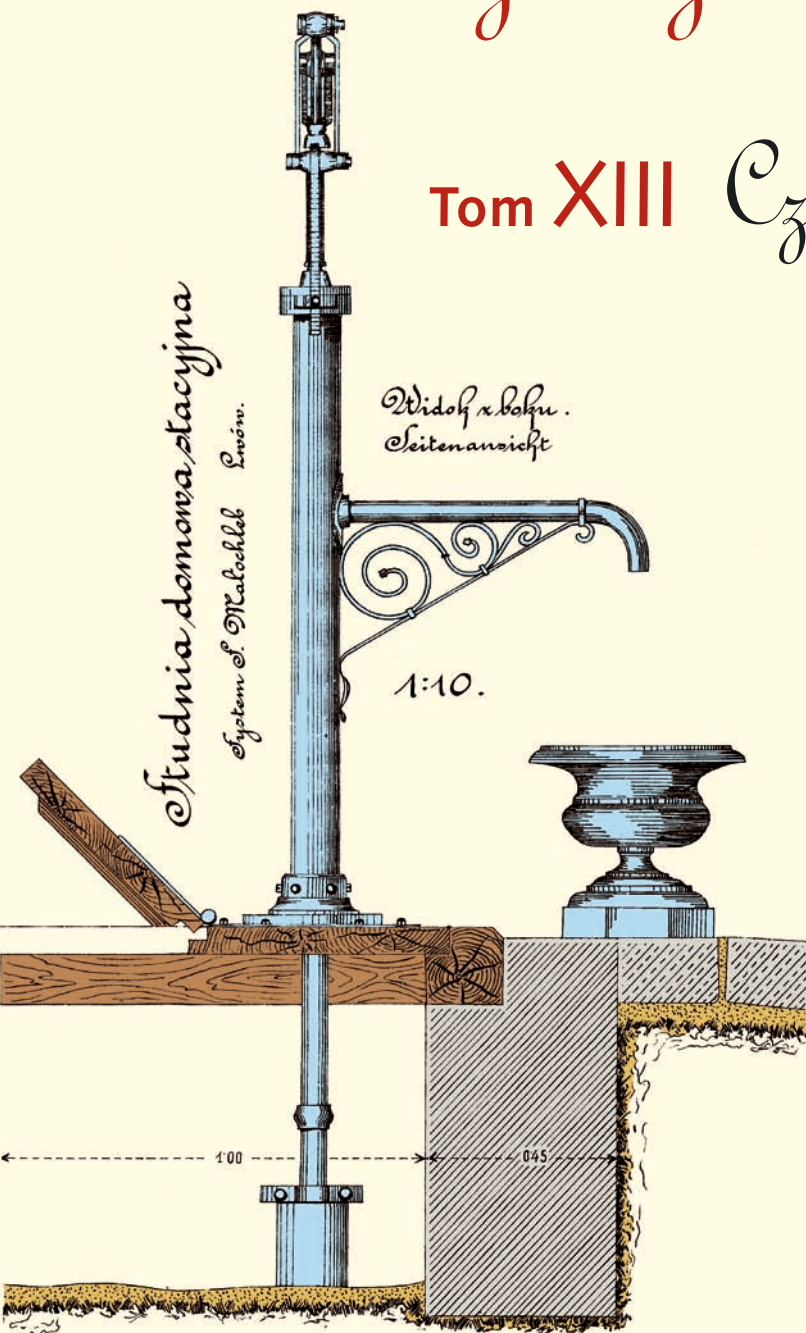


Współczesne problemy hydrogeologii

Tom XIII Część 3.



Copyright © Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków 2007



Wydanie publikacji zostało sfinansowane przez
Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

Recenzenci:

Jadwiga Szczepańska
Wojciech Ciężkowski
Józef Górski
Andrzej Kowalczyk
Ewa Krogulec
Grzegorz Malina
Jerzy Małecki
Marek Marciniak
Jacek Motyka
Marek Nawalany
Jan Przybyłek
Andrzej Rózkowski
Andrzej Sadurski
Andrzej Szczepański
Stanisław Staśko
Stanisław Witczak
Andrzej Zuber

Redakcja: Andrzej Szczepański, Ewa Kmiecik, Anna Żurek

Teksty artykułów w częściach 2. i 3. zostały wydrukowane z wersji elektronicznej dostarczonej przez Autorów, metodą bezpośredniej reprodukcji (*camera ready*)

Projekt okładki i stron tytułowych: Andrzej Tomaszewski

Na okładce: fragment projektu studni miejskiej we Lwowie z 1906 roku
— ze zbiorów prof. **Antoniego S. Kleczkowskiego** (1922–2006)

Korekta: Zespół

Skład komputerowy systemem T_EX: preT_EXt, www.pretext.com.pl

Druk: ROMA-POL, www.romapol.pl

ISBN-13 978-83-88927-16-4

**Barbara Tomaszewska, Ewa Kmiecik,
Marta Piechowska, Janusz Plata**

**Ocena stabilności stężeń siarczanów w czasie
w wodach leczniczych ze „Zdroju Głównego”
w Krzeszowicach**

**Estimation of Stability of Sulphate Concentration
in Time Period in Curative Waters from
“Zdrój Główny” in Krzeszowice**

Słowa kluczowe wody mineralne, parametry chemiczne wody, ocena stabilności

Key words mineral water, water chemical parameters, stability estimation

Abstract The Mining Operation Units are obliged to undertake measurements and stationary investigation, including stability of chemical composition of waters. The large hydrochemical data base of water indices from “Zdrój Główny” capture in Krzeszowice (measurement realised during 1950 to 2005) was used to analysis of stability of sulphate concentration in time period. Two analytical methods were used: gravimetrics (from 1950 to 2002) and ICP-AES (from 2002 to 2005). The assessments of the stability of waters in time were performed using individuals and moving range control charts. It was found that the apparent decrease of sulphate concentration during the monitored time was the result of changing the laboratory method.

Wstęp

Wody siarczkowe piętra trzeciorzędowego w Krzeszowicach, zaliczane do kopaliny podstawowych, eksploatowane są z przerwami od 1780 roku. Obecnie wydobywanie tych wód odbywa się na podstawie koncesji nr 10/2000 wydanej przez Ministra Środowiska z dnia 31.10.2000 r. Okres ważności decyzji koncesyjnej został określony na 20 lat. Wody siarczkowe ze złoża „Krzeszowice I” eksploatowane są jednym ujęciem „Zdrój Główny” zlokalizowanym w centrum miasta. 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, mierzony na przelewie położonym 0,58 m poniżej powierzchni terenu wynosi 1,2 m³/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.

Warunki hydrogeologiczne

W granicach Obszaru Górniczego „Krzeszowice I” występują trzy piętra wodonośne: czwartorzędowe, trzeciorzędowe i jurajsko-kredowe. Za lecznicze uznane zostały wody trzeciorzędowego piętra wodonośnego o charakterze szczelinowym, występujące w obrębie serii gipsowej.

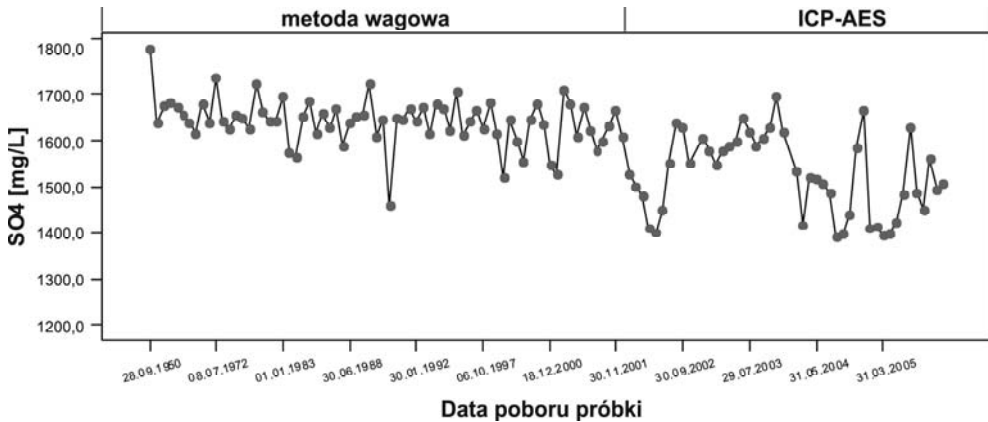
Warstwa wodonośna ograniczona jest spągami zbudowanymi z nieprzepuszczalnych ilowców marglistych górnego opolu i stropem, który budują ropy miocenu. Wody podziemne piętra trzeciorzędowego charakteryzują się podwyższoną mineralizacją, rzędu 3,0 g/dm³, wynikającą z wysokich stężeń jonów, nadających wodzie wg klasyfikacji Altowskiego-Szwieca typ siarczanowo-wapniowo-magnezowy, siarczkowy.

Metodyka badań

Systematyczne badania fizyko-chemiczne wód z ujęcia „Zdrój Główny”, służące kontroli stabilności ich składu chemicznego, prowadzone są od 1950 roku. Szczegółowej analizie poddano wyniki oznaczeń siarczanów w tych wodach.

Jon siarczanowy, w wodach ujęcia „Zdrój Główny” w Krzeszowicach stanowi średnio ok. 80% mval anionów, jest jonem dominującym wśród anionów, decydującym o typie hydrogeochemicznym wody. W analizowanym okresie, od 1950 do 2005 r., występował w stężeniach od 1392,0 do 1792,0 mg/dm³ (rys. 1). Na wykresie widoczna jest tendencja do zmniejszania się stężeń siarczanów w próbkach badanej wody w czasie.

W okresie od 1950 do 2002 r. oznaczenia siarczanów wykonywane były za pomocą metody wagowej, od roku 2002 — za pomocą metody ICP-AES.



Rysunek 1. Zmiany stężeń siarczanów w Zdroju Głównym
Figure 1. Fluctuation of sulphate concentration in Zdrój Główny

W tabeli 1 zestawiono metodykę wraz z częstotliwością prowadzenia badań oraz liczbą wykonanych analiz.

Tabela 1. Metodyka i częstotliwość badań jakości wody ze „Zdroju Głównego” w latach 1950-2005

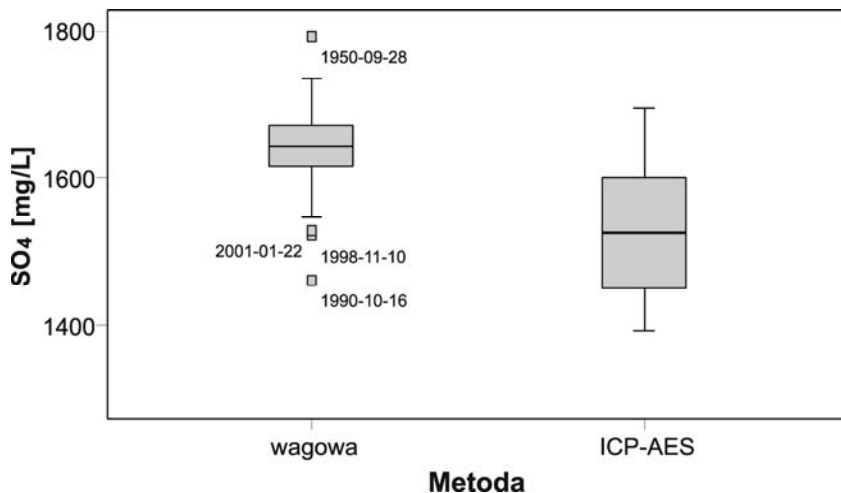
Table 1. Methodology and frequency measurement of water quality in “Zdrój Główny” in 1950-2005

Okres badań	Metodyka	Częstotliwość prowadzenia badań	Liczba analiz
1950–2002	Metoda wagowa	zmienna	71
2002–2005	ICP-AES	1 × miesiąc	46
Razem			117

Metoda wagowa oznaczania siarczanów (PN-ISO 9280:2002) polega na strąceniu trudno rozpuszczalnego osadu $BaSO_4$ za pomocą $BaCl_2$ z zakwaszonej kwasem solnym próbki. Powstały osad odsącza się, praży i waży, zaś zawartość siarczanów oblicza się na podstawie masy otrzymanego osadu $BaSO_4$.

Metodą ICP-AES oznacza się całkowitą zawartość siarki w wodzie a następnie przelicza ją na siarczany (PN-EN ISO 11885:2001).

Z wykresów skrzynkowych (ryc. 2) wynika, iż oznaczenia uzyskane obiema metodami charakteryzują się podobnym rozrzutem. W zbiorze oznaczeń uzyskanych metodą wagową widoczne są pojedyncze obserwacje odstające. Średnie stężenie siarczanów w wodach ze „Zdroju Głównego” w próbkach analizowanych za pomocą ICP-AES kształtuje się na niższym poziomie.



Rysunek 2. Zmiany stężeń siarczanów w Zdroju Głównym.
Wykresy typu „skrzynka z wąsami”

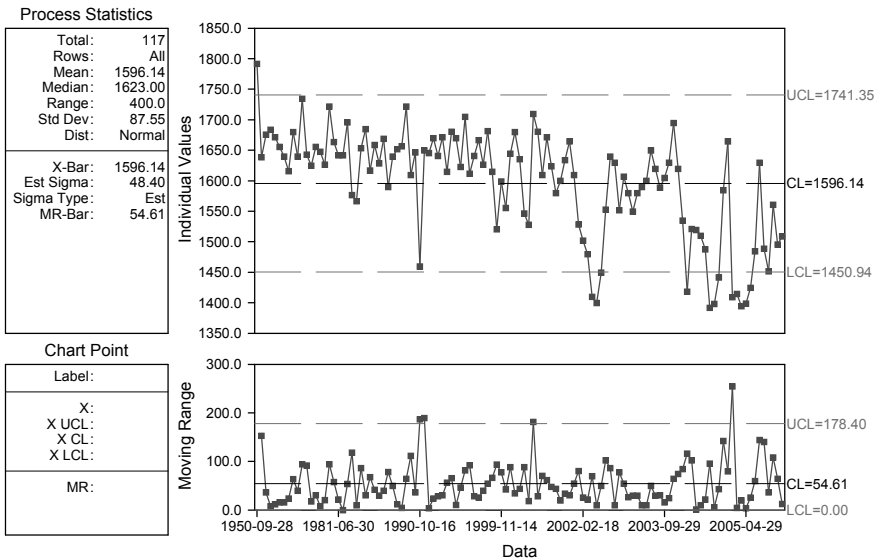
Figure 2. Fluctuation of sulphate concentration in Zdrój Główny.
Box and whisker plots

Ocena stabilności stężeń siarczanów w czasie

Bieżąca identyfikacja trendów zmian stężeń w czasie, szczególnie w odniesieniu do wskaźników niepożądanych w nadmiernych stężeniach oraz toksycznych, wykazanych w zał. nr 4 do Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. (Dz.U. 2006 nr 80 poz. 565) pozwala na szybką reakcję w razie wystąpienia trendu rosnącego lub malejącego. Stwierdzenie istnienia malejącego trendu zmian zawartości głównego składnika eksploatowanej wody może sugerować niewłaściwy system eksploatacji złoża.

Ocenę stabilności zawartości siarczanów w wodach „Zdroju Głównego”, w układzie czasowym, przeprowadzono za pomocą kart kontrolnych pojedynczych pomiarów i ruchomych rozstępów (QI Analyst 3.5DB). Sposoby wykorzystania kart kontrolnych w opracowaniu danych hydrogeochemicznych przedstawione zostały w pracy Szczepańskiej i Kmiecik (2005).

Na karcie kontrolnej (rys. 3) widoczne są sygnały punktowe — 1 punkt powyżej górnej granicy kontrolnej i kilkanaście punktów poniżej dolnej granicy kontrolnej, co wskazuje na brak stabilności uzyskiwanych wyników oznaczeń. Współczynnik zmienności całego analizowanego zbioru ma wartość 5.48%, średnie stężenie siarczanów kształtuje się na poziomie 1596.14 mg/dm³.



Rysunek 3. Karta kontrolna pojedynczych pomiarów i ruchomych rozstępów dla oznaczeń siarczanów w wodach Zdroju Głównego (wyniki z lat 1950–2005)

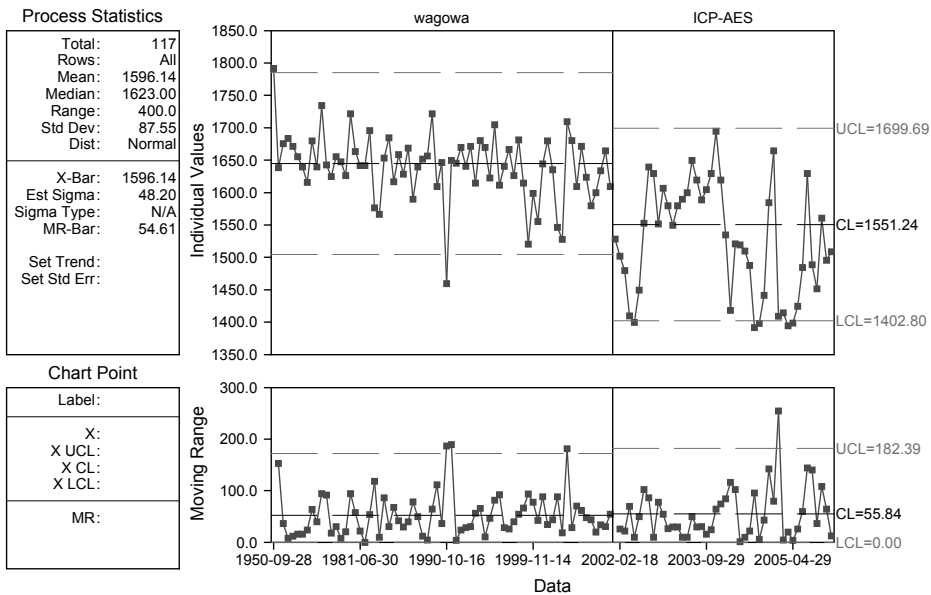
Figure 3. The individuals and moving range control chart of sulphate data received in waters from “Zdrój Główny” capture in Krzeszowice (data from 1950–2005)

Na karcie widoczne są jednak dwie grupy wyników: dane uzyskane w latach 1950–2002, w miarę stabilne, i dane z lat 2002–2005 o większej zmienności.

Po podziale danych na dwie grupy, karta kontrolna przedstawia się jak na rysunku 4. Widoczne są pojedyncze sygnały punktowe. W pierwszej grupie oznaczeń (dane z lat 1950–2002, metoda wagowa) stężenia siarczanów zmieniają się w zakresie 1460–1641 mg/dm³, przy średniej wartości 1641.48 mg/dm³, współczynnik zmienności ma niewielką wartość 3.1%. Zakres zmienności stężeń siarczanów dla drugiej grupy (dane z lat 2002–2005, ICP-AES) wynosi 1392–1526 mg/dm³, średnia 1551.24 mg/dm³, współczynnik zmienności $V=5.66\%$.

W normie PN-ISO 5725-6 (2002) przedstawione zostały wytyczne dotyczące oceny stabilności przy walidacji metod pomiarowych. Zgodnie z tymi wytycznymi, powtarzając badania tej samej próbki 48 razy co godzinę, powinniśmy uzyskać współczynnik zmienności uzyskanych wyników o wartości mniejszej niż 20%.

W analizowanym przypadku badania prowadzone są w innych warunkach — na tym samym obiekcie (Zdrój Główny w Krzeszowicach) ale w długim okresie czasu, za pomocą dwóch różnych metod analitycznych. Uzyskane wartości współczynnika zmienności nie przekraczają jednak 6%, zatem korzystając z ww. kryterium możemy stwierdzić, że są one stabilne.



Rysunek 4. Karta kontrolna pojedynczych pomiarów i ruchomych rozstępów z trendem wartości dla oznaczeń siarczanów w wodach Zdroju Głównego (wyniki z lat 1950-2002 — metoda wagowa; wyniki z lat 2002-2005 — ICP-AES)

Figure 4. The trended individuals and moving range control chart of sulphate data received in waters from “Zdrój Główny” capture in Krzeszowice (data from 1950-2002 — gravimetric method; 2002-2005 — ICP-AES)

Niewielkie różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi za pomocą obu metod (względna różnica pomiędzy średnimi w obu zbiorach danych wynosi zaledwie 5%) mogą mieć swoją przyczynę w specyfice składu chemicznego analizowanej wody. Wody ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach zawierają oprócz siarkowodoru siarczki sodu (II). W metodzie grawimetrycznej, w trakcie podgrzewania może strącać się oprócz siarczanu baru częściowo siarczki baru — stąd wyższe stężenia siarczanów uzyskane za pomocą tej metody. W przypadku ICP-AES próbki zakwaszane są w laboratorium kwasem azotowym do wartości $\text{pH} = 1$, co powoduje całkowity rozkład siarczku sodu i ulotnienie się siarkowodoru.

Biorąc pod uwagę czas trwania badań wód ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach (50 lat), należy stwierdzić, że widoczne zmiany stabilności stężeń siarczanów są spowodowane jedynie zmianą metodyki oznaczeń tego wskaźnika.

Wnioski

W ocenie prawidłowej gospodarki złożem wód leczniczych niezmiernie istotna jest bieżąca kontrola stabilności parametrów nadających wodzie swoisty i leczniczy charakter. Na podstawie wyników badań zawartości jonów siarczanowych w wodach „Zdroju Głównego”, z okresu od 1950 do 2005 r., zrealizowanych za pomocą dwóch różnych metod zaobserwowano wpływ zastosowanej metodyki badań na uzyskiwane wyniki.

W pracy wykazano, iż operowanie całym zbiorem danych, bez uwzględnienia zmian w zakresie zastosowanej metodyki badań, może być przyczyną błędnego wnioskowania i prognozowania.

Literatura

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.

SPSS INC., 1997: *Dokumentacja do programu QI Analyst 3.5* (SPSS Polska).

Mucha J., 1991: *Wybrane metody matematyczne w geologii górniczej*. Wyd. AGH, Kraków.

Szczepeńska J., Kmieciak E., 2005: *Ocena stanu chemicznego wód podziemnych w oparciu o wyniki badań monitoringowych*. Wyd. AGH, Kraków.

Tomaszewska B., Plata J., Porwisz B., 2001: *Projekt zagospodarowania złoża kopaliny podstawowej wód leczniczych na obszarze górniczym „Krzeszowice I”*. Mat. archiw.

PN-EN ISO 11885:2001: *Jakość wody — Oznaczanie 33 pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie*.

PN-ISO 5725-6:2002: *Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów — Część 6: Stosowanie w praktyce wartości określających dokładność*.