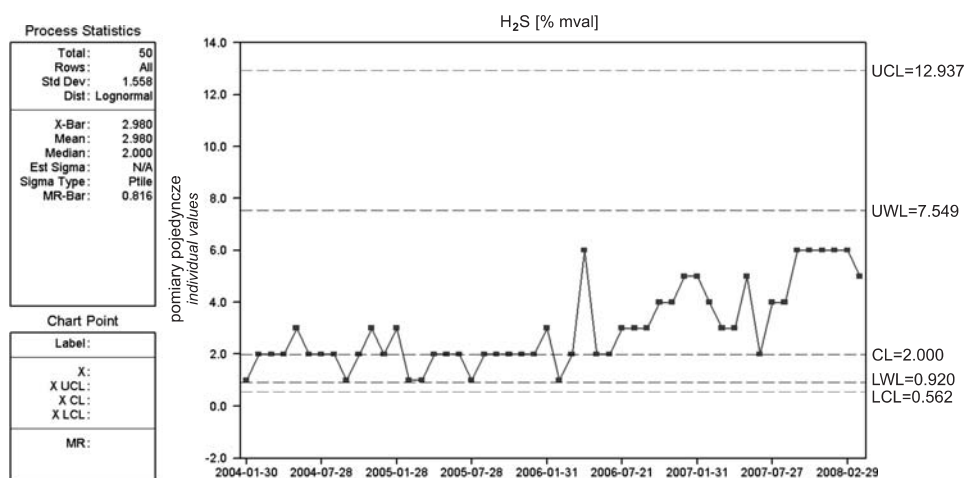


**Fig. 5. Stężenie magnezu  $Mg^{2+}$  w wodach ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach**

a) karta kontrolna pojedynczych pomiarów; b) karta kontrolna pojedynczych pomiarów po wyłączeniu obserwacji odstających

Concentration of  $Mg^{2+}$  in water from Zdrój Główny in Krzeszowice

a) control chart of individual values; b) control chart of individual values after outliers rejecting



**Fig. 6. Stężenie siarkowodoru  $H_2S$  w wodach ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach**

Karta kontrolna pojedynczych pomiarów z granicami kontrolnymi opartymi na percentylach (UCL – 90%, CL – 50%, LCL – 10%)

Concentration of  $H_2S$  in water from Zdrój Główny in Krzeszowice

Control chart of individual values with control limits based on percentiles (UCL – 90%, CL – 50%, LCL – 10%)

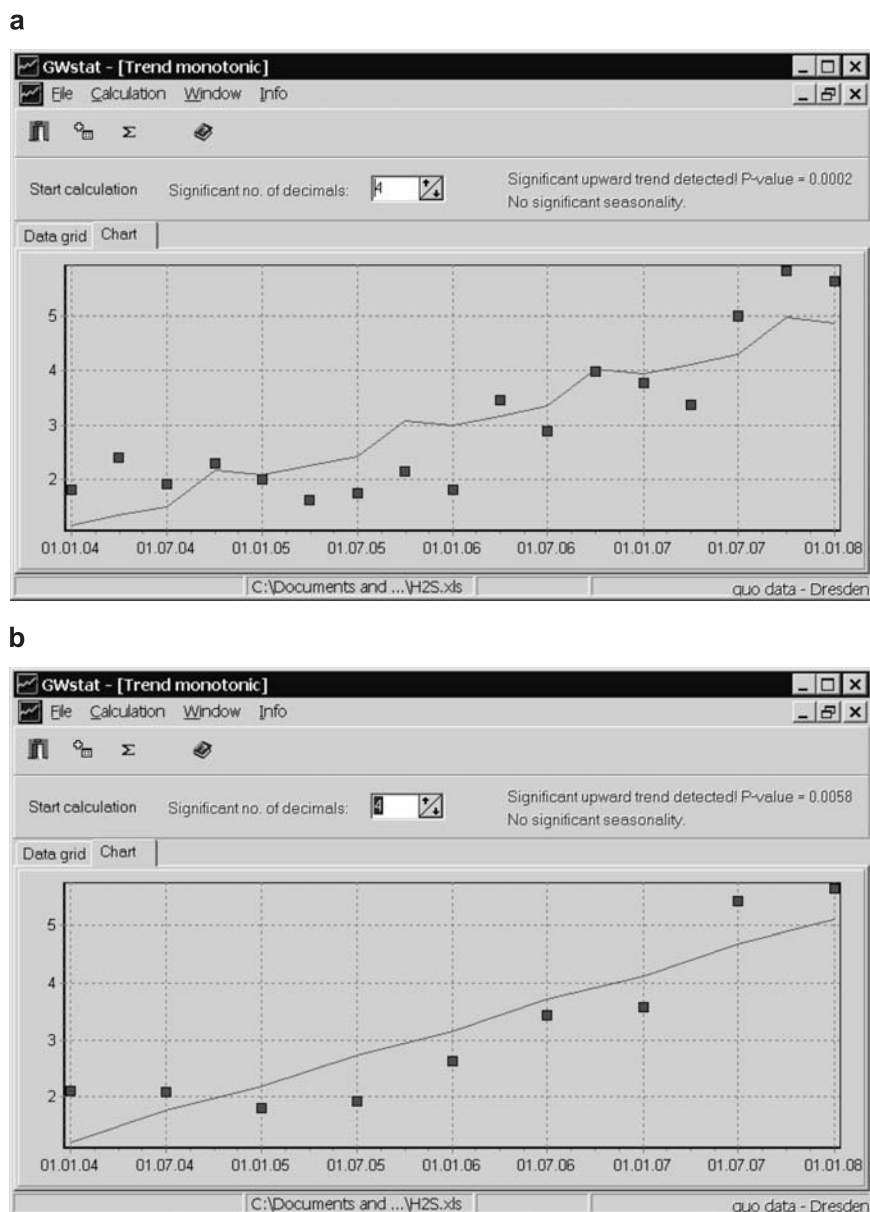
ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach w większości przypadków mieszczą się w obszarze wewnętrznych granic kontrolnych, co oznacza, że są stabilne.

We wszystkich przypadkach wartość średnia stężeń pomniejszona o podwójne odchylenie standardowe (na karcie kontrolnej jest to wartość odpowiadająca dolnej granicy ostrzegawczej, LWL) jest większa od wartości granicznej składnika chemicznego, podanej w obowiązujących przepisach prawnych.

Na karcie kontrolnej stężeń składnika swoistego – siarkowodoru (fig. 6) od 2006 r. widoczny jest trend rosnący stężeń tego wskaźnika w czasie. Warunek stabilności nie jest

spełniony, jednak stężenia te w trakcie prowadzenia badań nie spadały poniżej wartości granicznej 1 mg/l podanej w Rozporządzeniu (RMZ, 2006).

Oceny istotności statystycznej trendu składnika swoistego dokonano za pomocą programu GWSTAT, w układzie kwartalnym i półrocznym według metodyki podanej przez Gratha i innych (2001). Stwierdzony trend rosnący siarkowodoru w czasie jest istotny statystycznie na poziomie  $P = 0,0002$  (w układzie kwartalnym) oraz  $P = 0,0058$  (w układzie półrocznym). Zatem z prawdopodobieństwem 95% (na poziomie ufności 95%) nie jest statystycznie istotny (fig. 7).



**Fig. 7. Ocena trendów zmian stężeń siarkowodoru  $H_2S$  w wodach ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach [mg/l] w czasie:**  
**a) dane w układzie kwartalnym; b) dane w układzie półrocznym**

Assessment of trends of  $H_2S$  concentrations in water from Zdrój Główny in Krzeszowice [mg/l] in time period:  
 a) quarter data set; b) half-year data set



## PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy poddano szczegółowej analizie wyniki oznaczeń głównych składników ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) oraz składnika swoistego ( $\text{H}_2\text{S}$ ) w wodach leczniczych ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach. Do oceny stabilności tych wskaźników zastosowano metodykę zalecaną dla wód pitnych (RZM, 2007) i przyjętą przez Ciężkowskiego i innych (2007) dla wód leczniczych.

Stężenia głównych składników:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  w wodach ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach mieszczą się w przedziale  $\bar{x} \pm 2\sigma$ , a zatem należy je uznać za stabilne. Składniki te spełniają również kryterium dopuszczalnego położenia zakresu wahań parametrów jakościowych względem wartości granicznych ( $\bar{x} - 2\sigma \geq \text{wartość graniczna}$ ) po-

danych w przepisach prawnych (wartość graniczna 20% mval wg RMZ, 2006).

W trakcie prowadzonej oceny zmian stężeń składnika swoistego wód ze Zdroju Głównego, siarkowodoru, stwierdzono rosnący trend wartości tego wskaźnika w czasie. Szczegółowa analiza trendu za pomocą programu GWSTAT wykazała, że z prawdopodobieństwem 95% nie jest on statystycznie istotny. Stężenia składnika swoistego w trakcie prowadzenia badań nie spały poniżej wartości granicznej 1 mg/l (RMZ, 2006).

Zatem są to wody typu siarczanowo-wapniowo-magnezowego, siarczkowe [ $\text{SO}_4\text{-Ca-Mg}$  ( $\text{H}_2\text{S}$ )].

Praca finansowana w ramach umowy AGH 11.11.140.139.

## LITERATURA

- CIEŻKOWSKI W., KIELCZAWA B., LATOUR T., LIBER E., PRZYLIBSKI T. A., SZIWAD., ŻAK S., 2007 – Dopuszczalne wahania eksploatacyjnych i fizyczno-chemicznych parametrów wód leczniczych. Oficyna Wydaw. PWroc., Wrocław.
- GRATH J., SCHEIDLEDER A., UHLI S., WEBER K., KRALIK M., KEIMEL T., GRUBER S., 2001 – The EU Water Framework Directive: Statistical aspects of the identification of groundwater pollution trends, and aggregation of monitoring results. Final Report. Austrian Federal Ministry of Agriculture and Forestry, Environment and Water Management (ref.: 41.046/01-IV1/00 and GZ 16 2500/2-I/6/00); www.wfdgw.net.
- KMIECIK E., SZCZEPAŃSKA J., SZCZYGIEL M., CEBO K., 2007 – Metodyka oceny czasowych trendów zmian jakości wód podziemnych. *W: Współczesne problemy hydrogeologii*, t. 13, cz. 3: 571–594. AGH, Kraków.
- PN-C-04566.03:1982 – Woda i ścieki. Badania zawartości siarki i jej związków. Oznaczanie siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych metodą tiomerkurymetryczną. Polski Komitet Normalizacyjny. Warszawa
- PN-EN ISO 11885:2001 – Jakość wody. Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie. Polski Komitet Normalizacyjny. Warszawa
- PN-EN 5667-1:2007 – Wytyczne dotyczące opracowywania programów pobierania próbek i technik pobierania próbek. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
- PN-EN ISO 5667-3:2005 – Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
- PN-ISO 5667-11:2004 – Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
- PN-ISO 5667-14:2004 – Wytyczne dotyczące zapewnienia jakości podczas pobierania próbek wód środowiskowych i postępowania z nimi. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
- RMZ, 2006 – 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. Nr 80, poz. 565.
- 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 solanek, 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., KMIECIK E., 1998 – Statystyczna kontrola jakości danych w monitoringu wód podziemnych. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.
- SZCZEPAŃSKA J., KMIECIK E., 2005 – Ocena stanu chemicznego wód podziemnych w oparciu o wyniki badań monitoringowych. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.
- TOMASZEWSKA B., PLATA J., PORWISZ B., 2001 – Projekt zagospodarowania złoża (kopaliny podstawowej) wód leczniczych na obszarze górniczym „Krzeszowice I” Arch. ORNR, Krzeszowice.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A., 1994, 1995 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Tom I (1994) i II (1995). Bibl. Monit. Środ., PIOŚ, Warszawa.

## SUMMARY

In this paper the detailed analysis of main components ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) and specific component ( $\text{H}_2\text{S}$ ) of cure water from Zdrój Główny in Krzeszowice was performed.

Zdrój Główny in Krzeszowice intakes sulfide waters from tertiary deposit. Exploitation of this intake has run since the 1780. Water from Zdrój Główny is being used only for balneological treatment. Since the 2002 Department of Hydrogeology and Geology Engineering (AGH – University of Science and Technology) has led up continuous monitoring of its water quality.

Average interval between consecutive samplings was ca. one month. Samples were filtered through membrane filter ( $0.45 \mu\text{m}$ ) and transported to laboratory. Chemical analyses of 17 elements were performed with ICP-AES method (PN-EN ISO 11885:2001) and  $\text{H}_2\text{S}$  determination were

performed in the accredited laboratory according to norm PN-C-04566.03:1982. Between January 2004 and March 2008 51 samples were collected.

The concentrations of main components are in range  $\pm 2$ , so they are stable. They also influence on the hydro-geochemical type of water (RMZ, 2006 – their content is greater than 20% mval).

The upward trend for  $\text{H}_2\text{S}$  was detected, however detailed analysis with GWstat programme showed, that this trend is statistically non-significant (for 95% confidence level).

Basing on the preceding information the cure water from Zdrój Główny in Krzeszowice was classified as [ $\text{SO}_4\text{-Ca-Mg}(\text{H}_2\text{S})$ ].