

Wykorzystanie potencjału wód siarczkowych – inwestycja w przyszłość regionu tarnobrzeskiego

Jakub Sokołowski¹, Tomasz Gągulski¹, Robert Zdechlik², Katarzyna Wątor²



J. Sokołowski

T. Gągulski

R. Zdechlik

K. Wątor

Using the potential of sulphide waters – an investment in the future of the Tarnobrzeg region. *Prz. Geol.*, 71: 620–630; doi: 10.7306/2023.49

Abstract. Long-term exploitation of sulphur deposits in the Tarnobrzeg region, along with intense groundwater drainage, caused a change in hydrodynamic and hydrogeochemical conditions. After the mining activities had been completed, the area was reclaimed, causing a return to near-natural conditions. Chemical tests of the groundwater of the Neogene aquifer in the area of Tarnobrzeg Lake were performed. The results showed that this area is prospective for the extraction of mineralized sulphide waters and their use in balneotherapy.

Keywords: chemical composition of water, balneotherapy, sulphur deposits, post-mining area, anthropogenic lake

Poszukiwania złóż siarki prowadzone w okolicach Tarnobrzega w latach 50. XX w. zakończyły się sukcesem. W efekcie odwiercenia licznych otworów poszukiwawczych stwierdzono występowanie nagromadzeń osadów chemicznych w dwóch obszarach: Świniary–Piaseczno i Baranów Sandomierski–Tarnobrzeg–Jeziorko (Pawłowski, 1983). Złoża siarki występowały na różnej głębokości, dlatego też eksploatowano je różnymi metodami. Siarkę wydobywano metodą odkrywkową lub za pomocą podziemnego wytopu przegrzaną parą wodną. Do lat 90. XX w. Tarnobrzegskie Zagłębie Siarkowe było jednym z największych na świecie ośrodków wydobywania i przetwórstwa siarki – funkcjonowało w nim sześć kopalń. Jednak okres prosperity skończył się i obecnie wydobywanie jest prowadzone jedynie w kopalni *Osiek*.

Przemysł siarkowy pociągnął za sobą również negatywne skutki, przede wszystkim dla środowiska naturalnego. Powstały duże wyrobiska po eksploatacji odkrywkowej i zwałowiska skały pływnej, a eksploatacja otworowa spowodowała osiadanie gruntów związane z zapadaniem się pustek poeksploatacyjnych oraz zanieczyszczenie wód podziemnych. Tereny pogórnice i poprzemysłowe poddano rekultywacji w kierunku wodnym (Kania, 2002; Gołda i in., 2006) i leśno-łąkowo-wodnym. Zakończyła się ona pełnym sukcesem. Doskonałym tego przykładem jest Jezioro Tarnobrzegskie – zbiornik wodny utworzony w odpowiednio przygotowanym wyrobisku poeksploatacyjnym kopalni *Machów*.

W rejonie Tarnobrzega jest prowadzona racjonalna gospodarka środowiskiem naturalnym, a dobrze zaplanowany proces rekultywacji terenów pokopalnianych otworzył nowe perspektywy rozwoju regionu. Pojawiają się kolejne możliwości związane z górnictwem, lecz już nie złóż siarki. Potencjalną kopalnią, która została stwierdzona w rejonie Tarnobrzega, jest woda siarczkowa i to właśnie z nią można wiązać perspektywy rozwoju regionu. Wody występujące w neogennych wapieniach i marglach siarko-nośnych oraz piaskach i piaskowcach warstw baranowskich mają właściwości lecznicze. Zawartość związków siarki dwuwartościowej oraz jodków i krzemionki w tych wodach, a także ich mineralizacja ogólna są wystarczająco duże, by rozpatrywać te wody pod kątem użycia ich w balneoterapii.

ZARYS BUDOWY GEOLOGICZNEJ

Tarnobrzegskie Zagłębie Siarkowe jest usytuowane w północnej, brzeżnej części zapadliska przedkarpackiego (ryc. 1). To przedgórskie zapadlisko, wypełnione osadami neogenu zalegającymi bezpośrednio na kambryjskich utworach masywu małopolskiego, ma znaczny potencjał gospodarczy, związany z branżą leczniczą i rekreacyjną.

Najstarszymi osadami, stwierdzonymi w tym rejonie, są silnie zaangażowane tektonicznie utwory kambru dolnego. Są one wykształcone w postaci mocno sfałdowanych mułowców i iłowców, rzadziej piaskowców i piasków oraz wapieni z wtrąceniami siarki rodzimej. Występują stosun-

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00–975 Warszawa; jakub.sokolowski@pgi.gov.pl; tomasz.gagulski@pgi.gov.pl; ORCID ID: J. Sokołowski – 0000-0002-6368-6682, T. Gągulski – 0000-0001-9037-5428

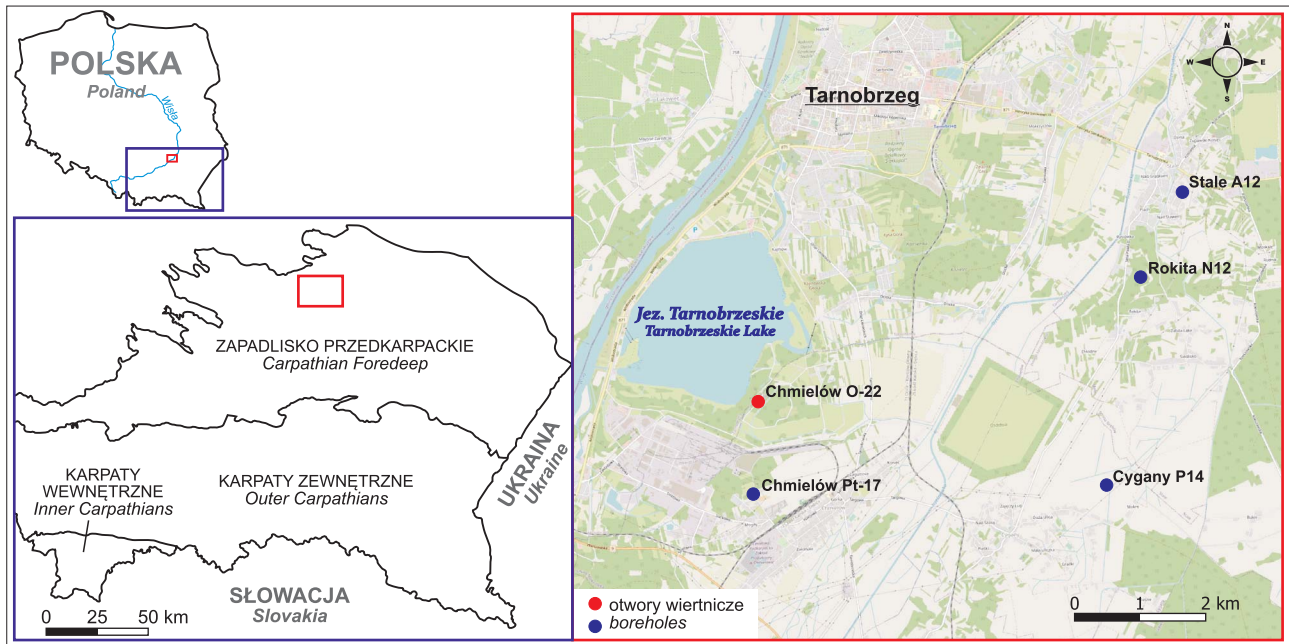
² Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30–059 Kraków; robert.zdechlik@agh.edu.pl; katarzyna.wator@agh.edu.pl; ORCID ID: R. Zdechlik – 0000-0003-2808-0527, K. Wątor – 0000-0002-1921-5146

kowo płytko (od głębokości ok. 100 m p.p.t.). W dolinach Koprzywianki i Gorzyczanki tworzą miejscami niewielkie odsłonięcia, a ich powierzchnia stropowa zapada w kierunku południowo-zachodnim i wschodnim.

Sedymentację badeńską rozpoczyna w zagłębieniu kompleks warstw baranowskich, leżących bezpośrednio na podłożu kambryjskim. W rejonie Tarnobrzega miąższość piasków i piaskowców baranowskich wynosi na ogół 10–30 m, natomiast w okolicy Machowa do 70 m. Rzędne powierzchni stropowej tych utworów oscylują pomiędzy 50 a 100 m n.p.m. (ryc. 2). Warstwy baranowskie stanowią główną jednostkę litostratygraficzną badenu dolnego. Pokładowa forma piasków baranowskich ma istotne zna-

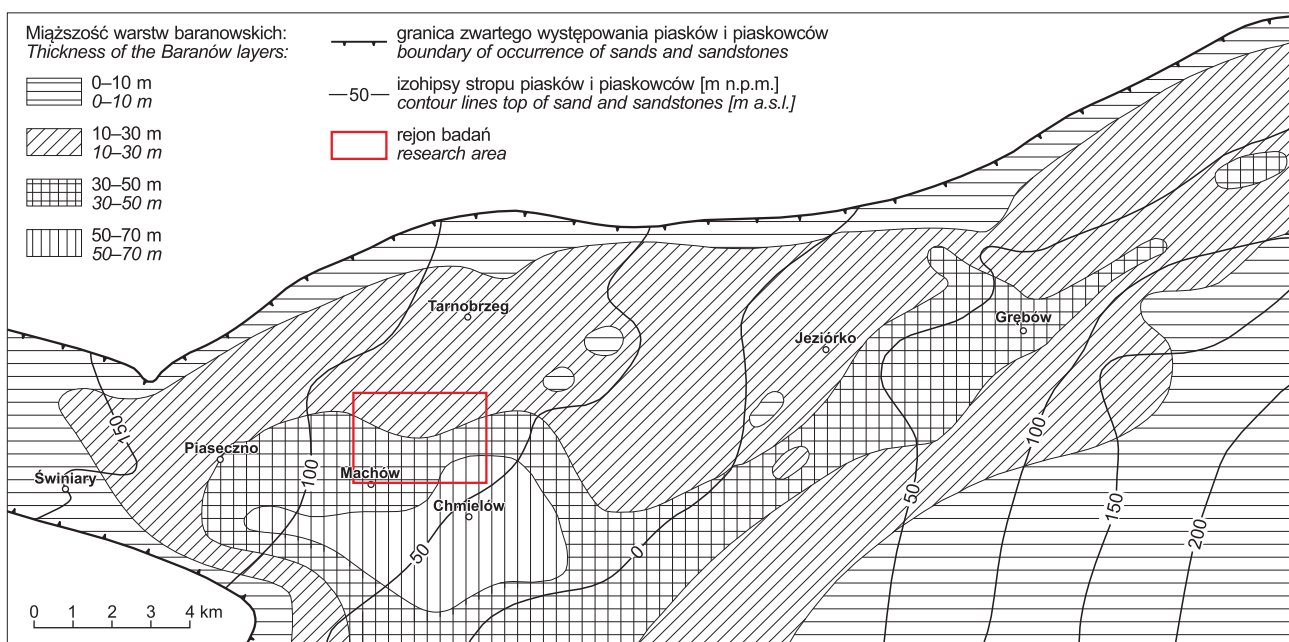
czenie w kontekście warunków występowania wód siarczanych. Piaski są przedzielone ławicami piaskowców kwarcowych, silnie scementowanych, o spoiwie węglanowym lub krzemionkowym. Lokalnie występuje w nich impregnacja siarkowa w formie lepisczka lub drobnych skupień, żyłek i soczewek, nie ma ona jednak wartości złożowej.

Piaski kwarcowe warstw baranowskich mają znaczenie formierskie i w latach 1971–1980 były eksploatowane w celach szklarskich. Na powierzchni terenu piaski i piaskowce warstw baranowskich odsłaniają się w rejonie Świniar oraz w spągu zalanego wanek, 1984, 1988). Sedymentację warstwyrobiska w Piasecznie (Romw baranow-



Ryc. 1. Lokalizacja archiwalnych otworów wiertniczych w rejonie dawnej kopalni Machów (przekształconej w Jezioro Tarnobrzęskie), które nawiercają utwory miocenu (<http://geologia.pgi.gov.pl>)

Fig. 1. Location of archival drilling holes in the area of the former Machów mine (transformed into Tarnobrzeg Lake), which drill Miocene deposits (<http://geologia.pgi.gov.pl>)



Ryc. 2. Występowanie piasków i piaskowców warstw baranowskich (Turek, 1977)

Fig. 2. Occurrence of sands and sandstones of the Baranów Beds (Turek, 1977)

skich kończy tzw. warstwa erwiliowa o niewielkiej miąższości.

Ponad warstwami baranowskimi występuje seria chemiczna (ewaporatowa), składająca się z gipsów krystalicznych, zbitych i warstwowanych oraz wapieni i wapieni marglistych powstałych w wyniku przemian metasomatycznych tych gipsów. Miąższość serii chemicznej wynosi od 5 do 60 m i ma tendencję do wyklinowania w rejonie Tarnobrzega (ryc. 3). W rejonie Jeziora Tarnobrzęskiego w spągu serii chemicznej zalegają osiarkowane, mikrytowe wapienie margliste, w stropie przechodzące w ilaste. Tę marglisto-ilastą serię o miąższości ok. 8–11 m kończy metrowa ławica zwięzłych wapieni. Osiarkowanie wapieni jest rozmieszczone gniazdowo lub rozproszone. Natomiast w utworach marglistych dominuje osiarkowanie typu warstwowego, gdzie laminy siarki o grubości 1–2 cm przełamują kilkunastometrowe utwory margliste (Romanek, 1984, 1988).

Bezpośrednio nad gipsami oraz wapieniami siarkonośnymi osadziły się warstwy pektenowe (przeżrebkowe). Są one wykształcone jako popielatozielonkawe ropy, ropy margliste z przeławiczeniami wapieni organodetrytycznych oraz margle, ku górze przechodzące w serię ilastą. W osadach tych obserwowano silne objawy gazowe (siarkowódór) oraz liczne zlustrowania (Kubica, 1992). Miąższość warstw pektenowych jest znacznie zróżnicowana, w okolicach Tarnobrzega wynosi około 20 m.

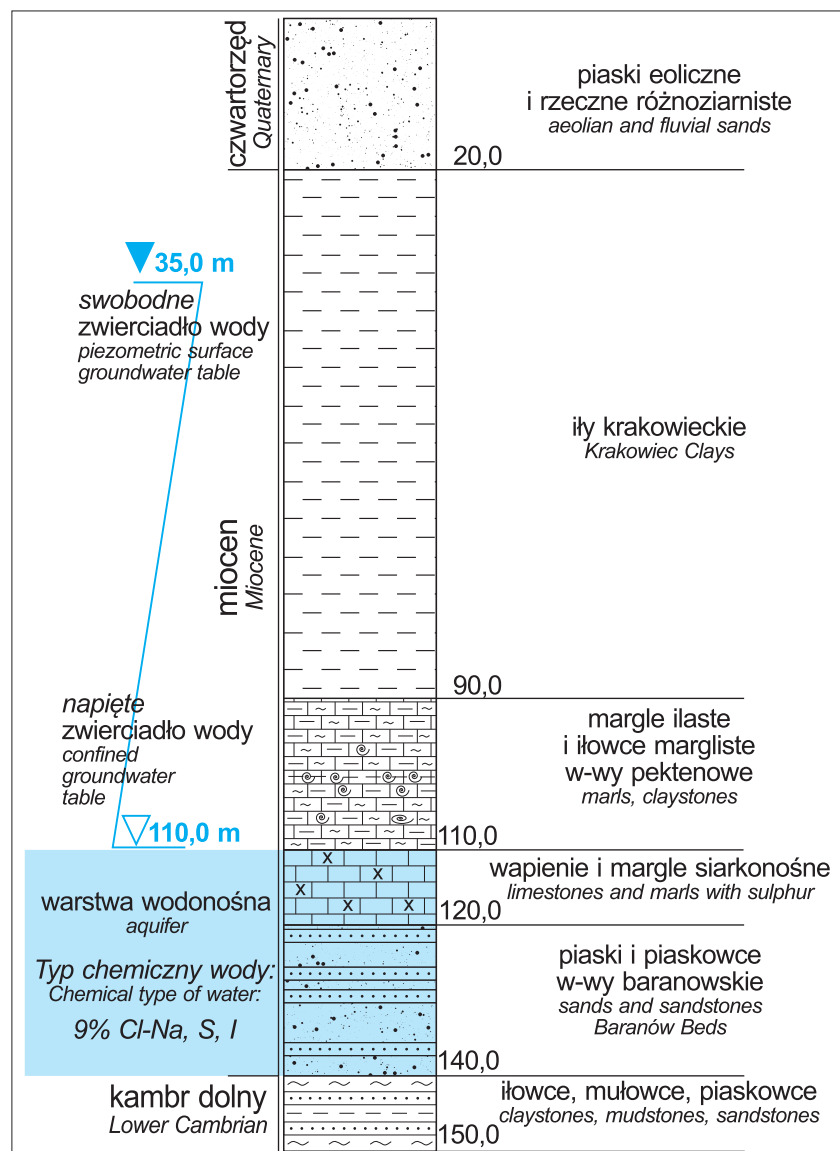
Ponad warstwami przeżrebkowymi występują ropy krakowieckie. Utwory te mają największe rozprzestrzenienie powierzchniowe spośród osadów neogenu. Kompleks ten obejmuje różne rodzaje skał, jednak najczęściej jest wykształcony w postaci ciemnoszarych ropy laminowanych mułkami, mułowcami i piaskami drobnoziarnistymi (Romanek, 1984, 1988) oraz ropy bryłowych o zmiennej miąższości – od niespełna 1 m na północnym-zachodzie opisywanego obszaru, poprzez 10–30 m w okolicach Piaseczna, 60–80 m w rejonie Machowa, 120–180 m w rejonie Jeziorka do około 200–280 m w okolicach Jamnicy. ropy krakowieckie wyrównują deniwelację starszego podłoża. Na obszarze dzisiejszej doliny Wisły ropy uległy miejscami rozmyciu i zostały usunięte. Lokalnie ropy krakowieckie odsłaniają się na powierzchni terenu, jednak najczęściej są pokryte warstwą plejstocenijskich glin zwałowych oraz

piasków i żwirów rzecznołodowcowych i rzecznych (Romanek, 1984).

Na rozmytej erozyjnie powierzchni ropy krakowieckich zalegają osady czwartorzędowe, reprezentowane przez utwory plejstocenu oraz holocenu (ryc. 3). Plejstocen jest wykształcony przeważnie jako piaski i żwiry, gliny zwałowe i lessy kilku zlodowaceń oraz interglacjalów. Holocen natomiast reprezentują osady den dolinnych i tarasów zalewowych, wykształcone w postaci mułu, piasków rzecznych oraz namulów. Poza dolinami są to osady deluwialne i eoliczne (lessy oraz piaski i mułki deluwialne). W dolinie Wisły osady piaszczysto-żwirowe mają miąższość od ok. 6 do 20 m. Łączna miąższość pokrywy czwartorzędowej wynosi maksymalnie ok. 30 m (Romanek, 1984, 1988; Gągulski i in., 2022).

WARUNKI HYDROGEOLOGICZNE

Działalność górnicza doprowadziła do częściowej zmiany pierwotnego ciśnienia hydrostatycznego i silnego zaburzenia naturalnego kierunku przepływu wód, a także do zmiany właściwości fizyczno-chemicznych wód neogénskiego poziomu wodonośnego. W efekcie znacznego przekształcenia naturalnych warunków hydrogeologicznych



→

Ryc. 3. Schematyczny profil litostratygraficzny osadów w rejonie Jeziora Tarnobrzęskiego

Fig. 3. Schematic lithostratigraphic profile in the area of Tarnobrzeg Lake

w rejonie dawnej kopalni *Machów* (obecnie jest tam Jezioro Tarnobrzeskie) brakuje użytkowych poziomów wodonośnych. Wody podziemne występują w dwóch piętrach wodonośnych, czwartorzędowym oraz neogeńskim (poziom mioceński). Generalnie piętra te są od siebie izolowane serią nieprzepuszczalnych iłów krakowieckich, jednak w rejonie Koprzywnicy na lewym brzegu Wisły stwierdzono lokalny kontakt hydrauliczny obu pięter. Możliwe są również kontakty hydrauliczne w samej dolinie Wisły, gdzie na skutek niezbyt głębokiego występowania spągu iłów krakowieckich nie można wykluczyć obecności miejscowych rozmyć erozyjnych. Warunki hydrodynamiczne piętra czwartorzędowego szczegółowo opisano w licznych materiałach archiwalnych (Perek, 1997; Meszczyński, Szerbicka, 2006, 2007). W niniejszym artykule skupiono się na neogeńskim poziomie wodonośnym, w którym występują wody siarczkowe.

Mioceński poziom wodonośny jest izolowany od stropu grubą warstwą iłów krakowieckich i warstw pektenowych, podścielają go zaś ilaste, nieprzepuszczalne skały kambru. Wody podziemne występują w osadach chemicznych oraz w warstwach baranowskich. Częściowo są one izolowane od siebie pakietem iłów i gipsów występujących w spągu serii chemicznej. Rozpoznanie parametrów hydrogeologicznych neogeńskiego piętra wodonośnego jest słabe i opiera się na wynikach badań prowadzonych w ramach dokumentowania złóż siarki (Turek, 1977). Warunki krążenia wód są zróżnicowane i uzależnione od typu skał oraz wielkości i rozmieszczenia w nich szczelin. Według Turka (1982) współczynnik filtracji osadów chemicznych przyjmuje wartości z zakresu 0,0003–57,4 m/d, a porowatość efektywna wynosi 0,1–0,2. Najmniejsze wartości obu parametrów stwierdza się w gipsach, ilach, mułowcach, marglach ilastych i wapieniach ilastych, natomiast największe w wapieniach szczelinowatych i kawernistych.

Również warstwy baranowskie charakteryzują się znacznie zróżnicowanymi warunkami filtracji, uzależnionymi od uziarnienia, rodzaju spoiwa i stopnia zdiagenezowania utworów. Średnia wartość współczynnika filtracji warstw baranowskich maleje wraz z głębokością zapadania ich stropu (tab. 1). Największe jego wartości (do 14,0 m/d) stwierdzono w rejonach, gdzie strop warstw baranowskich oscyluje pomiędzy rzędną 160 a 120 m n.p.m., najmniejsze zaś (3,0 m/d) na rzędnych stropu od 0 do –40 m n.p.m. Zdaniem Turka (1982) wartości współczynnika filtracji piaskowców warstw baranowskich oscylują w bardzo szerokim zakresie – od 0,0006 do 2,0 m/d. Natomiast według Kani (2002) współczynniki filtracji piasków baranowskich zawierają się w przedziale od 0,07 do 4,7 m/d, a piaskowców od 0,04 do 2,0 m/d.

Strop utworów wodonośnych występuje na rozpatrywanym obszarze na głębokości około 110 m. Zwierciadło wód jest napięte i stabilizuje się na głębokości około 35 m. Swobodne zwierciadło wód występuje tylko w rejonie miejscowości Świniary Nowe i Koprzywnica. Zasilanie poziomu wodonośnego odbywa się poprzez infiltrację opadów atmosferycznych na obszarze na zachód od linii Sandomierz–Koprzywnica–Świniary Nowe, na lewym brzegu Wisły, gdzie pod przepuszczalnymi osadami czwartorzędowymi występują wychodnie wapieni złożowych oraz utworów piaszczysto-piaskowcowych warstw baranowskich. Przepływ wód odbywa się ze wschodu w stronę zalanego wyrobiska kopalni siarki *Piaseczno*, usytuowanego na lewym brzegu Wisły, na zachód od Jeziora Tarnobrz-

Tab. 1. Średnie wartości współczynnika filtracji osadów chemicznych i warstw baranowskich (Turek, 1982)

Table 1. Average values of filtration coefficients of chemical sediments in the Baranów Beds (Turek, 1982)

Strop warstw baranowskich [m n.p.m.] <i>Top of Baranów Beds</i> [m a.s.l.]	Współczynnik filtracji [m/d] <i>Hydraulic conductivity [m × 24h⁻¹]</i>	
	osadów chemicznych <i>chemical sediments</i>	warstw baranowskich <i>Baranów Beds</i>
od +160 do +120	0,8	14,0
od +120 do +80	1,5	11,0
od +80 do +40	3,0	4,5
od +40 do 0	5,2	5,9
od 0 do –40	12,8	3,0
od –40 do –80	5,1	2,8
od –80 do –120	4,3	3,5
od –120 do –160	4,2	3,2
od –160 do –200	0,9	3,6

kiego. Likwidacja wyrobiska w Piasecznie nie została ukończona, a lustro wody w zbiorniku nie osiągnęło docelowej rzędnej. Wokół wyrobiska nadal funkcjonuje system odwodnienia, który stanowi bazę drenażu wód podziemnych neogeńskiego poziomu wodonośnego.

STAN CHEMICZNY WÓD PODZIEMNYCH Z OTWORU CHMIELÓW O-22 I ICH PRZYDATNOŚĆ DO CELÓW LECZNICZYCH

Właściwości wód podziemnych niezbędne do zakwalifikowania ich do wód leczniczych określa ustawa z dnia 9 czerwca 2011 r. – *Prawo geologiczne i górnicze* (pr.g.g.; Dz.U. 2023 poz. 633, j.t.). O właściwościach leczniczych wód decydują m.in.: mineralizacja ogólna oraz tzw. składniki swoiste – występujące w wodzie w wymaganym stężeniu. Możliwości ewentualnego wykorzystania wód do celów leczniczych regulują również zapisy *Rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości* (Rozporządzenie..., 2006). Załącznik nr 4 do rozporządzenia zawiera klasyfikację fizykochemiczną wód podziemnych określającą, jakie wody mogą zostać uznane za lecznicze.

Wyniki wcześniejszych badań wód podziemnych w okolicy Jeziora Tarnobrzeskiego wskazują (Felter i in., 2017), że zawartość związków siarki w wodach neogeńskiego piętra wodonośnego przekracza 1 mg/dm³, a zatem spełniają one co najmniej jedno kryterium kwalifikujące je do leczniczych wód siarczkowych (Ustawa..., 2011; Rozporządzenie, 2006). Celem aktualizacji jakościowego rozpoznania tych wód w 2021 r. przeprowadzono szczegółowe badania i pomiary terenowe oraz oznaczenia laboratoryjne wytypowanych wskaźników fizykochemicznych wód pobranych z otworu Chmielów O-22, zlokalizowanego w bliskim sąsiedztwie Jeziora Tarnobrzeskiego i zafiltrowanego w utworach neogenu (ryc. 1). Badania prowadzono

cyklicznie, wykonując analizy w interwałach miesięcznych (łącznie 8 serii), w Laboratorium Hydrogeochemicznym Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie oraz w Laboratorium *Wessling Polska* Sp. z o.o. Efektem prac była ocena stanu chemicznego wód podziemnych wraz z określeniem jego stabilności, która jest istotna w kontekście możliwości wykorzystania wód jako surowiec leczniczy (Zdechlik, Wątor, 2022). Do badania jakości wód wykorzystywano także mobilne laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie (ryc. 4A).

Wiarygodność wyników analiz chemicznych wód podziemnych jest uzależniona od prawidłowego przeprowadzenia oczyszczającego pompowania otworu wiertniczego, z którego są one ujmowane. Zabieg należy wykonać tak, aby próbka wody pobrana do badań laboratoryjnych reprezentowała rzeczywisty skład wód podziemnych w miejscu ich poboru, czyli skład wody dopływającej bezpośrednio ze struktury wodonośnej, a nie skład wody zalegającej w otworze wiertniczym. Wymaga to oczyszczenia otworu ze stagnującej w nim wody poprzez odpowiednio długo trwające pompowanie wód, z uwzględnieniem głębokości zapuszczenia pompy. W celu opróbowania wód podziemnych należy wymienić przynajmniej dwukrotną

objętość słupa wody stagnującej w otworze. W przypadku głębszych otworów dopuszczalne jest skrócenie czasu pompowania, pod warunkiem stabilizacji podstawowych parametrów fizykochemicznych pompowanej wody. Wyniki trzech kolejnych pomiarów wykonywanych w odstępach co 30 minut mogą się zmieniać następująco: przewodność elektrolityczna właściwa maksymalnie w zakresie $\pm 5\%$, odczyn w zakresie $\pm 0,1$ w skali pH oraz temperatura w zakresie $\pm 0,2^\circ\text{C}$ (Witczak i in., 2013).

Przed poborem próbek wody z otworu Chmielów O-22 i pomiarem zawartości wskaźników nietrwałych każdorazowo wypompywano z niego wodę (ryc. 4B, C), z początkową wydajnością ok. $0,7 \text{ m}^3/\text{h}$. Łączny czas pompowania mieścił się w granicach 4–5 godzin, a przystąpienie do właściwych pomiarów wskaźników nietrwałych i poboru próbek następowało po uzyskaniu stabilizacji parametrów wypływu.

Pobór próbek wody oraz terenowe oznaczenia ich wskaźników wykonano zgodnie z wymaganiami PN-ISO 5667-11:2017-10 oraz metodyką zalecaną przez Witczaka i in. (2013) oraz Zdechlika i in. (2013). Pomiary parametrów nietrwałych wykonywano *in situ* z wykorzystaniem celi pomiarowej (ryc. 4D). Próbkę przeznaczoną do oznaczeń jonów metali filtrowano przez filtr membranowy o rozmiarze porów $0,45 \mu\text{m}$, po czym utrwalano stężonym HNO_3 .



Ryc. 4. Aparatura do terenowych badań wód podziemnych: **A** – mobilne laboratorium badania jakości wód; **B** – sprzęt do przepompowania otworu; **C** – otwór Chmielów O-22 w trakcie pompowania; **D** – stanowisko pomiarowe. Fot. R. Zdechlik
Fig. 4. Equipment for field tests of groundwater: **A** – mobile water quality testing laboratory; **B** – equipment for pumping the borehole; **C** – Chmielów O-22 borehole during pumping; **D** – measurement station. Photo by R. Zdechlik

→

Ryc. 5. Zmienność właściwości wód podziemnych z otworu Chmielów O-22: **A** – zawartości jonów głównych; **B** – wskaźników nietrwałych; **C** – składników swoistych (wartości wskaźników opisanych kolorem niebieskim należy odczytywać na osi niebieskiej)

Fig. 5. Variability of groundwater properties from the Chmielów O-22 borehole: **A** – major ions; **B** – unstable parameters; **C** – specific components (the values of indicators marked in blue should be read on the blue axis)

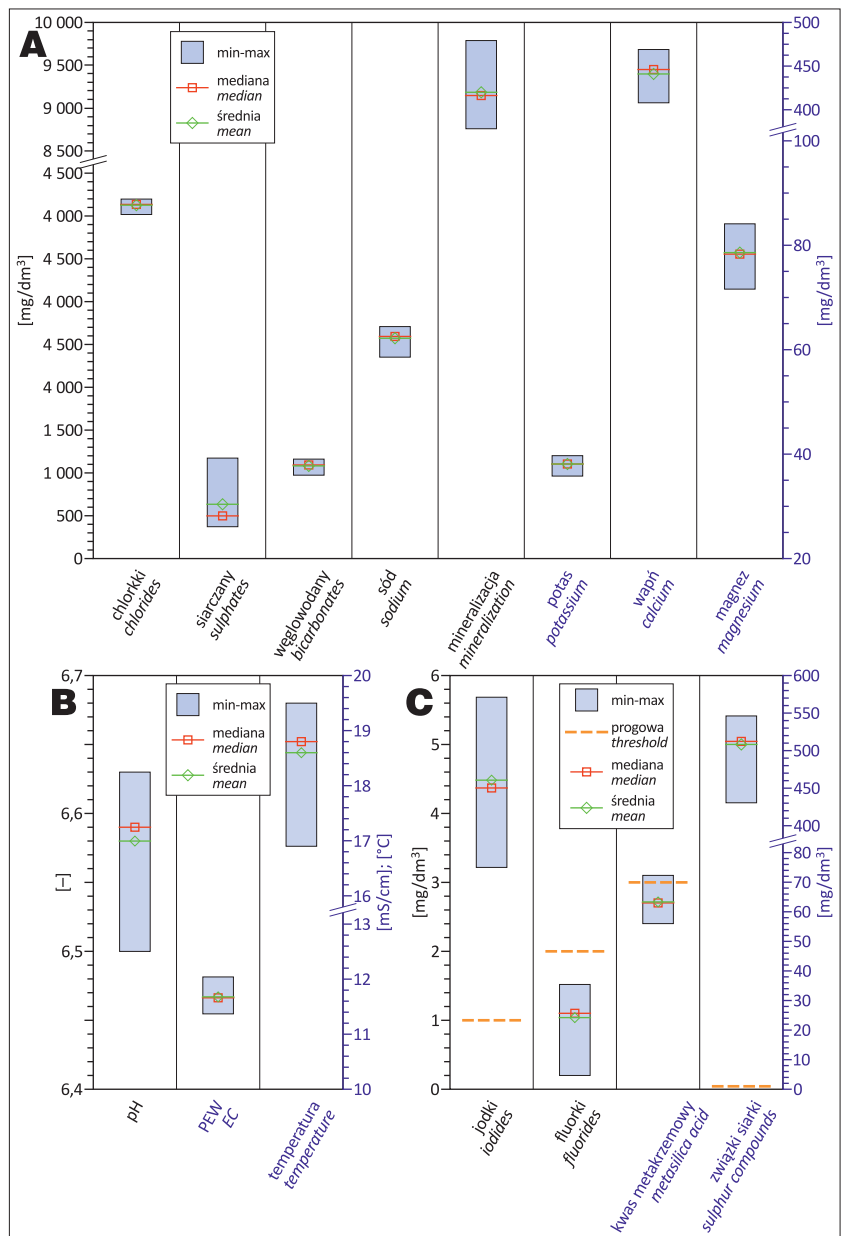
Próbki do oznaczenia związków siarki dwuwartościowej utrwalano diwersenianem disodu.

Jakość wód podziemnych z otworu Chmielów O-22 oceniono na podstawie wartości reprezentatywnych wskaźników z uwzględnieniem całego okresu pomiarowego (8 serii). Gdy wartość wskaźnika nie przekraczała granicy oznaczalności DL stosowanej metody badawczej (<DL), do dalszych analiz przyjmowano wartość równą granicy oznaczalności (<DL = DL).

Wskaźniki podzielono na trzy grupy:

1) jony główne – oznaczane w laboratorium makroskładniki oraz mineralizacja ogólna, 2) wskaźniki nietrwałe – właściwości fizyczne i fizykochemiczne oznaczane w terenie oraz 3) składniki swoiste – oznaczane w laboratorium. Do opracowania wyników wykorzystano uproszczoną analizę statystyczną. W postaci graficznej przedstawiono podstawowe miary statystyczne analizowanych wskaźników jakości wód (ryc. 5): zakres zmienności (min–max), medianę oraz średnią arytmetyczną. Określono także progowe wartości składników swoistych (ryc. 5C) wymagane do przypisania tym wodom właściwości leczniczych.

Spośród składników głównych dominujący wpływ na ogólną mineralizację wody ma stężenie jonów chlorkowych (ryc. 5A). We wszystkich seriach pomiarowych nieznacznie przekraczało ono 4 g/dm^3 , przy czym zróżnicowanie poszczególnych wyników było niewielkie: względne odchylenie standardowe RSD (tzn. relacja odchylenia standardowego do średniej arytmetycznej) wynosiło około 1%. Stężenie jonów sodowych – drugiego składnika badanych wód pod względem wagowym – również jest duże (wartość średniej i mediany to ok. $2,6 \text{ g/dm}^3$), przy czym zróżnicowanie poszczególnych wyników jest większe (RSD $\approx 5\%$). Trzecie w kolejności są jony wodorowęglanowe – ich średnie stężenie wagowe ($1,1 \text{ g/dm}^3$) było podobne w poszczególnych seriach pomiarowych (RSD = 4,5%). Średnie stężenie jonów siarczanowych (ok. $0,6 \text{ g/dm}^3$) było większe niż mediana (ok. $0,5 \text{ g/dm}^3$), względne odchylenie standardowe RSD było bardzo duże (blisko 43%), a rozstęp pomiędzy wartością maksymalną i minimalną większy niż średnia arytmetyczna. Widoczne jest



bardzo duże zróżnicowanie wyników w poszczególnych seriach pomiarowych, w granicach od poniżej 0,4 do blisko $1,2 \text{ g/dm}^3$. Można to uznać za efekt równoczesnej obecności w wodach związków siarki (VI), występujących głównie w formie jonów siarczanowych, oraz związków siarki (II) – siarkowodoru, siarczków i wodorosiarczków, które mogą się utleniać do SO_4^{2-} .

Stężenie pozostałych jonów głównych jest mniejsze, ale nadal dość duże (ryc. 5A). Średnie stężenie jonów wapniowych wynosi około $0,44 \text{ g/dm}^3$, przy relatywnie niewielkiej zmienności w czasie (RSD poniżej 5%). Podobną zmiennością cechowała się zawartość jonów magnezowych w badanych wodach, których średnie stężenie wynosiło ok. $0,08 \text{ g/dm}^3$. Jeszcze mniejsze było stężenie jonów potasowych (średnio niecałe $0,04 \text{ g/dm}^3$), któremu towarzyszyła bardzo niewielka zmienność poszczególnych oznaczeń (RSD około 3%).

Mineralizacja tarnobrzeskich wód siarczkowych – będąca przede wszystkim pochodną stężenia jonów głównych – jest duża (średnio $9,2 \text{ g/dm}^3$) i charakteryzuje się ograniczoną zmiennością w poszczególnych seriach pomiarowych

(RSD wynosi 3,7%). Według kryteriów klasyfikacyjnych jest to woda mineralna. W jej składzie dominują kationy sodowe i aniony chlorkowe, toteż jej ogólny typ hydrochemiczny można określić jako chlorkowo-sodowy.

Zróznicowanie wyników oznaczeń nietrwałych wskaźników fizykochemicznych jest niewielkie (ryc. 5B) – względne odchylenie standardowe RSD nie przekracza kilku procent. Przewodność elektryczna właściwa (PEW), będąca miarą stopnia zmineralizowania wody, jest wysoka (średnio 11,7 mS/cm). Temperatura wód z otworu Chmielów O-22 zmienia się w zakresie od 16,9 do 19,5°C, przy czym najwyższą temperaturę odnotowano w miesiącach letnich, co po części może wynikać z oddziaływania temperatury powietrza atmosferycznego na celę pomiarową (powolny przepływ wody). Wydaje się, że nieco podwyższona temperatura wód podziemnych w rejonie tarnobrzesckim jest efektem oddziaływania czynnika antropogenicznego, jakim jest pozyskiwanie siarki metodą podziemnego wytopienia z zastosowaniem gorącej wody (metoda Frascha). Jednak jest ona niższa niż temperatura wód termalnych ($\geq 20^{\circ}\text{C}$; zgodnie z Rozporządzeniem..., 2006).

Zawartość składników swoistych w badanych wodach istotnie zmieniała się w poszczególnych seriach pomiarowych (ryc. 5C). Stężenie związków siarki dwuwartościowej (siarkowodor i siarczki rozpuszczalne, $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$) oraz kwasu metakrzemowego była nieznacznie zróżnicowana (RSD nie przekraczało kilku procent). Bardziej zróżnicowane były wyniki oznaczeń jonów jodkowych (RSD wynosiło 16%). Największym zmianom ulegała natomiast zawartość jonów fluorkowych (RSD osiągnęło prawie 37%, a rozstęp pomiędzy wartością maksymalną i minimalną jest większy niż średnia arytmetyczna).

Jod jest pierwiastkiem istotnym dla funkcjonowania organizmu człowieka. W poszczególnych seriach pomiarowych z 2021 r. stężenie jonów jodkowych w wodach z otworu Chmielów O-22 było dość duże: średnia z 8 pomiarów wynosi około 4,5 mg/dm³ (ryc. 5C). Zmienność stężenia jonów jodkowych RSD wyniosła 16%, przy czym najmniejsze stężenie wystąpiło w pierwszej serii pomiarowej, natomiast w kolejnych seriach pomiarowych stężenie to było większe, a wyniki mniej zróżnicowane. Można to tłumaczyć efektem pompowania otworu i związa-

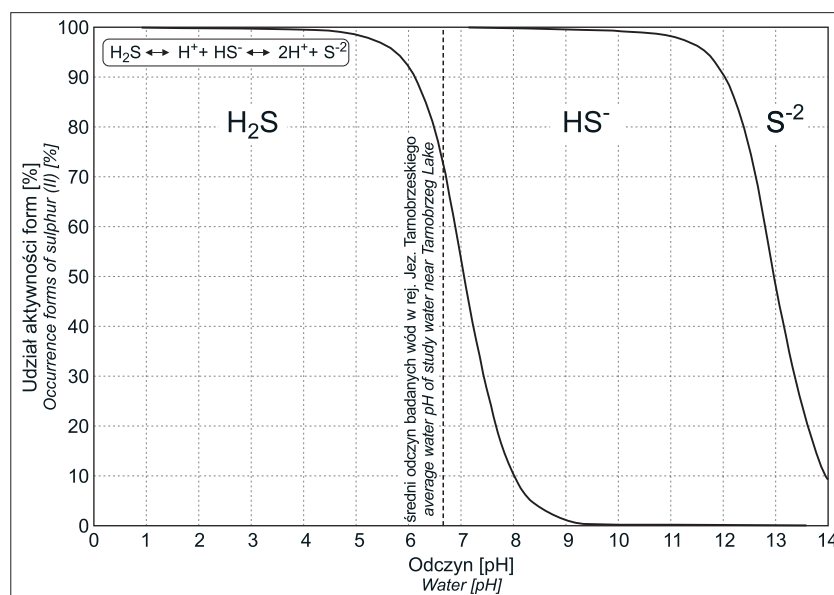
nego z tym uruchomienia dopływu wody z dalszych partii górotworu. We wszystkich 8 seriach pomiarowych kilkakrotnie było przekroczone minimalne stężenie jonów jodkowych (1 mg/dm³) kwalifikujące te wody do leczniczych (Ustawa..., 2011).

Sumaryczna zawartość związków siarki dwuwartościowej ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{2-}$ – siarkowodoru, jonów wodorosiarczkowych i siarki II) w wodach z otworu Chmielów O-22 jest bardzo duża – średnia z 8 serii oznaczeń przekracza 500 mg/dm³ (ryc. 6). Względne odchylenie standardowe RSD osiąga 6,4%, przy czym najmniejsze stężenie związków siarki odnotowano podczas pierwszej serii badań, natomiast w kolejnych seriach było ono większe i kształtowało się na zbliżonym poziomie. Można domniemywać, że przez długi okres nieużywania otworu stężenie związków siarki w wodach podziemnych w górotworze w pobliżu otworu zmniejszyło się – prawdopodobnie na skutek ubytku składnika gazowego (H_2S).

W efekcie cyklicznego pompowania wód z otworu przed poszczególnymi seriami pomiarowymi nastąpiło uruchomienie ich dopływu z dalszych partii górotworu, skutkiem czego w późniejszych sesjach pomiarowych stężenie związków siarki regularnie utrzymywało się na wyższym poziomie. We wszystkich seriach pomiarowych znacząco było przekroczone minimalne stężenie siarki dwuwartościowej 1 mg/dm³, wymagane w ustawie pr.g.g. do przypisania wodzie właściwości leczniczych.

Średnie stężenie jonów fluorkowych (F^-) w wodach podziemnych z otworu Chmielów O-22 jest stosunkowo niewielkie – w rozpatrywanym cyklu badawczym z 2021 r. wynosiło ono ok. 1 mg/dm³ (ryc. 5C). Jednak przedział zmienności wyników jego pomiarów był dość duży (36,7% RSD). W żadnej z serii pomiarowych stężenie fluorów nie osiągnęło 2 mg/dm³, czyli minimalnej wartości wymaganej ustawą pr.g.g. do uznania tych wód za lecznicze.

W większości serii pomiarowych również zawartość kwasu metakrzemowego H_2SiO_3 w wodach podziemnych z otworu Chmielów O-22 nie osiągnęła minimalnej wartości granicznej (70 mg/dm³), umożliwiającej zakwalifikowanie tych wód do leczniczych (Ustawa..., 2011). Średnie stężenie kwasu metakrzemowego wynosiło ok. 63 mg/dm³, a względne odchylenie standardowe wyników – 8% RSD.



Ryc. 6. Formy występowania siarki (II) na tle średniego odczynu pH badanych wód (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002)

Fig. 6. The sulphur (II) occurrence forms against average pH of tested waters (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002)

Różnica pomiędzy stężeniem kwasu krzemowego oznaczonym w badanej wodzie a wartością progową, od której wody są zaliczane do leczniczych jest stosunkowo niewielka, stąd też nie można wykluczyć, że w innych lokalizacjach w rejonie Jeziora Tarnobrzkiego wody podziemne będą spełniać nie tylko kryteria leczniczych wód siarczkowych i jodkowych, ale również wód krzemowych.

W ocenie parametrów jakościowych wód podziemnych pod kątem możliwości zaliczenia ich do wód leczniczych Ciężkowski i in. (2007) przyjęli, że zmienność danego parametru może być uznana za dopuszczalną, jeżeli średnia zawartość z serii pomiarów, pomniejszona o wartość dwóch odchyłek standardowych, jest większa od wartości progowej określonej w ustawie pr.g.g. W wodach podziemnych neogeńskiego piętra wodonośnego w rejonie Jeziora Tarnobrzkiego warunek ten spełniają dwa składniki: jony jodkowe oraz związki siarki dwuwartościowej, które mogą być rozpatrywane jako składniki swoiste wód leczniczych.

Mineralizacja ogólna wód podziemnych ujmowanych z otworu Chmielów O-22, czyli średnia sumaryczna zawartość stałych składników mineralnych rozpuszczonych w wodzie, przekracza 9 g/dm^3 (ryc. 5A), a zatem znacząco przewyższa wartość progową 1 g/dm^3 , która nadaje wodom podziemnym właściwości lecznicze (Ustawa..., 2011). W związku z tym, podsumowując wyniki prac badawczych z 2021 r., z dużym prawdopodobieństwem można stwierdzić, że wody podziemne neogeńskiego piętra wodonośnego w sąsiedztwie otworu Chmielów O-22 spełniają kryteria jakościowe ustalone dla mineralnych wód leczniczych siarczkowych i jodkowych.

Pożytkowanie siarki metodą podziemnego wytopienia z zastosowaniem gorącej wody jest czynnikiem antropogenicznym, który mógł nieznacznie zmienić pole hydrodynamiczne i skład fizykochemiczny wód podziemnych w rejonie tarnobrzskim. Jednak stężenie w badanych wodach z otworu Chmielów O-22 swoistych składników leczniczych (jonów jodkowych i związków siarki dwuwartościowej) znacznie przekracza wartości progowe, w związku z tym potencjalne, niewielkie oddziaływanie czynników

antropogenicznych nie pogorszy istotnie leczniczych właściwości tych wód. Można uznać, że w obecnych uwarunkowaniach środowiskowych i antropogenicznych, a także w przewidywalnej przyszłości wody te będą trwale spełniać kryteria wód leczniczych zarówno pod względem zawartości wymienionych dwóch składników swoistych, jak i mineralizacji ogólnej.

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA WÓD SIARCZKOWYCH W BALNEOTERAPII

Wody siarczkowe zawierające siarkę dwuwartościową w ilości co najmniej 1 mg/dm^3 są zaliczane do naturalnych surowców leczniczych. Siarka dwuwartościowa może występować zarówno w postaci gazowej, jako dobrze rozpuszczalny w wodach siarkowodor (H_2S), bądź w produktach jego dysocjacji w formie jonowej jako jon wodorosiarczkowy (HS^-) lub jon siarczkowy (S^{2-}). Udział poszczególnych form siarki (II) jest uzależniony od odczynu wody i warunków utleniająco-redukcyjnych. W wodach siarczkowych w rejonie Jeziora Tarnobrzkiego, o średnim odczynie pH 6,6, należy się spodziewać mieszaniny siarkowodoru i jonu wodorosiarczkowego. W celu określenia udziału obu form siarki (II) są konieczne dalsze badania z wykorzystaniem metod modelowania hydrochemicznego. Przykładowo w wodach siarczkowych rejonu Buska-Zdroju zawartość siarki (II) w formie siarkowodoru jest bardzo zróżnicowana i zmienia się od ok. 22 do 62% (Witczak, Świader, 2010).

Poza wymienionymi, głównymi formami występowania siarki (II) w wodach siarczkowych w rejonie Buska-Zdroju stwierdzono obecność wielu innych specjacji (Witczak, Świader, 2010; Wątor, Kmiecik, 2017) – są to: S_5^{2-} , S_6^{2-} , S_4^{2-} , $\text{Cu}(\text{HS})_3^-$, $\text{Zn}(\text{HS})_2^0$, $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$, $\text{Fe}(\text{HS})_3^-$, $\text{Pb}(\text{HS})_2^0$, $\text{Zn}(\text{HS})_3^-$, S^{2-} , S_3^{2-} , $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$, $\text{Cd}(\text{HS})_3^-$, $\text{AgHS}(\text{S}_4)^{-2}$, AgHS^0 , S_2^{2-} , $\text{Cd}(\text{HS})_4^{-2}$ oraz $\text{Ag}(\text{S}_4)_2^{-3}$. Forma występowania siarki (II) w wodach siarczkowych ma bardzo duże znaczenie, wpływa bowiem na jej przyswajalność przez organizm (Selinus i in., 2013).

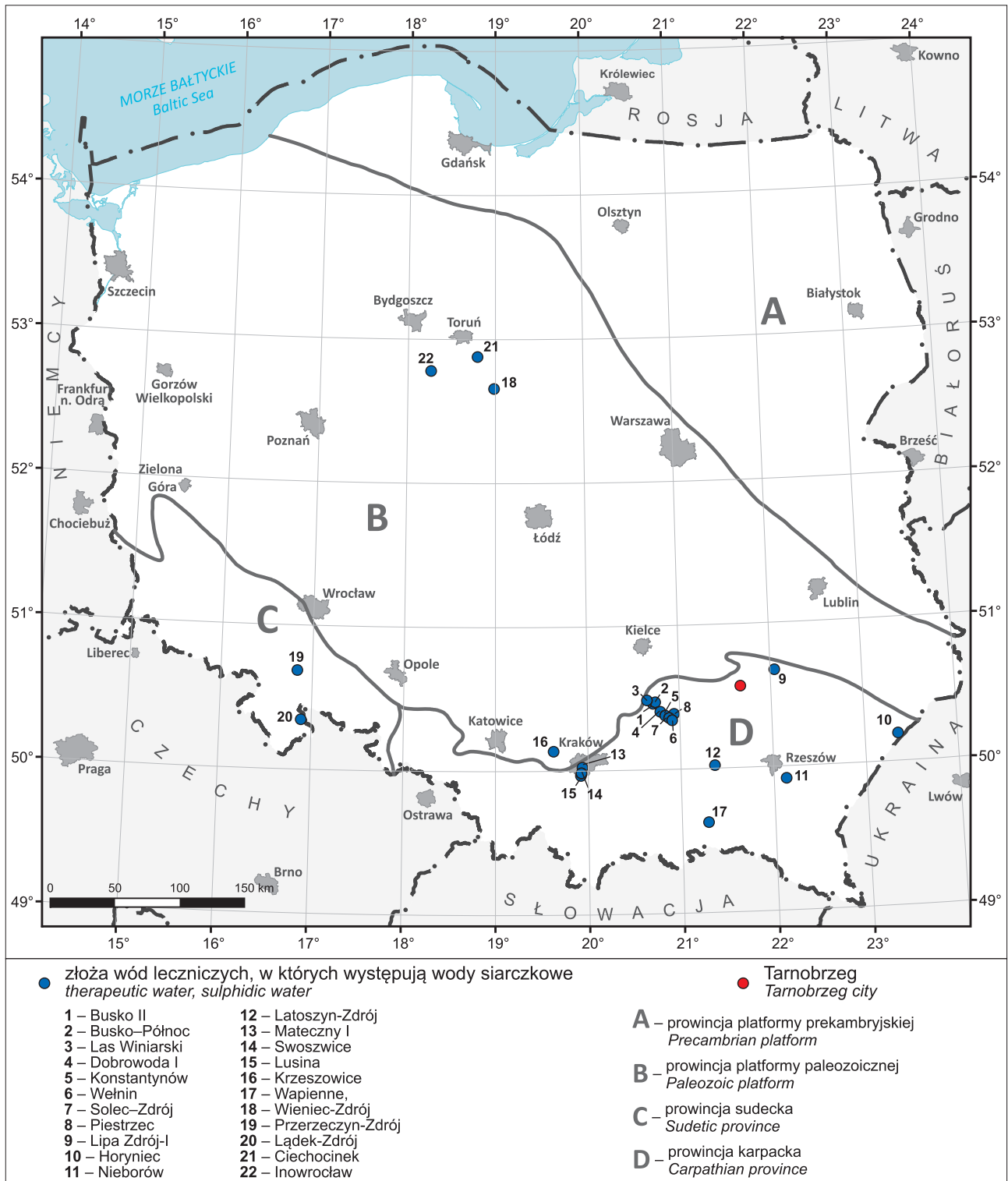
Tab. 2. Działanie kąpieli w wodach siarczkowych (Straburzyńska-Lupa, Straburzyński, 2008)

Table 2. The effect of bathing in sulphide waters (Straburzyńska-Lupa, Straburzyński, 2008)

Czynnik <i>Element</i>	Działanie pierwotne <i>Primary action</i>	Działanie wtórne <i>Secondary effect</i>
Siarka wchłonięta przez skórę w postaci siarkowodoru, tiosiarczanu lub koloidalnej <i>Sulphur absorbed through the skin in the form of hydrogen sulphide, thiosulphate or colloidal</i>	Miejscowe: keratolityczne, keratoplastyczne, rozszerzenie i otwarcie kapilarów skóry, przekrwienie, rumień skóry, pobudzenie metabolizmu w skórze Ogólne: pobudzenie osi podwzgórze-przysadka-nadnercza, działanie bardzo bodźcowe Local: keratolytic, keratoplastic, dilation and opening of skin capillaries, hyperemia, skin erythema, stimulation of metabolism in the skin General: stimulation of the hypothalamic-pituitary-adrenal axis, very stimulating effect	Wpływ na układ oksydoredukcyjny oraz na procesy enzymatyczne, odbudowę chrząstek stawowych, działanie przeciwbólowe, przeciwalergiczne, przeciwbakteryjne, przeciwpasożytnicze, obniża ciśnienie krwi, wywołuje odczyn kąpielowy, przypuszczalnie działa odtruwająco (ołów, rtęć, bizmut, arsen) <i>Effect on the redox system, effect on enzymatic processes, reconstruction of joint cartilage, analgesic, antiallergic, antibacterial, antiparasitic effect, lowers blood pressure, causes a bathing reaction, probably has a detoxifying effect (lead, mercury, bismuth, arsenic)</i>
Temperatura 33–38°C <i>Temperature 33–38°C</i>	Jak w zwykłych kąpielach <i>As in regular baths</i>	
Ciśnienie hydrostatyczne wody <i>Hydrostatic pressure of water</i>		

Podstawowymi zabiegami leczniczymi z użyciem wód siarczkowych są kąpiele, podczas których siarka przenika przez skórę w postaci siarkowodoru, tiosiarczanu lub w postaci koloidalnej (Straburzyńska-Lupa, Straburzyński, 2008). Kąpiele w wodach siarczkowych oddziałują miejscowo na skórę oraz ogólnie na cały organizm (tab. 2) i są wskazane przede wszystkim do stosowania w chorobach reumatycznych i zwyrodnieniowych stawów, na przykład

w przewlekłej postaci reumatoidalnego zapalenia stawów, także w pooperacyjnym leczeniu stawów, chorobach chrząstki stawowej (zesztywniających zapaleniach stawów), dnie, osteoporozie i reumatyzmie (stanach zapalnych) tkanki miękkich. Kąpiele w wodach siarczkowych stosuje się również do rehabilitacji po wszelkiego rodzaju urazach stawów i kości (zerwania, złamania) oraz w zaburzeniach krążenia obwodowego (owrzodzeniach). Wody siarczkowe



Ryc. 7. Lokalizacja źródeł wód siarczkowych w Polsce na tle regionalizacji hydrogeologicznej wód mineralnych wg Paczyńskiego i Płochnińskiego (1996)

Fig. 7. Location of sulphidic water deposits against the mineral water regionalization by Paczyński and Płochniński (1996)

odgrywają istotną rolę w dermatologii oraz laryngologii, gdzie są stosowane do leczenia przewlekłych zapaleń dróg oddechowych, gardła, jamy ustnej i nosa. Z powodzeniem stosuje się je także do leczenia chorób przyzębia w formie płukanek jamy ustnej (Straburzyńska-Lupa, Straburzyński, 2008).

Współcześnie trwają badania kliniczne mające na celu określenie przydatności wód siarczkowych do stosowania w kuracji pitnej oraz inhalacji. Podejmowane są także próby zwiększenia efektywności zabiegów i odkrycia nowych kierunków wykorzystania wód siarczkowych (Lisik, Rabiej, 2020). Czynnikiem ograniczającym szersze wykorzystanie wód siarczkowych we wszelkich zabiegach jest toksyczne działanie siarkowodoru w większym stężeniu w powietrzu niż 10 mg/dm^3 . W ostatnich latach obserwuje się rozwój rynku balneokosmetyków, czyli kosmetyków wytwarzanych na bazie naturalnych surowców leczniczych, a wody siarczkowe są jednym z chętniej używanych surowców leczniczych w tej dziedzinie przemysłu kosmetycznego.

Szeroki zakres możliwości wykorzystania wód siarczkowych oraz łatwa dostępność ich złóż (niewielka głębokość występowania) sprawiają, iż wody siarczkowe cieszą się w Polsce dużą popularnością jako naturalny surowiec

leczniczy. W kraju mamy obecnie udokumentowane 22 złoża, w których występują wody siarczkowe (ryc. 7). Większość z nich jest zlokalizowana w zapadlisku przedkarpackim, w pasie ciągnącym się od Krakowa na zachodzie, przez rejon Buska-Zdroju i Solca-Zdroju, po Horyniec-Zdrój na wschodzie. Okolice Tarnobrzega, znajdującego się we wschodniej części tego obszaru, od lat są uznawane za rejon perspektywiczny pod względem występowania wód siarczkowych w utworach neogenu (Sokołowski i in., 2016; Felter i in., 2017; Lisik, Rabiej, 2020). Poza obszarem zapadliska przedkarpackiego złoża wód siarczkowych udokumentowano w Wapiennem (Karpaty fliszowe), Wieńcu-Zdroju (antyklinorium środkowopolskie), Krzeszowicach (zapadlisko górnośląskie), Przerzeczynie-Zdroju (blok przedsudecki) i Łądku-Zdroju (Sudety). Ponadto wody siarczkowe współwystępują z innymi rodzajami wód leczniczych, na przykład w Ciechocinku i Inowrocławiu (Felter i in., 2022).

Większość złóż wód siarczkowych udokumentowanych w utworach neogenu zapadliska przedkarpackiego jest eksploatowana (tab. 3). Pozostałe złoża, które nie były dotychczas wykorzystywane, mają wyznaczone obszary i tereny górnicze oraz udzielone koncesje na wydobywanie kopaliny ze złoża.

Tab. 3. Charakterystyka złóż wód siarczkowych w utworach neogenu zapadliska przedkarpackiego
Table 3. Characteristics of sulphide water deposits in the Neogene formations of the Carpathian Foredeep

Złoże Deposit	Wiek ujętego poziomu wodonośnego The age of aquifer	Zasoby eksploatacyjne [m^3/h] Exploitable resources	Typ chemiczny wody Chemical type of water	Składniki swoiste (w stężeniu czynnym farmakodynamicznym) Specific component (at pharmacodynamically active concentration)	Maks. zawartość S^{2-} (jako H_2S) [g/dm^3] Maximum content S^{2-} (in form of H_2S)	Stan zagospodarowania złoża (2022 r.) Land use status of deposit (2022)
Dobrowoda I	Ng–K–J	8,00	0,2–1,5% Cl–Na	siarkowódor, jodki hydrogen sulphide, iodides	50	złoże czynne deposit in use
Welnin	Ng–J ₃	3,00	2,9–3,8% Cl–Na	siarkowódor, jodki hydrogen sulphide, iodides	880	złoże czynne deposit in use
Piestrzec	Ng–K ₂	6,50	1,3–1,6% Cl–(SO ₄)–Na	siarkowódor, jodki hydrogen sulphide, iodides	15	objęte koncesją, brak wydobycia mining concession no excavation
Lipa Zdrój-I	Ng	12,00	0,3% SO ₄ –Ca–Na	siarkowódor hydrogen sulphide	140	objęte koncesją, brak wydobycia mining concession no excavation
Horyniec	Ng	12,00	<0,1% HCO ₃ –(SO ₄)–Ca–Na	siarkowódor hydrogen sulphide	3	złoże czynne deposit in use
Latoszyn-Zdrój	Ng	1,30	0,2–0,3% SO ₄ –Ca	okresowo siarkowódor periodically hydrogen sulphide	3	złoże czynne deposit in use
Mateczny I	Ng–Pg	8,50	0,2–0,5% SO ₄ –Cl–Na–Mg–(Ca)	siarkowódor hydrogen sulphide	3	złoże czynne deposit in use
Swoszowice	Ng	6,16	0,2–0,3% SO ₄ –HCO ₃ –Ca–(Mg)	siarkowódor hydrogen sulphide	90	złoże czynne deposit in use
Lusina	Ng–K ₂	4,00	0,1–0,2% HCO ₃ –SO ₄ –Na	siarkowódor hydrogen sulphide	45	objęte koncesją, brak wydobycia mining concession no excavation

Na tle zapadliska przedkarpackiego rejon Jeziora Tarnobrzkiego odznacza się korzystnymi warunkami do ujmowania i zagospodarowania wód siarczkowych (Sokołowski i in., 2016; Felter i in., 2017). Wiele możliwości zastosowania tych wód w balneoterapii dają: odpowiednia wydajność (ok. 30 m³/h) projektowanych ujęć wody (Gągulski i in., 2022), mineralizacja ogólna (ok. 9 g/dm³) oraz duża zawartość siarkowodoru (śr. 508 mg/dm³). Dodatkową zaletą wód siarczkowych w rejonie Tarnobrzega jest obecność w nich jonów jodkowych w stężeniu około 4,5 mg/dm³.

Zmiany w lokalnym polu hydrodynamicznym, związane z wypełnianiem się leja depresji wokół Jeziora Tarnobrzkiego, właściwie już się zakończyły i nie stwierdzono oddziaływania wód jeziora na neogeński poziom wodonośny, w związku z tym nie przewidyje się zagrożeń dla stanu ilościowego i jakościowego zasobów wód siarczkowych.

PODSUMOWANIE

Rejon Jeziora Tarnobrzkiego jest perspektywicznym obszarem występowania wód siarczkowych w utworach serii chemicznej oraz w piaskach i piaskowcach warstw baranowskich (neogen). Szczegółowe badania właściwości fizykochemicznych wód, przeprowadzone w 2021 r., a także wyniki badań archiwalnych z okresu funkcjonowania kopalni *Machów* oraz z monitoringu wokół zrehabilitowanego wyrobiska pokazują, iż neogeński poziom wodonośny w rejonie Tarnobrzega może stanowić cenne źródło swoistych wód leczniczych. Badane wody zalicza się do wód mineralnych typu Cl-Na, S, I. Mineralizacja ogólna, około 9 g/dm³, oraz stężenie składników swoistych – związków siarki (II) i jonów jodkowych – spełniają kryteria wód leczniczych (Ustawa..., 2011).

Rekultywacja obszarów pogórnich i przemysłowych w rejonie Tarnobrzega zakończyła się pełnym sukcesem. W szczególności utworzenie Jeziora Tarnobrzkiego przekształciło tereny zdegradowane w środowisko przyrodnicze, stwarzając zarazem dobre warunki do rozwoju gospodarczego nie tylko pobliskiego Tarnobrzega, ale i całego regionu. Zagospodarowanie potencjału wód siarczkowych o właściwościach leczniczych może istotnie wzbogacić ofertę rekreacyjno-wypoczynkową okolic Jeziora Tarnobrzkiego, uzupełniając ją o funkcję balneoterapeutyczną. Uwzględniając rosnące zapotrzebowanie społeczne na terapię wykorzystujące naturalne surowce lecznicze, wzmagane przez starzenie się społeczeństwa, modę na zdrowy styl życia oraz epidemie chorób cywilizacyjnych, nowa oferta usług leczniczych i związany z nią rozwój turystyki uzdrowiskowej mogłyby działać stymulująco na rozwój gospodarczy regionu tarnobrzkiego.

Niniejszym Autorzy dziękują Recenzentom, prof. dr. hab. inż. Wojciechowi Ciężkowskiemu i dr. hab. inż. Arkadiuszowi Krawcowi za cenne uwagi i sugestie wykorzystane do ostatecznej redakcji artykułu. Badania finansowano częściowo w ramach funduszy AGH (16.16.140.315).

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. Zasady ustalania. Oficyna Wydaw. PWr, Wrocław.
 FELTER A., STOŻEK J., SOCHA M., SOKOŁOWSKI J. 2017 – Występowanie i możliwości zagospodarowania wód siarczkowych w rejonie Tarnobrzega. Prz. Geol., 65 (11/1): 956–961.
 FELTER A., FILIPPOVITS E., GRYSZKIEWICZ I., LASEK-WOROSZKIEWICZ I., SKRZYPCZYK L., SOCHA M., SOKOŁOWSKI J.,

SOSNOWSKA M., STOŻEK J. 2022 – Mapa zagospodarowania wód podziemnych zaliczonych do kopalin w Polsce wg stanu na 31 XII 2021 r. Państw. Inst. Geol.-PIB.

GĄGULSKI T., PAWELEC K., TOTT M., PATORSKI R., SOKOŁOWSKI J. 2022 – Projekt robót geologicznych na wykonanie otworu hydrogeologicznego w celu poszukiwania i rozpoznania wód siarczkowych w utworach neogeńskich nad Jeziorem Tarnobrzekim. CAG Państw. Inst. Geol.-PIB, nr arch. 3394/2023.

GOŁDA T., HAŁADUS A., KULMA R. 2006 – Racjonalna gospodarka wodna na terenach pogórnich Tarnobrzkiego Zagłębia Siarkowego. Gosp. Sur. Miner., 22 (2): 27–37.

<http://geologia.pgi.gov.pl>

KANIA J. 2002 – Wpływ likwidacji kopalń odkrywkowych siarki na zmiany stosunków wodnych w ich otoczeniu. Biul. Państw. Inst. Geol., 403: 5–61.

KUBICA B. 1992 – Rozwój litofacjalny osadów chemicznych Badenu w północnej części zapadliska przedkarpackiego. Pr. Państw. Inst. Geol., 133.

LISIK R., RABIEJ L. 2020 – Wody siarczkowe w Polsce i ich wykorzystanie. Hydrogeotechnika, Kielce.

MACIOŚCZYK A., DOBRZYŃSKI D. 2002 – Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa.

MESZCZYŃSKI J., SZCZERBICKA M. 2006 – Baza danych GIS Mapy Hydrogeologicznej Polski 1:50 000. Pierwszy poziom wodonośny. Występowanie i hydrodynamika, ark. Tarnobrzeg (888). Państw. Inst. Geol.-PIB.

MESZCZYŃSKI J., SZCZERBICKA M. 2007 – Baza danych GIS Mapy Hydrogeologicznej Polski 1:50 000. Pierwszy poziom wodonośny. Wrażliwość na zanieczyszczenia i jakość wód, ark. Tarnobrzeg (888). Państw. Inst. Geol.-PIB.

PACZYŃSKI B., PŁOCHNIEWSKI Z. 1996 – Wody mineralne i lecznicze Polski. Państw. Inst. Geol.

PAWŁOWSKI S. 1983 – O historii odkrycia złóż siarki rodzimej w Polsce (1952–1982). Kwart. Hist. Nauki i Tech., 28 (2): 405–424.

PEREK M. 1997 – Mapa Hydrogeologiczna Polski w skali 1:50 000, ark. Tarnobrzeg (888). Państw. Inst. Geol.

PN-ISO 5667-11:2017-10 – Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 11: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych.

ROMANEK A. 1984 – Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski, ark. Tarnobrzeg (888). Państw. Inst. Geol.

ROMANEK A. 1988 – Objasnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski, ark. Tarnobrzeg (888). Państw. Inst. Geol.

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. 2018 poz. 605, j.t.

SELINUS O., ALLOWAY B., CENTENO J.A., FINKELMAN R.B., FUGE R., LINDH U., SMEDLEY P. (red.) 2013 – Essentials of Medical Geology – Impacts of the Natural Environment on Public Health. Elsevier Inc., New York.

SOKOŁOWSKI J., SOCHA M., FELTER A., STOŻEK J. 2016 – Studium możliwości występowania i wykorzystania wód leczniczych i termalnych w Tarnobrzegu. CAG Państw. Inst. Geol.-PIB, nr arch. 906/2017.

STRABURZYŃSKA-LUPA A., STRABURZYŃSKI G. 2008 – Fizjoterapia z elementami klinicznymi. Wyd. Lek. PZWL, Warszawa.

TUREK S. 1977 – Własności hydrogeologiczne osadów piaszczystych warstw baranowskich w rejonie Tarnobrzega. Biul. Geol., 21: 203–215.

TUREK S. 1982 – Własności hydrogeologiczne osadów chemicznych na obszarze złoża siarki w rejonie Tarnobrzega. Biul. Inst. Geol., 339, Z badań hydrogeologicznych w Polsce, 6: 5–40.

USTAWA z dnia 9 czerwca 2011 r. – Prawo geologiczne i górnicze. Dz.U. 2023 poz. 633, j.t.

WAŹOR K., KMIECIK E. 2017 – Formy występowania składników swoistych w wodach wykorzystywanych w balneologii w rejonie Buska-Zdroju. Acta Balneol., 59 (3): 241.

WITCZAK S., ŚWIĄDER A. 2010 – Analiza składników swoistych wód siarczkowych rejonu Buska-Zdroju. [W:] Lisik R. (red.), Wody siarczkowe w rejonie Buska-Zdroju. Hydrogeotechnika, Kielce: 245–266.

WITCZAK S., KANIA J., KMIECIK E. 2013 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Inspekcja Ochrony Środowiska. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.

ZDECHLIK R., DRZYMAŁA M., WAŹOR K. 2013 – Praktyczne aspekty próbowania wód w systemie monitoringu wód podziemnych. Biul. Państw. Inst. Geol., 456: 659–666.

ZDECHLIK R., WAŹOR K. 2022 – Ocena stanu chemicznego wód podziemnych z otworu O-22 (rejon Jeziora Tarnobrzkiego). Analiza statystyczna wyników badań z roku 2021 i określenie stabilności składu chemicznego. Arch. Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie.

Praca wpłynęła do redakcji 10.11.2023 r.

Akceptowano do druku 12.12.2023 r.