

## Warunki hydrogeochemiczne występowania wód siarczkowych w południowej części niecki miechowskiej

Ewelina Bąk<sup>1</sup>, Joanna Bruczyńska<sup>1</sup>, Iwona Lipiec<sup>1</sup>



E. Bąk

J. Bruczyńska

I. Lipiec

**Hydrogeochemical conditions of sulphide waters in the southern part of the Miechów Basin.** *Prz. Geol.*, 69: 687–696; doi: 10.7306/2021.37

*Abstract.* The paper presents the characteristics of sulphide waters in the Busko-Zdrój, Solec-Zdrój and Kazimierza Wielka area. The chemical composition was determined on the basis of results of analyses of groundwater samples from the B-4b Aleksander, B-8b Michał, B-13 Anna, B-16a Wiesława, B-17 Ignacy, Busko C-1, Las Winiarski LW-1, Winiarski Forest LW-2, Cudzynowice GT-1, Solecki Shaft and Solec 2 Karol boreholes and the Gadawa (shaft), Szczerbaków (shaft) and Piestrzec springs. The following hydrochemical facies of sulphide waters were identified: Cl–Na, Cl–SO<sub>4</sub>–Na and SO<sub>4</sub>–Ca. Hydrogeochemical modelling allowed determining the saturation state of the water solution relative to the mineral phases of the reservoir rocks.

ing the saturation state of the water solution relative to the mineral phases of the reservoir rocks.

**Keywords:** sulphide waters, Miechów Basin, saturation index, hydrogeochemical modelling

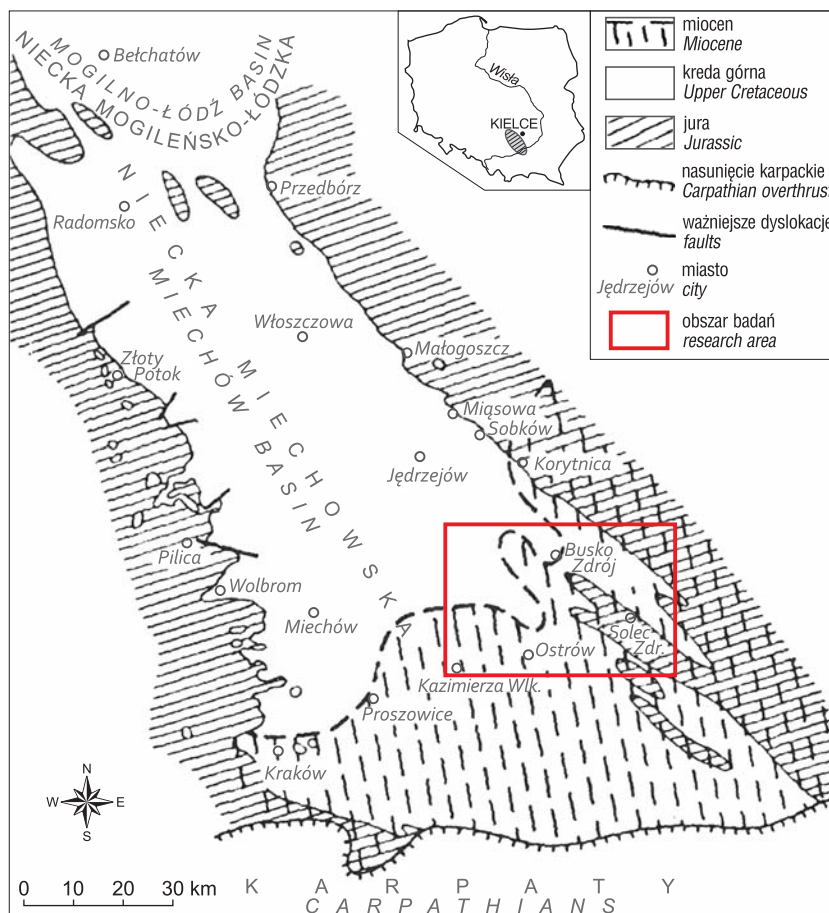
W południowej części niecki miechowskiej, stanowiącej południowy fragment niecki szczecińsko-łódzko-miechowskiej (Stupnicka, 2007), występują wody siarczkowe. Według regionalizacji wód mineralnych i leczniczych są one zaliczane do wód wschodniej części zapadliska przedkarpacciego w prowincji karpacciej (Chowaniec i in., 2007). Ze względu na właściwości lecznicze wody te od dawna były znane i cenione. Dzięki urozmaiconemu składowi chemicznemu znalazły zastosowanie do leczenia wielu schorzeń, toteż stanowią obiekt badawczy o bardzo dużym znaczeniu poznawczym i užitkowym.

W *Prawie geologicznym i górniczym* wody siarczkowe zostały zdefiniowane jako lecznicze wody podziemne zawierające co najmniej 1 mg/dm<sup>3</sup> siarki dwuwartościowej (Ustawa, 2011). Siarka występuje w nich w postaci siarkowodoru (H<sub>2</sub>S), jonu hydrosiarczkowego (HS<sup>-</sup>) oraz wielosiarczków (H<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, przy czym x = 2–6), a także w jonie tiosiarczany (S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>; Dowgiałło i in., 2002).

W artykule przedstawiono wyniki badań chemizmu i modelowania hydrogeochemicznego wód siarczkowych w

utworach jury górnej, kredy górnej i miocenu niecki miechowskiej – w rejonie Buska-Zdroju, Solca-Zdroju oraz Kazimierzy Wielkiej (ryc. 1 i 2).

Badania składu chemicznego wód mineralnych południowej części niecki miechowskiej i przyległych partii



**Ryc. 1.** Lokalizacja obszaru badań na tle jednostek tektonicznych (wg Stupnickiej, 2007)  
**Fig. 1.** Location of research area with regard to tectonic units (after Stupnicka, 2007)

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Świętokrzyski, ul. Zgoda 21, 25–953 Kielce; ewelina.bak@pgi.gov.pl; joanna.bruczyńska@pgi.gov.pl; iwona.lipiec@pgi.gov.pl



**Ryc. 2.** Lokalizacja poboru próbek wody do badań  
**Fig. 2.** Location of water sampling sites for testing

zapadliska przedkarpackiego są prowadzone przede wszystkim w celu oceny ich przydatności w lecznictwie, a wyniki analiz są zapisywane głównie według formuły Kurlowa i przedstawiane w publikacjach i dokumentacjach hydrogeologicznych na diagramach Pipera, Schoellera lub Stiffa (Różkowski i in., 2006; Szczepański, Porwisz, 2007; Lipiec, 2009, 2015; Lisik, 2010; Migaszewski, 2010, 2013; Różkowski, Różkowski, 2010; Gała, 2013; Lisik, Szczepański, 2014, 2018; Chowaniec i in., 2015; Lipiec, Wiktorowicz, 2015a, b; Wątor, 2015; Wątor, Kmiecik, 2015; Wiktorowicz i in., 2015; Wiktorowicz, 2016; Gałulski i in., 2018; Wątor i in., 2019; Lipiec, Rusiniak, 2020). W ostatnich latach wzbogacono je także o badania specjacji siarki (Witczak, Świąder, 2010; Wątor, 2013; Lipiec, 2019). Nowym elementem badawczym jest także modelowanie hydrogeochemiczne, umożliwiające określenie stanu nasycenia wód podziemnych względem wybranych minerałów (Różkowski i in., 2011; Gała, 2011, 2012; Wątor, 2013; Lipiec, Wiktorowicz, 2015a; Lipiec, 2017a, b, 2019).

### OBSZAR BADAŃ

Południowo-wschodnia część niecki miechowskiej, gdzie prowadzono badania, charakteryzuje się skomplikowaną budową geologiczną. Występują w niej struktury blokowo-fałdowe o kierunku NW-SE (ryc. 1), przecinane

uskokami poprzecznymi oddzielającymi główne bloki tektoniczne, w obrębie których wyróżnia się jeszcze wiele mniejszych struktur (Stupnicka, 2007). Najstarszymi skałami, rozpoznanymi na tym obszarze, są łupki prekambryjskie. Na łupkach tych zalegają zerodowane utwory ordowiku, syluru, dewonu i karbonu oraz osady triasu i jury (Łyczewska, 1975). Na osadach jurajskich leżą piaski, wapień margliste i margle kredowe, a ponad nimi mioceńskie osady ilasto-margliste oraz gipsy i anhydryty (Chowaniec i in., 2015).

W geologicznej historii niecki miechowskiej można wydzielić wiele cykli rozpoczynających się transgresją morza i sedymentacją osadów morskich oraz tworzeniem się w nich wód sedymentacyjnych. Obecny skład chemiczny wód podziemnych niecki jest efektem współczesnych warunków ich krążenia oraz we wcześniejszych cyklach hydrogeologicznych. Największy wpływ na ukształtowanie kontaktów hydraulicznych oraz skład chemiczny wód siarczkowych tego obszaru miały cykle hydrogeologiczne kredowy i neogeńsko-czwartorzędowy oraz ruchy górotwórcze orogenezy alpejskiej. W cenomanie na niemal całym obszarze niecki odbywała się sedymentacja piasków i piaskowców glaukonitowych (większość tych skał osiąga kilkadziesiąt metrów), na których osadzały się utwory ilasto-margliste z przewarstwieniami wapieni i piaskowców. Cykl kredowy zakończył się regresją morza górnokredowego podczas orogenezy alpejskiej. Kolejny



cykl rozpoczęła transgresja morza mioceńskiego, w wyniku której osadziły się piaski, iły, wapienie, gipsy i anhydryty oraz zalegające na nich osady ilaste. Po ustąpieniu morza mioceńskiego rozpoczął się okres erozji, który trwa do dziś (Prażak, 2010).

Wody siarczkowe niecki miechowskiej występują w skałach górnokredowych: piaskach i piaskowcach z glaukonitem oraz w marglach i łupkach ilastych, a także w wapieniach jurajskich i wapieniach litotamniowych miocenu.

## METODYKA

Prace badawcze poprzedzono inwentaryzacją danych archiwalnych dotyczących składu chemicznego i właściwości fizycznych wód siarczkowych w utworach jury górnej, kredy górnej i neogenu południowej części niecki miechowskiej. W wyniku analizy tych materiałów do poboru próbek wód do badań wytypowano 11 otworów wiertniczych oraz 3 źródła zlokalizowane w rejonie Buska-Zdroju, Solca-Zdroju i Kazimierzy Wielkiej (ryc. 2), drenujące neogeńskie, kredowe i jurajskie warstwy wodonośne. W latach 2018–2019 z tych 14 punktów pobrano próbki wód siarczkowych i wykonano ich polowe oraz laboratoryjne analizy fizykochemiczne. Podczas poboru próbek wody, ich utrwalania, przechowywania i transportu zachowano szczególną ostrożność, aby zabezpieczyć naturalne cechy fizykochemiczne wody.

Wskaźniki nietrwałe: temperaturę, pH i przewodność elektrolityczną właściwą (PEW), oznaczono *in situ*. Do badań terenowych wykorzystano pH-metr *SLANDI* SP300 z sondą pH/T, umożliwiający pomiar pH metodą potencjometryczną, oraz konduktometr *SLANDI* SC300 przeznaczony do pomiarów PEW metodą konduktometryczną, z elektrodą zintegrowaną z czujnikiem temperatury.

Laboratoryjne analizy próbek wody wykonano w Laboratorium Chemicznym PIG-PIB w Warszawie (cert. akr. PCA nr AB 283), a oznaczenia siarki (II) – w Laboratorium Badań Środowiskowych Przedsiębiorstwa Geologicznego Sp. z o.o. w Kielcach (cert. akr. PCA nr AB 1010). Zawartość siarki (II), mierzoną jako suma siarczków i siarkowodoru (w przeliczeniu na H<sub>2</sub>S), oznaczono metodą miazeczkowo-jodometryczną. Wykonano tzw. duże analizy laboratoryjne wszystkich pobranych próbek wody, które objęły oznaczenie zawartości składników głównych (anionów: Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> oraz kationów: Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>), składników podrzędnych (anionów: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> oraz kationów: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Fe<sup>2+</sup>), a także mikroelementów (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Br, Cd, Co, Cr, Cu, F, J, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V, Zn oraz Si jako SiO<sub>2</sub>).

Wyniki analiz fizykochemicznych posłużyły do scharakteryzowania badanych wód siarczkowych według formuły Kurłowa (tab. 1) i przedstawienia na diagramie Pipera. Zmienność składu chemicznego tych wód oceniono na podstawie wyników badań przeprowadzonych w październiku 2019 r. Analizę składu chemicznego wód z wybranych 6 ujęć i 3 źródeł przedstawiono na diagramie Pipera (ryc. 3) oraz na diagramach promienistych Tickela (ryc. 4). Wykonano także analizę specjacyjną (ryc. 5 i 6) oraz modelowanie hydrogeochemiczne (tab. 2). Wyniki badań umożliwiły sporządzenie hydrogeochemicznej charakterystyki wód siarczkowych występujących w utworach:

- kredy górnej – otwory Las Winiarski LW-1, Las Winiarski LW-2, Busko C-1, B-4b Aleksander, B-8b Michał, B-13 Anna, B-16a Wiesława, B-17 Ignacy, Szyb Solecki, Solec II Karol, Cudzynowice GT-1 oraz źródło Gadawa [szyb];
- jury górnej – źródło Szerbaków;
- miocenu – źródło Piestrec.

Formy występowania składników swoistych w wodach siarczkowych (specjacje) oraz stopień równowagi pomiędzy wodą a skałami zbiornikowymi oceniono na podstawie modelowania hydrogeochemicznego z wykorzystaniem programu *PHREEQC* v. 3.1 z bazą danych *wateq4f* (Appelo, Postma, 2005; Parkhurst, Appelo, 2013). Modelowanie geochemiczne, określane jako obliczenia specjacyjne, jest popularną metodą oceny rzeczywistych form występowania składników w roztworach wodnych (Macioszczyk, 2006). W obliczeniach specjacyjnych istotną rolę odgrywa terenowy pomiar pH i Eh (potencjału utleniająco-redukcyjnego). W trakcie pomiarów Eh w terenie może jednak dojść do tzw. zatrucia elektrod, co prowadzi do uzyskania błędnych wyników (Whitfield, 1974). Program *PHREEQC* umożliwia stosunkowo wiarygodną ocenę Eh, polegającą na oznaczeniach siarki dwuwartościowej i siarki sześciowartościowej (Witczak, Świąder, 2010). W związku z tym także do wyliczenia Eh wykorzystano program *PHREEQC*.

Wyniki modelowania hydrogeochemicznego wykorzystano do określenia stanu nasycenia wód podziemnych względem wybranych minerałów na podstawie wskaźnika *SI* (*saturation index*), obliczonego według wzoru:

$$SI = \lg \left[ \frac{IAP}{K_T} \right]$$

gdzie:

*IAP* – iloczyn aktywności form obliczony na podstawie rzeczywistej aktywności w wodzie substancji biorących udział w reakcji;

*K<sub>T</sub>* – stała równowagi reakcji w danej temperaturze.

Wartości wskaźnika *SI* oscylujące wokół zera oznaczają stan równowagi chemicznej pomiędzy wodą a ośrodkiem skalnym. Dodatnie wartości wskaźnika *SI* świadczą o tendencji do wytrącania danej fazy mineralnej z roztworu wodnego (przesycenie wody względem minerału), ujemne zaś wskazują na możliwość jej rozpuszczania w wodzie (brak trwałości minerału) w odpowiednich warunkach termodynamicznych (Dobrzyński i in., 2018). Za stan bliski równowagi chemicznej przyjęto wartości wskaźnika *SI* zawierające się w przedziale ±5% log*K<sub>T</sub>* (Appelo, Postma, 2005; Macioszczyk, Dobrzyński, 2002).

Skład mineralny utworów wodonośnych południowej części niecki miechowskiej określono na podstawie dostępnych danych literaturowych (Bzowska i in., 2011; Gała, 2012). Uwzględniając dominujące wykształcenie litologiczne warstw wodonośnych (piaskowce, wapienie, margle) do analizy wybrano: skalenie potasowe, albit, anortyt, kalcyt, dolomit, syderyt, kwarc, chalcedon, illit, kaolinit, muskowitz, piryty i getyty. Gips, anhydryt i celestyn wzięto pod uwagę ze względu na występowanie poziomu gipsowego w osadach miocenu. Analizując wartości wyliczonego wskaźnika nasycenia *SI*, oceniono stan równowagi badanych wód siarczkowych względem minerałów

obecnych w skałach wodonośnych południowej części niecki miechowskiej (tab. 2).

## WYNIKI BADAŃ

### Charakterystyka hydrogeochemiczna wód siarczkowych

W południowej części niecki miechowskiej wyróżniono trzy typy wód siarczkowych (tab. 1):

- chlorkowo-sodowe – odznaczające się największą mineralizacją, w zakresie od 11,5 mg/dm<sup>3</sup> (Busko C-1) do 48,7 mg/dm<sup>3</sup> (źródło Szczerbaków);
- chlorkowo-siarczanowo-sodowe – o mineralizacji w granicach 10,9 mg/dm<sup>3</sup> (otwór Cudzynowice GT-1) do 17,9 (Szyb Solecki);
- siarczanowo-wapniowe – charakteryzujące się najmniejszą mineralizacją, w przedziale 2,3–2,4 mg/dm<sup>3</sup> (źródło Piestrzec).

W składzie chemicznym wód źródła Szczerbaków zauważono wpływ ascenzji wód silnie zmineralizowanych. Najmniejszą mineralizacją odznaczają się wody poziomu mioceńskiego, największą zaś wody poziomu górnokredowego i górnourajskiego. Wyniki analiz chemicznych ukazały duże podobieństwo wód poziomu górnokredowego. Reprezentują one głównie typ Cl–Na o zmiennej zawartości jonów siarczanowych. W wodach ujęć Cudzynowice GT-1 i Szyb Solecki oraz w źródle Gadawa występują wody typu Cl–SO<sub>4</sub>–Na, charakteryzujące się większym stężeniem jonów siarczanowych (ryc. 3 i 4).

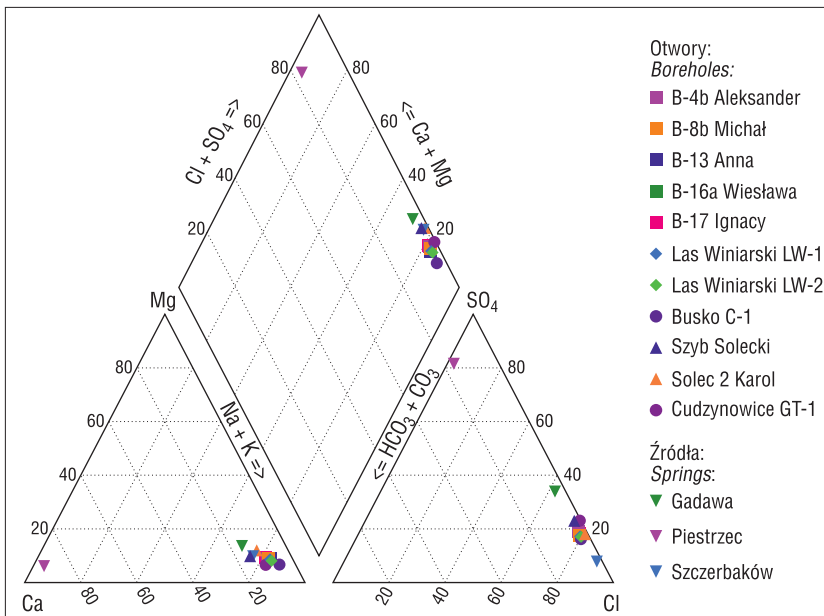
### Rezultaty modelowania hydrogeochemicznego i analizy specyjacyjnej

We wszystkich badanych próbkach wód siarczkowych niecki miechowskiej dominowały dwie formy występowania siarki (II): HS<sup>-</sup> i H<sub>2</sub>S (ryc. 5). Stanowiły one od 50% do

**Tab. 1.** Charakterystyka hydrogeochemiczna wód siarczkowych w południowej części niecki miechowskiej w latach 2018–2019  
**Tab. 1.** Hydrogeochemical characteristics of sulphide waters in the southern part of the Miechów Basin

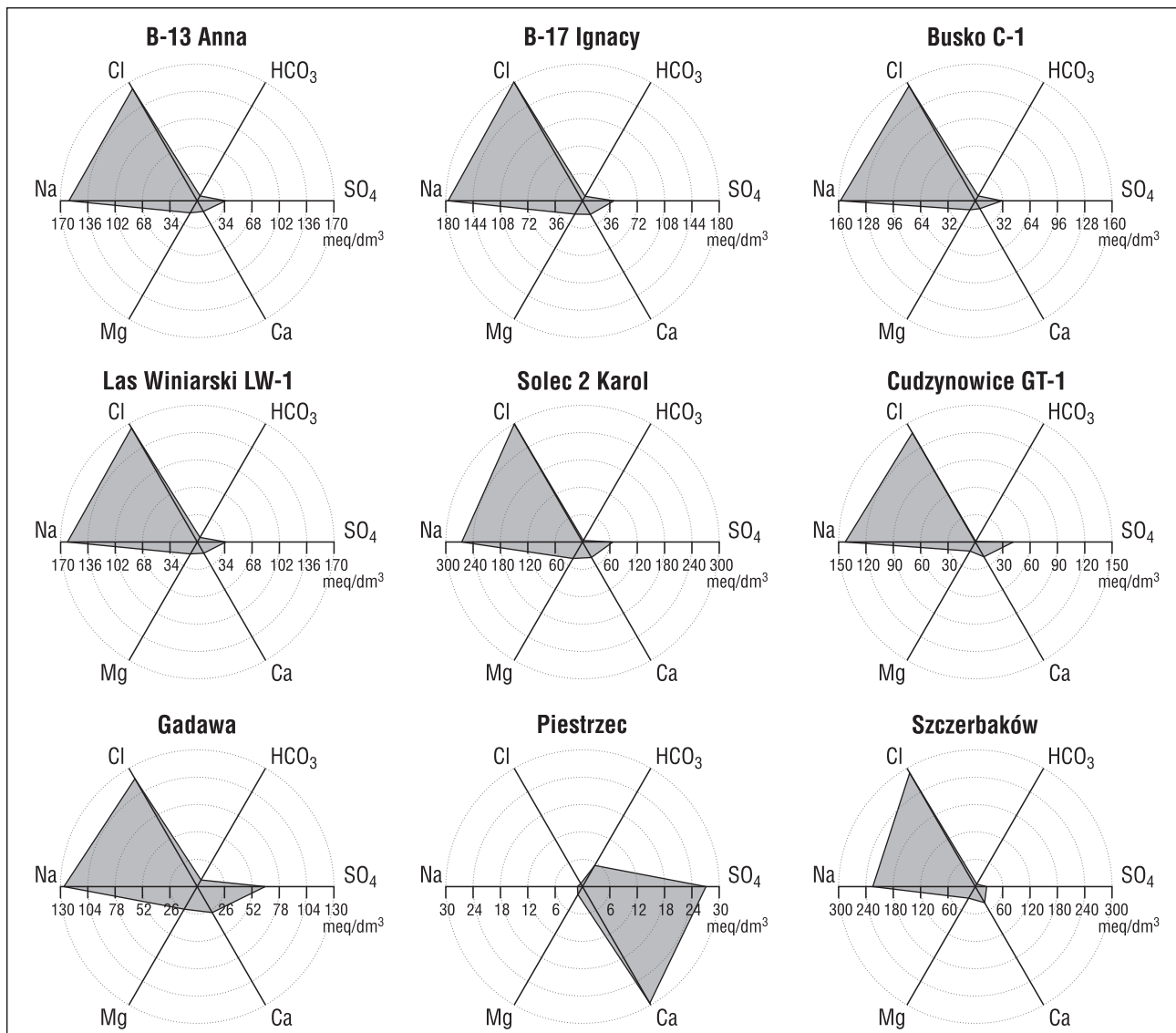
Punkty poboru próbek wody <i>Water sampling points</i>	Głębokość ujętego poziomu wodonośnego [m p.p.t.] <i>Depth of the exploited aquifer [m b.g.l.]</i>	Typ hydrochemiczny wody wg Altowskiego-Szwieca <i>Hydrochemical type of water according to Altowski-Szwiec</i>	Charakterystyka składu chemicznego wody wg formuły Kurlowa <i>Characteristics of the chemical composition of water according to the Kurlow formula</i>
otwór / borehole B-4b Aleksander	19,5	Cl–Na	$S^{23,0-29,0} M_{13,4-13,6} \frac{Cl^{78-79} SO_4^{19}}{Na^{81}} T^{12,0-12,7}$
otwór / borehole B-8b Michał	26		$S^{42,5-45,1} M_{12,8} \frac{Cl^{77-82} SO_4^{17-18}}{Na^{81-82}} T^{11,1-12,6}$
otwór / borehole B-13 Anna	30		$S^{45,1-46,7} M_{11,9-12,2} \frac{Cl^{79-82} SO_4^{18}}{Na^{82} Mg^{9-10}} T^{11,0-12,0}$
otwór / borehole B-16a Wiesława	113		$S^{42,5-48,4} M_{12,9-13,2} \frac{Cl^{79-80} SO_4^{17-18}}{Na^{81}} T^{13,2-14,4}$
otwór / borehole B-17 Ignacy	71		$S^{49,3-50,1} M_{13,6-13,7} \frac{Cl^{79} SO_4^{18-19}}{Na^{80-81}} T^{11,4-13,1}$
otwór / borehole Busko C-1	622,2		$S^{34,8-36,6} M_{11,5-11,8} \frac{Cl^{80} SO_4^{16-17}}{Na^{86-87}} T^{23,5-23,6}$
otwór / borehole Las Winiarski LW-1	135,5		$S^{45,9-47,6} M_{12,2-12,3} \frac{Cl^{80} SO_4^{17}}{Na^{82}} T^{12,8-13,5}$
otwór / borehole Las Winiarski LW-2	131		$S^{50,1-51,0} M_{12,5} \frac{Cl^{79-80} SO_4^{17-18}}{Na^{74-83} Ca^{15} Mg^{10}} T^{12,5}$
otwór / borehole Solec 2 Karol	98		$I^{12,6-13,2} S^{51,0-55,2} M_{21,3-21,6} \frac{Cl^{80-81} SO_4^{18-19}}{Na^{76} Ca^{11} Mg^{12}} T^{14,3-15,2}$
źródło / spring Szczerbaków (szyb / shaft)	–		$I^{3,19-16,7} S^{31,4} M_{18,3-48,7} \frac{Cl^{90-91}}{Na^{75-77} Ca^{11-14} Mg^{10}} T^{5,4-11,7}$
otwór / borehole Cudzynowice GT-1	667	Cl–SO <sub>4</sub> –Na	$S^{98,6-107,0} M_{10,9-11,9} \frac{Cl^{69-77} SO_4^{28-38}}{Na^{74-82} Ca^{11-15} Mg^{10}} T^{25,8^*}$
otwór / borehole Szyb Solecki	120		$I^{10,6-10,7} S^{159-161} M_{17,6-17,9} \frac{Cl^{75} SO_4^{23}}{Na^{74-75} Ca^{15} Mg^{10}} T^{13,8-14,8}$
źródło / spring Gadawa (szyb / shaft)	–		$S^{8,5-9,35} M_{11,4-11,7} \frac{Cl^{62-64} SO_4^{33-34}}{Na^{70} Ca^{15-16} Mg^{13-14}} T^{6,3-11,8}$
źródło / spring Piestrzec	–	SO <sub>4</sub> –Ca	$S^{10,2-16,1} M_{2,3-2,4} \frac{SO_4^{82-85} HCO_3^{14-16}}{Ca^{90-91}} T^{10,3-12,3}$

\* temperatura w trakcie wiercenia otworu w roku 2015 / temperature during the drilling of the borehole in the year 2015

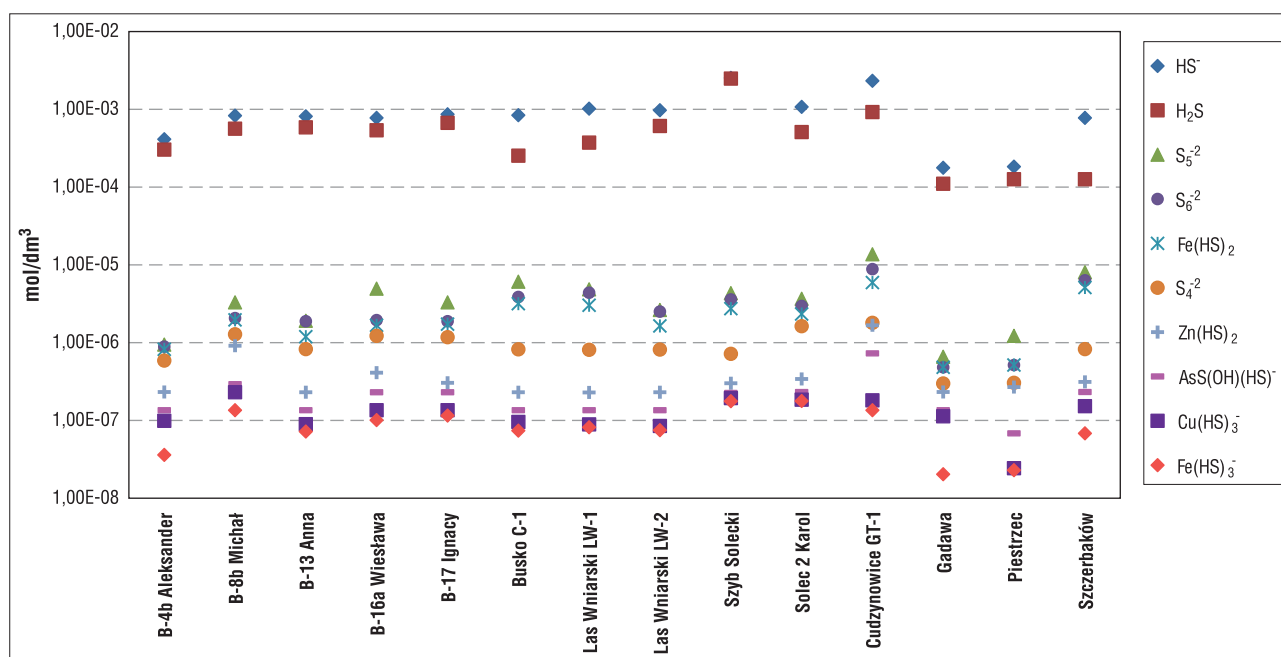


Ryc. 3. Skład chemiczny badanych wód na diagramie Pitera  
Fig. 3. Chemical composition of tested waters in the Piper diagram

84% ( $\text{HS}^-$ ) oraz od 14% do 49% ( $\text{H}_2\text{S}$ ) wszystkich specjacji siarki dwuwartościowej. Udział pozostałych form nie przekraczał 0,9%. Siarka (VI) występowała przeważnie w postaci:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NaSO}_4^-$ ,  $\text{MgSO}_4$  oraz  $\text{CaSO}_4$  (ryc. 6). W procentowym składzie jonowym badanych wód udział tych form był następujący: 60–70%  $\text{SO}_4^{2-}$ , 11–17%  $\text{NaSO}_4^-$ , 7–13%  $\text{MgSO}_4$  oraz 5–10%  $\text{CaSO}_4$ . Wyjątek stanowiła woda ze źródła Piestrzec, charakteryzująca się zdecydowanie mniejszym stężeniem  $\text{MgSO}_4$  i  $\text{CaSO}_4$ , wynoszącym odpowiednio 2% i 0,2%. Udział pozostałych specjacji siarki (VI) kształtował się poniżej 0,4%. Występowanie poszczególnych specjacji siarki (II) w wodach siarczkowych przedstawiono w zakresie siarczkowych przedstawiło w zakresie powyżej  $10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup>, natomiast siarki (VI) powyżej  $10^{-9}$  mol/dm<sup>3</sup>.

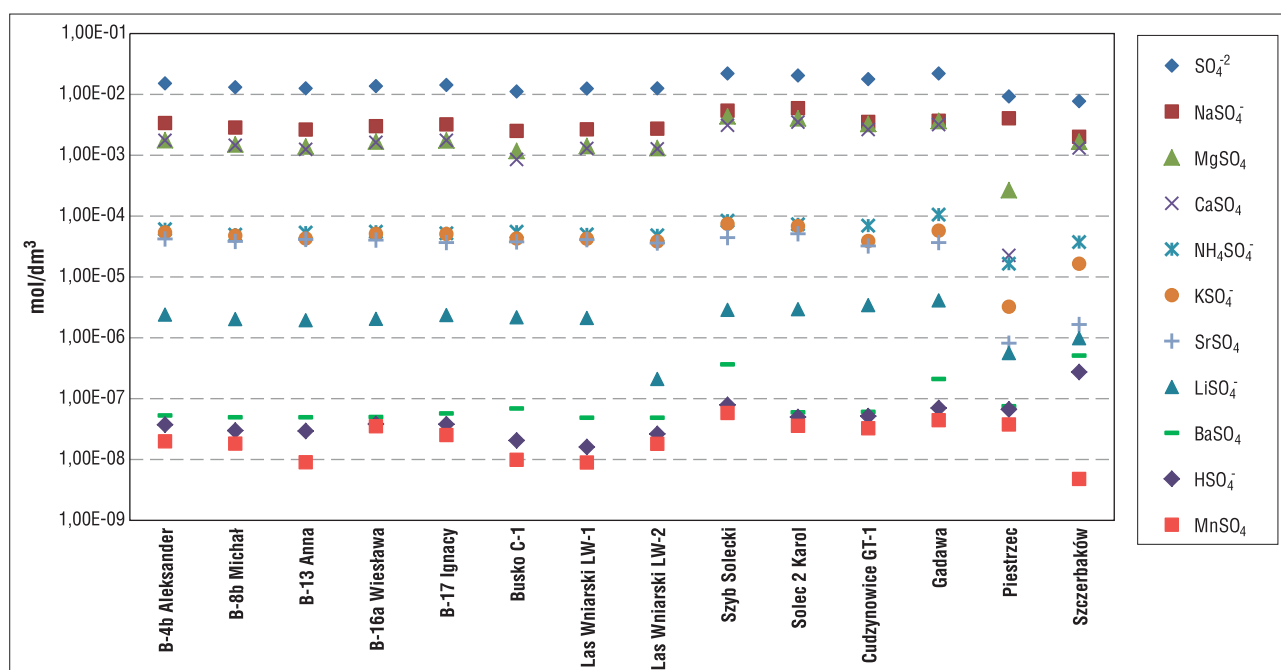


Ryc. 4. Skład chemiczny wybranych ujęć oraz naturalnych wypływów wód siarczkowych na wykresach Tickle'a  
Fig. 4. Chemical composition of selected intakes and natural outflows of sulphide waters in Tichel's charts



Ryc. 5. Występowanie specjacji siarki (II) w wodach siarczkowych w południowej części niecki miechowskiej

Fig. 5. Occurrence of sulphur speciation (II) in sulphide waters in the southern part of the Miechów Basin



Ryc. 6. Występowanie specjacji siarki (VI) w wodach siarczkowych w południowej części niecki miechowskiej

Fig. 6. Occurrence of sulphur speciation (VI) in sulphide waters in the southern part of the Miechów Basin

Ustalono, że na obszarze niecki miechowskiej wody poziomu kredowego pozostają przeważnie w stanie równowagi z albitem, skaleniami potasowymi, kalcytem, dolomitem, chalcedonem oraz celestynem. Są one natomiast przesycone względem kwarcu, muskowitu, kaolinitu i pirytu. Na możliwość rozpuszczania w wodzie wskazują ujemne wartości wskaźnika *SI* względem anortytu, syderytu, anhydrytu i getytu. W odniesieniu do gipsu wskaźniki *SI* wód poziomu kredowego przyjmują zarówno wartości ujemne, jak i z zakresu odpowiadającego stanowi równowagi. Świadczy to o tym, że gips na pewno nie będzie się wytrącał z roztworu, może się natomiast w nim rozpuszczać.

Wody poziomu neogeńskiego, reprezentowane przez źródło Piestrzec, pozostają w stanie równowagi hydrogeochemicznej względem skaleni potasowych, dolomitu, gipsu i illitu. Przesycenie względem kalcytu, kwarcu, chalcedonu, muskowitu, kaolinitu i pirytu wskazuje na możliwość wytrącania się tych minerałów z roztworu. Względem albitu, anortytu, syderytu, anhydrytu, celestynu i getytu wartości wskaźnika *SI* kształtują się znacznie poniżej przedziału określającego stan równowagi.

Wody siarczkowe poziomu jurajskiego (źródło Szczerbaków) pozostają w stanie równowagi hydrogeochemicznej jedynie względem kwarcu i illitu, są natomiast

**Tab. 2.** Wartości wskaźnika *SI* wybranych faz mineralnych w wodach siarczkowych południowej części niecki miechowskiej  
**Table 2.** *SI* index values of selected mineral phases in sulphide waters in the southern part of the Miechów Basin

Faza mineralna <i>Mineral phase</i>	Wzór chemiczny <i>Chemical formula</i>	Litologia i wiek warstw wodonośnych / <i>Lithology and age of aquifers</i>													
		Margle pływowe i piaszczyste <i>Platy and sandy marls (Cr3)</i>		Piaszkowce z glaukonitem <i>Glauconite sandstones (Cr3)</i>			Piaszkowce z glaukonitem <i>Glauconite sandstones (Cr3)</i>			Piaszkowce <i>Sandstones (Cr3)</i>	Margle i łupki ilaste <i>Marls and shales (Cr3)</i>	Piaski i piaszkowce z glaukonitem <i>Glauconite sand and sandstones (Cr3)</i>	Margle <i>Marls (Cr3)</i>	Wapień litotamnowe <i>Lithothamnium limestones (M)</i>	Wapień <i>Limestones (J3)</i>
		B-4b Aleksander	B-8b Michał	B-13 Anna	B-16a Wiesława	B-17 Ignacy	Busko C-1	Las Wniarski LW-1	Las Wniarski LW-2	Szyb Solecki	Solec 2 Karol	Cudzynowice GT-1	Gadawa	Pięstrzec	Szczerbaków
Wartość wskaźnika nasylenia (SI) <i>Value of Saturation Index ± 5% log K<sub>f</sub></i>															
Skalenie K <i>K-feldspars</i>	K[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	0,98	0,32	0,19	0,42	0,12	-0,45	0,18	0,52	1,71	0,51	-0,63	1,03	0,33	-1,26
		±1,10	±1,10	±1,08	±1,07	±1,08	±1,03	±1,07	±1,08	±1,07	±1,07	±1,02	±1,08	±1,08	±1,07
Albit <i>Albite</i>	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	0,14	-0,55	-0,68	-0,43	-0,71	-1,13	-0,72	-0,37	0,97	-0,14	-1,31	0,18	-1,48	-2,11
		±0,93	±0,94	±0,94	±0,94	±0,94	±0,91	±0,94	±0,94	±0,93	±0,93	±0,89	±0,94	±0,94	±0,93
Anortyt <i>Anorthite</i>	Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]	-3,45	-4,49	-4,64	-4,36	-4,59	-4,86	-4,56	-4	-1,75	-3,6	-4,53	-3,16	-3,25	-5,15
		±1,00	±1,00	±1,00	±1,00	±1,00	±0,99	±1,00	±1,00	±1,00	±1,00	±0,98	±1,01	±1,01	±0,10
Kalcyt <i>Calcite</i>	CaCO <sub>3</sub>	0,05	0,05	-0,01	0,06	0,04	0,18	0,26	-0,01	0,05	0,06	0,27	0,34	0,48	0,91
		±0,42	±0,42	±0,42	±0,42	±0,42	±0,42	±0,42	±0,42	±0,42	±0,42	±0,42	±0,42	±0,42	±0,42
Dolomit <i>Dolomite</i>	Ca,Mg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,09	0,08	0	0,12	0,05	0,56	0,53	-0,04	-0,06	0,18	0,53	0,57	-0,24	1,71
		±0,84	±0,84	±0,84	±0,84	±0,84	±0,85	±0,84	±0,84	±0,84	±0,84	±0,86	±0,84	±0,84	±0,84
Syderyt <i>Siderite</i>	FeCO <sub>3</sub>	-2,81	-2,87	-3,46	-2,64	-2,95	-3,11	-3,4	-3,63	-4,75	-3,58	-4,32	-2,11	-2,05	-2,84
		±0,54	±0,54	±0,54	±0,54	±0,54	±0,54	±0,54	±0,54	±0,54	±0,54	±0,55	±0,54	±0,54	±0,54
Kwarc <i>Quartz</i>	SiO <sub>2</sub>	0,51	0,43	0,39	0,48	0,37	0,29	0,36	0,38	0,55	0,41	0,28	0,55	0,79	-0,13
		±0,21	±0,21	±0,21	±0,21	±0,21	±0,20	±0,21	±0,21	±0,21	±0,21	±0,20	±0,21	±0,21	±0,21
Chalcedon <i>Chalcedony</i>		0,04	-0,04	-0,08	0,01	-0,09	-0,14	-0,1	-0,09	0,09	-0,05	-0,14	0,08	0,32	-0,59
		±0,19	±0,19	±0,19	±0,18	±0,19	±0,18	±0,18	±0,19	±0,18	±0,18	±0,18	±0,19	±0,19	±0,18
Gips <i>Gypsum</i>	CaSO <sub>4</sub> × 2H <sub>2</sub> O	-0,4	-0,48	-0,55	-0,44	-0,4	-0,77	-0,54	-0,54	-0,01	-0,1	-0,2	-0,08	-0,05	-0,43
		±0,23	±0,23	±0,23	±0,23	±0,23	±0,23	±0,23	±0,23	±0,23	±0,23	±0,23	±0,23	±0,23	±0,23
Anhydryt <i>Anhydrite</i>	CaSO <sub>4</sub>	-0,65	-0,73	-0,79	-0,69	-0,65	-0,99	-0,78	-0,79	-0,25	-0,34	-0,4	-0,33	-0,3	-0,67
		±0,22	±0,22	±0,22	±0,22	±0,22	±0,22	±0,22	±0,22	±0,22	±0,22	±0,22	±0,22	±0,22	±0,22



Tab. 3. Wyniki badań specjacji siarki w otworze Las Winiarski LW-1 w latach 2010–2019

Table 3. Results of sulphur speciation studies in the Las Winiarski LW-1 borehole over the years 2010–2019

Specjacje siarki w wodzie z ujęcia Las Winiarski LW-1 / Sulphur speciations of water from the Las Winiarski LW-1 intake [mmol/kgH <sub>2</sub> O]					
Specjacje Speciations		Witczak, Świąder (2010)	Wątor (2013)	Lipiec (2019)	Badania własne w 2019 r. Own study in 2019
Siarki (II) / Sulphur (II)	S <sup>(-2)</sup>	0,759	1,24	1,407	1,45
	HS <sup>-</sup>	0,452	0,825	0,771	1,01
	H <sub>2</sub> S	0,288	0,369	0,612	0,37
	S <sub>5</sub> <sup>-2</sup>	0,001	0,003	0,002	0,005
	S <sub>6</sub> <sup>-2</sup>	0,001	0,003	0,002	0,004
	S <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0,001	0,002	0,001	0,003
	Fe(HS) <sub>2</sub>	0,0002	0,001	0	0,001
	Zn(HS) <sub>2</sub>	1,57E-06	b.d.	b.d.	2,29E-04
	AsS(OH)(HS) <sup>-</sup>	b.d.	b.d.	b.d.	1,35E-04
	Fe(HS) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	9,36E-06	b.d.	b.d.	8,85E-05
Siarki (VI) / Sulphur (VI)	S <sub>(6)</sub>	10,32	b.d.	16,41	17,9
	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	7,043	b.d.	11,12	12,4
	NaSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,374	b.d.	2,431	2,65
	MgSO <sub>4</sub>	1,021	b.d.	1,395	1,41
	CaSO <sub>4</sub>	0,785	b.d.	1,338	1,29
	NH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,029	b.d.	0,036	0,05
	KSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,039	b.d.	0,051	0,042
	SrSO <sub>4</sub>	0,025	b.d.	0,039	0,041
	LiSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0	b.d.	0,002	0,002
	BaSO <sub>4</sub>	3,72E-05	b.d.	b.d.	4,86E-05
	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,49E-05	b.d.	b.d.	1,61E-05
	MnSO <sub>4</sub>	8,21E-06	b.d.	b.d.	8,92E-06
Sposób określenia Eh Method of specifying Eh	program PHREEQC S <sup>(-2)</sup> /S <sup>(6)</sup>	program PHREEQC S <sup>(-2)</sup> /S <sup>(6)</sup>	pomiar terenowy field measurement	program PHREEQC S <sup>(-2)</sup> /S <sup>(6)</sup>	

Objaśnienia / Explanations: b.d. – brak danych / data not available

przesycone względem kalcytu, dolomitu, muskowitu, kaolinitu i pirytu. Wartość wskaźnika nasycenia *SI* pozostałych faz mineralnych jest ujemna (tab. 2). Wszystkie analizowane wody siarczkowe są przesyczone względem muskowitu, kaolinitu i pirytu.

Przesycenie roztworu wodnego fazami mineralnymi świadczy o możliwości ich wytrącania (Tomaszewska, 2008). W zależności od specyfiki mineralnej skał zbiornikowych, warunków *redox* (Eh), temperatury oraz pH istnieje możliwość prognozowania wytrącania minerałów wtórnych w instalacjach ujmujących wody siarczkowe. Ocena warunków utleniająco-redukcyjnych dokonana na podstawie wskaźnika *rH* (Merkel, Sperling, 1996) wykazała, że na analizowanym obszarze w wodach siarczkowych panują warunki słabo redukcyjne (*rH* w zakresie od 13,8 do 15,3). W warunkach eksploatacji otworu LW-1 zauważa się wzrost w czasie zawartości badanych składników (tab. 3).

## DYSKUSJA WYNIKÓW

Obliczenia specjacyjne prowadzą do uzyskania pełniejszego modelu roztworu niż klasyczne metody analityczne, które w większości ograniczają się do pomiaru całkowitego stężenia badanego składnika. Szczególnie istotna jest

znajomość form występowania składników mineralnych w wodach leczniczych, ponieważ często decydują one o biodostępności oraz farmakologicznym działaniu związków chemicznych (Selinus i in., 2005).

Wyniki modelowania hydrogeochemicznego w znacznym stopniu zależą od wartości Eh, którą trudno jest zmierzyć w terenie. W związku z tym, wzorując się na metodach badań stosowanych przez innych autorów, Eh przyjęto na podstawie oznaczeń analitycznych siarki dwuwartościowej, oznaczonej w analizie jako H<sub>2</sub>S, i siarki sześciowartościowej, oznaczonej jako siarczany (Witczak, Świąder, 2010). Uzyskane wyniki badań są zbliżone do znanych z literatury (Witczak, Świąder, 2010; Wątor, 2013; Lipiec, 2019). Przykładem są między innymi analizy specjacji siarki i wyniki modelowania hydrogeochemicznego w otworze Las Winiarski LW-1 (tab. 3 i 4).

## PODSUMOWANIE

Wody siarczkowe południowej części niecki miechowskiej występują w wapieniach litotamniowych neogenu, marglach, łupkach, piaskach i piaskowcach kredy górnej oraz górnourajskich wapieniach. Są to głównie wody chlorkowo-sodowe, w mniejszym stopniu chlorkowo-siarczanowo-sodowe oraz sporadycznie siarczanowo-wapnio-



**Tab. 4.** Stan równowagi wód siarczkowych względem poszczególnych faz mineralnych  
**Tab. 4.** Equilibrium state of sulphide waters in relation to individual mineral phases

Wody siarczkowe z ujęcia Las Winiarski LW-1 <i>sulphide waters from the Las Winiarski LW-1 intake</i>			
Faza mineralna <i>Mineral phase</i>	Wątor (2013)	Lipiec (2019)	Badania własne <i>Own study</i>
Skalenie K / <i>K feldspars</i>	b.d.	=	=
Albit / <i>Albite</i>	=	=	=
Anortyt / <i>Anorthite</i>	–	–	–
Kalcyt / <i>Calcite</i>	=	=	=
Dolomit / <i>Dolomite</i>	=	=	=
Syderyt / <i>Siderite</i>	–	b.d.	–
Kwarc / <i>Quartz</i>	+	+	+
Chalcedon / <i>Chalcedony</i>	=	=	=
Gips / <i>Gypsum</i>	–	–	–
Anhydryt / <i>Anhydrite</i>	b.d.	–	–
Celestyn / <i>Celestine</i>	b.d.	=	=
Illit / <i>Illite</i>	b.d.	=	=
Muskowit / <i>Muscovite</i>	b.d.	+	+
Kaolinit / <i>Kaolinite</i>	+	+	+
Piryty / <i>Pyrite</i>	+	+	+
Getyt / <i>Goethite</i>	–	b.d.	–

**Objaśnienia / Explanations:** = stan równowagi / *equilibrium state*; – stan niedosycenia / *undersaturation state*; + stan przesylenia / *supersaturation state*; b.d. – brak danych / *no data*

we. Na podstawie wyników badań fizykochemicznych próbek wód, które pobrano z ujęć i źródeł w rejonie Buska-Zdroju, Solca-Zdroju i Kazimierzy Wielkiej (ryc. 2), stwierdzono różnice w zawartości jonów głównych. Potwierdzono zależność typu chemicznego wód od litologii poziomu wodonośnego, z którego wypływają i względem którego wykazują podobieństwo składu chemicznego. Wyniki obliczeń specjacyjnych umożliwiły określenie rzeczywistych form występowania poszczególnych składników wód siarczkowych badanego rejonu. W wodach tych siarka dwuwartościowa występuje przeważnie w formie  $\text{HS}^-$  i  $\text{H}_2\text{S}$ , a siarka sześciowartościowa w formie  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NaSO}_4^-$ ,  $\text{MgSO}_4$  oraz  $\text{CaSO}_4$ . Szczególnie istotna jest forma występowania składników mineralnych w wodach leczniczych, gdyż często decyduje ona o ich przyswajaniu przez organizm człowieka.

Przeprowadzone modelowanie hydrogeochemiczne umożliwiło określenie stanu nasycenia wód podziemnych względem wybranych minerałów obecnych w skałach zbiornikowych. Stwierdzono, że wszystkie analizowane wody siarczkowe są przesycone względem muskowitu, kaolinitu i piryty. Wody poziomu kredowego wykazują ponadto przesylenie względem kwarcu, natomiast wody wypływające z utworów neogenu – względem kalcytu, kwarcu i chalcedonu. Wody poziomu jurajskiego są przesycone jonami węglanowymi. Uzyskane wyniki są zbliżone do wcześniejszych wyników badań innych autorów.

Autorki składają podziękowania Recenzentom – prof. dr hab. inż. Wojciechowi Ciężkowskiemu oraz dr hab. Marzenie Szostakiewicz-Hołowni za cenne uwagi oraz wnikliwą i merytoryczną opinię dotyczącą przedstawionych wyników badań. Badania wykonano w ramach działalności statutowej PIG-PIB, zadanie numer 61.8205.1702.00.0

## LITERATURA

- APPELO C.A.J., POSTMA D. 2005 – Geochemistry, groundwater and pollution, 2<sup>nd</sup> edition. A.A. Balkema Publishers, CRC Press, Leiden.
- BZOWSKA G., KRZYKAWSKI T., RÓŻKOWSKI J. 2011 – Skład mineralny utworów neogenu oraz kredy i formujący się w nich chemizm wód podziemnych (w obszarze krasowym niecki niziniańskiej). Materiały 45. Sympozjum Speleologicznego, Ojców 20–23.10.2011 r., Kraków: 45–46.
- CHOWANIEC J., ZUBER A., CIĘŻKOWSKI W. 2007 – Prowincja karpacka. Wody mineralne. [W:] Paczyński B., Sadurski A. (red.), Hydrogeologia regionalna Polski, t. 2: 83–86.
- CHOWANIEC J., GAŃGULSKI T., GORCZYCA G. 2015 – Chemizm niezagospodarowanych wód termalnych rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju. Prz. Geol., 63 (10/1): 645–651.
- DOBRYŃSKI D., KMIĘCIK E., WĄTOR K. 2018 – Potencjał utleniająco-redukcyjny – informatywny i niewykorzystany wskaźnik jakości wód leczniczych i mineralnych. Acta Balneol., 15 (4): 233–238.
- DOWGIAŁO J., KLECZKOWSKI A.S., MACIOSZCZYK T., RÓŻKOWSKI A. (red.) 2002 – Słownik hydrogeologiczny. Państw. Inst. Geol.
- GAŁA I. 2011 – Wstępne rozpoznanie i charakterystyka siarczkowych wód termalnych w otworze Busko C-1. Zrównoważony Rozwój, 1–2: 339–348.
- GAŁA I. 2012 – Modelowanie hydrogeochemiczne formowania się składu chemicznego wód siarczkowych rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju. Arch. Zakł. Oddz. Świętokrz. Państw. Inst. Geol.-PIB, Kielce, nr inw. 2083.
- GAŁA I. 2013 – Charakterystyka hydrochemiczna siarczkowych wód termalnych w otworze Busko C-1. Tech. Poszuk. Geol., Geotermia, Zrównoważony Rozwój, 2: 117–126.
- GAŃGULSKI T., CHOWANIEC J., GORCZYCA G., OPERACZ T., TOTT M., PATORSKI R., FELTER A. 2018 – Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby dyspozycyjne wód leczniczych, siarczkowych w rejonie Buska-Zdroju i Solca-Zdroju, pow. buski i pińczowski, woj. świętokrzyskie, zlewnia rzeki Nidy i Wisły, region wodny Górnej Wisły. Nar. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol.-PIB, Warszawa, nr inw. 7317/2019.
- LIPIEC I. 2009 – Wstępna analiza stabilności składników chemicznych i ocena trendów zmian jakości wód leczniczych Solca-Zdroju. Biul. Państw. Inst. Geol., 436: 323–328.

- LIPIEC I. 2015 – Skład chemiczny wód ze źródeł i z szybów rejonu Poniżnia. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 462: 153–162.
- LIPIEC I. 2017a – Assessment of hydrogeochemical equilibrium in the sulphurous water – rock environment in the Solec-Zdrój area. *Procedia Earth and Planet. Sci.*, 17: 225–228.
- LIPIEC I. 2017b – Analiza hydrogeochemiczna wód siarczkowych obszaru Niecki Nidziańskiej na podstawie badań ich naturalnych wypływów. *Prz. Geol.*, 65, (11/1): 989–994.
- LIPIEC I. 2019 – Analiza zmienności składu chemicznego wód siarczkowych rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju w układzie czasowo-przestrzennym. *Rozpr. doktorska. Arch. Państw. Inst. Geol.-PIB*, Warszawa.
- LIPIEC I., RUSINIAK P. 2020 – Stability assessment of sulphur (II) compounds in medicinal water from B-8b Michał intake in Busko-Zdrój. *Bull. Geography. Physical Geogr. Ser.*, 18: 17–23.
- LIPIEC I., WIKTOROWICZ B. 2015a – Charakterystyka hydrogeochemiczna wód siarczkowych rejonu Solca-Zdroju. *Prz. Geol.*, 63 (10/2): 908–911.
- LIPIEC I., WIKTOROWICZ B. 2015b – Lecznicze wody siarczkowe Poniżnia. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 462: 171–178.
- LISIK R. 2010 – Lecznicze wody siarczkowe rejonu Pińczów–Busko Zdrój–Kazimierza Wielka. [W:] Lisik R. (red.), *Wody siarczkowe w rejonie Buska Zdroju*. Wyd. XYZ, Kielce: 23–42.
- LISIK R., SZCZEPAŃSKI A. 2014 – Siarczkowe wody lecznicze w części zapadliska przedkarpackiego. *Wyd. Fundacja POSTERIS*, Kielce.
- LISIK R., SZCZEPAŃSKI A. 2018 – Siarczkowe wody lecznicze w części zapadliska przedkarpackiego, część 2, 2014–2018. *Wyd. Wojciech Ciągło Studio DTP*, Kielce.
- ŁYCZEWSKA J. 1975 – Zarys budowy geologicznej pasma wójczo-pińczowskiego. *Biul. Inst. Geol.*, 283: 151–183.
- MACIOSZCZYK A. 2006 – Podstawy hydrogeologii stosowanej. *Wyd. PWN*, Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D. 2002 – Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. *Wyd. PWN*, Warszawa.
- MERKEL B., SPERLING B. 1996 – Hydrogeochemische Stoffsysteme, Teil 1, DVWK Schriften 110, Deutscher Verband für Wasser und Kulturbau e.V., Bonn.
- MIGASZEWSKI A. 2010 – Analiza hydrogeologiczna wód siarczkowodorych ze źródeł i studni kopanej. [W:] Lisik R. (red.), *Wody siarczkowe w rejonie Buska-Zdroju*. Wyd. XYZ, Kielce: 295–333.
- MIGASZEWSKI A. 2013 – Czynniki kształtujące chemizm wód podziemnych w południowej części Niecki Nidziańskiej. *Praca doktorska. Arch. Wydz. Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Biblioteka Główna, Kraków*, sygn. R.10731.
- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J. 2013 – 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*, Denver, Colorado.
- PRAŻAK J. 2010 – Szkic warunków paleohydrogeologicznych w procesie kształtowania się składu chemicznego wód mineralnych w rejonie Buska-Zdroju. [W:] Lisik R. (red.), *Wody siarczkowe w rejonie Buska Zdroju*. Wyd. XYZ, Kielce: 245–266.
- RÓŻKOWSKI J., RÓŻKOWSKI A. 2010 – Pochodzenie mineralizacji wód siarczkowych Buska – ich paleogeneza. [W:] Lisik R. (red.), *Wody siarczkowe w rejonie Buska Zdroju*. Wyd. XYZ, Kielce: 151–174.
- RÓŻKOWSKI J., ANDREJCZUK V., PULINA M., CHWALIK A. 2006 – Geogeniczne uwarunkowania formowania się składu chemicznego wód podziemnych w obszarze występowania krasu gipsowego Niecki Nidziańskiej. *Problemy Ekologii Krajobrazu*, 16: 391–399.
- RÓŻKOWSKI J., JÓZWIAK K., ANDREJCZUK V. 2011 – Chemizm wód podziemnych serii gipsonośnej badenu w północnej części zapadliska przedkarpackiego. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 445: 573–582.
- SELINUS O., ALLOWAY B., CENTENO J.A., FINKELMAN R.B., FUGE R., LINDH U., SMEDLEY P. 2005 – *Essentials of Medical Geology. Impact of the natural environment on public health*, Elsevier Inc., Amsterdam, 812.
- STUPNICKA E. 2007 – *Geologia regionalna Polski*. *Wyd. Uniw. Warsz.* 2007.
- SZCZEPAŃSKI A., PORWISZ B. 2007 – Lecznicze wody siarczkowe z miejscowości Las Winiarski k. Buska-Zdroju. [W:] III Konferencja Naukowo-Techniczna: Geologia stosowana i ochrona środowiska, Suchedniów, 15.06.2007 r. *Wyd. PPU DCF*, Kielce: 97–112.
- TOMASZEWSKA B. 2008 – Prognozowanie Kolmatacji Instalacji geotermalnych metodą modelowania geochemicznego. *Gosp. Sur. Miner.*, 24 (2/3): 399–407.
- USTAWA z dnia 9 czerwca 2011 r. *Prawo geologiczne i górnicze. Dz. U. z 2020 r. poz. 1064, z późn. zm.*
- WAŹTOR K. 2013 – Przestrzenno-czasowa analiza zmienności składu chemicznego wód leczniczych rejonu Buska-Zdroju. *Rozpr. doktorska. Arch. AGH, Biblioteka Główna, Kraków*, sygn. R.10753.
- WAŹTOR K. 2015 – Ocena leczniczego charakteru wód z wykorzystaniem niepewności pomiaru w wodach uzdrowiska Busko-Zdrój. *Tech. Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój*, 2: 79–88.
- WAŹTOR K., KMIECIK E. 2015 – Analiza trendów zmian składu chemicznego wód leczniczych z ujęcia B-13 w Busku-Zdroju z wykorzystaniem programu GWSDAT. *Prz. Geol.*, 63 (10/2): 1125–1130.
- WAŹTOR K., KMIECIK E., LIPIEC I. 2019 – The use of principal component analysis for the assessment of the spatial variability of curative waters from the Busko-Zdrój and Solec-Zdrój region (Poland) – preliminary results. *Water Supply*, 19 (4): 1137–1143.
- WHITFIELD M. 1974 – Thermodynamics limitation on the use of the platinum electrode in Eh measurements. *Limnology and Oceanography*, 19: 857–865.
- WIKTOROWICZ B. 2016 – Wody geotermalne rejonu Kazimierzy Wielkiej i możliwości ich zagospodarowania. *Tech. Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój*, 2: 45–54.
- WIKTOROWICZ B., LIPIEC I., KOS M., MŁYŃCZAK T. 2015 – Perspektywy i możliwości wykorzystania siarczkowych wód termalnych w rejonie Kazimierzy Wielkiej. *Prz. Geol.*, 63 (10/2): 1131–1134.
- WITCZAK S., ŚWIĄDER A. 2010 – Analiza składników swoistych wód siarczkowych rejonu Buska Zdroju. [W:] Lisik R. (red.), *Wody siarczkowe w rejonie Buska Zdroju*. Wyd. XYZ, Kielce: 245–266.

Praca wpłynęła do redakcji 28.04.2021 r.  
Akceptowano do druku 9.07.2021 r.