

Ocena stabilności składu chemicznego wód termalnych ujmowanych otworem Bańska PGP-1 w Bańskiej Niżnej, Podhale

Ewa Kmieciak¹, Klaudia Korzec¹

Analysis of chemical composition stability of thermal water from Bańska PGP-1 well, Podhale. *Prz. Geol.*, 63: 830–833.

Abstract. This paper presents an analysis of trends in the chemical composition of thermal waters exploited by Bańska PGP-1 well. Trends have been assessed for major ions (SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Ca^{2+}), which determine the hydrogeochemical type of water. Assessment of trends was performed using GWSDAT software, using the results of the chemical composition conducted in the years 2001–2014. This assessment shows that the chemical composition of thermal water from Bańska PGP-1 can be classified as stable.

Keywords: geothermal waters, trend analysis, GWSDAT software

Zgodnie z obowiązującymi przepisami zawartymi w Ustawie z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnicze (Dz.U. z 2011 nr 163, poz. 981 ze zm., art. 5) wodą termalną jest woda podziemna, która na wypływie z ujęcia ma temperaturę nie mniejszą niż 20°C.

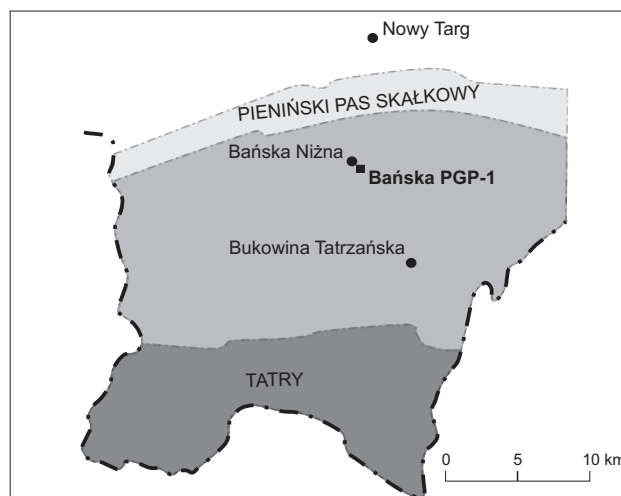
Do największych bogactw Podhala zalicza się wody termalne, które oprócz wykorzystania w ciepłownictwie, coraz częściej znajdują zastosowanie w rekreacji, lecznictwie i rehabilitacji (Kępińska, 2004, 2009; Tomaszewska, 2009). Możliwe jest również ich uzdatnianie w celach pitnych lub gospodarczych (Bujakowski & Tomaszewska, 2007; Tomaszewska, 2009, 2011; Tomaszewska & Bodzek, 2012). Ważne jest zatem, żeby wody te charakteryzowały się stabilnym składem chemicznym. Odpowiednio wcześnie wykrycie trendów zmian jakości wód pozwala na identyfikację źródeł ich powstawania oraz opracowanie odpowiedniej strategii odwrócenia tych zmian i zapobiegania im w przyszłości.

Jedną z metod oceny stabilności składu chemicznego wód może być analiza trendów. Negatywny wynik takiej analizy (brak istotnego statystycznie trendu) wskazuje na stabilność składu chemicznego wód.

W artykule przedstawiono ocenę stabilności składu chemicznego wód z ujęcia Bańska PGP-1 na podstawie analizy trendów głównych składników, określających typ hydrogeochemiczny wody (jonów siarczanowych, chlorkowych, sodowych i wapniowych) za pomocą programu GWSDAT (GroundWater Spatiotemporal Data Analysis Tool – Jones & Spence, 2013 oraz Wątor & Kmieciak, 2015).

CHARAKTERYSTYKA OBIEKTU BADAŃ

Ujęcie wód termalnych Bańska PGP-1 zlokalizowano w miejscowości Bańska Niżna, w powiecie nowotarskim, w województwie małopolskim (ryc. 1). Otwór ten wraz z otworem PGP-2 tworzy dublet geotermalny, który wchodzi w skład układu geotermalnego systemu ciepłowniczego PEC Geotermia Podhalańska SA (Kleszcz & Tomaszewska, 2013). Poziomy zbiornikowe dla wód termalnych stanowią utwory eocenu węglanowego wraz z niżej leżącymi mezozoicznymi, głównie wapieniami i dolomitami triasu środkowego oraz piaskowcami i skałami węglanowymi



Ryc. 1. Lokalizacja ujęcia Bańska PGP-1 (Bujakowski, 2009, zmienione)

Fig. 1. Location of Bańska PGP-1 well (Bujakowski, 2009, modified)

jury. Na skład chemiczny wód termalnych niecki podhalańskiej mają wpływ warunki krążenia tych wód, litologia skał zbiornikowych, warunki utleniająco-redukcyjne, ciśnienie, temperatura oraz działalność mikroorganizmów (Kępińska & Ciągło, 2008).

Woda termalna ujmowana odwiertem Bańska PGP-1 to woda siarczanowo-chlorkowo-sodowo-wapniowa o mineralizacji ogólnej do ok. 3 g/dm³ (Chowaniec, 2009).

METODY BADAŃ

Badania składu chemicznego wód termalnych z ujęcia Bańska PGP-1 są wykonywane średnio raz na kwartał. Próbkę są pobierane przez pracowników Zakładu Górniczego PEC Geotermia Podhalańska SA zgodnie z procedurą opisaną w normie PN-ISO 5667-11:2004.

W latach 2001–2012 analizy tych wód wykonywało akredytowane laboratorium hydrogeochemiczne Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie (certyfikat akredytacji PCA nr AB 1050). Od 2013 r.

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; ewa.kmieciak@agh.edu.pl, klaudia.korzec@agh.edu.pl.

Tab. 1. Porównanie metod oznaczeń wskaźników chemicznych wód termalnych z ujęcia Bańska PGP-1**Table 1.** Methods analysis comparison for thermal water from Bańska PGP-1 well

Wskaźnik <i>Indicator</i>	Metody oznaczeń (zakres oznaczeń) <i>Methods of determination (range of determination)</i>	
	Laboratorium KGHI AGH <i>KGHI AGH laboratory</i>	Laboratorium SGS EKO-PROJEKT <i>SGS EKO-PROJEKT laboratory</i>
Na ⁺ [mg/dm ³]	Procedura Badawcza PB-01, wydanie 3 z dnia 04.05.2010 r. Metoda spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) (0,01–10 000) mg/dm ³ lub PN-EN ISO 11885:2009. Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) (0,1–10 000) mg/dm ³	PN-EN ISO 17294-2:2006. Metoda spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) (1,00–1000) mg/dm ³ lub PN-EN ISO 11885:2009. Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) (1,00–1000) mg/dm ³
Ca ²⁺ [mg/dm ³]	Procedura Badawcza PB-01, wydanie 3 z dnia 04.05.2010 r. Metoda spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) (0,05–10 000) mg/dm ³ lub PN-EN ISO 11885:2009. Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) (10–10 000) mg/dm ³	PN-EN ISO 17294-2:2006. Metoda spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) (1,00–1000) mg/dm ³ lub PN-EN ISO 11885:2009. Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) (1,00–1000) mg/dm ³
Cl ⁻ [mg/dm ³]	Procedura Badawcza PB-04, wydanie 1 z dnia 18.02.2010 r. (metoda miareczkowa) (1,0–10 000) mg/dm ³	PN-EN ISO 10304-1:2009. Metoda chromatografii jonowej (IC) (2,50–25000) mg/dm ³
SO ₄ ²⁻ [mg/dm ³]	Procedura Badawcza PB-01, wydanie 3 z dnia 04.05.2010 r. Metoda spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) (3,0–30 000) mg/dm ³ lub PN-EN ISO 11885:2009. Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) (3,0–30 000) mg/dm ³	PN-EN ISO 10304-1:2009. Metoda chromatografii jonowej (IC) (2,50–1000) mg/dm ³

analizy wykonuje akredytowane laboratorium SGS Polska Sp. z o.o. w Pszczynie (certyfikat akredytacji PCA nr AB 1232). W próbkach oznaczano maksymalnie 21 wskaźników, w niniejszej pracy szczegółowej analizie poddano cztery z nich – główne jony decydujące o typie hydrogeochemicznym wody, tj.: siarczanowy (SO₄²⁻), chlorkowy (Cl⁻), sodowy (Na⁺) i wapniowy (Ca²⁺).

Porównanie metod stosowanych przez oba laboratoria do oznaczania analizowanych wskaźników zestawiono w tabeli 1. Laboratoria stosują odmienne metody oznaczeń dla jonów siarczanowych i chlorkowych. Chociaż deklarowane przez laboratoria zakresy oznaczeń wszystkich tych wskaźników różnią się to granice oznaczalności są porównywalne.

ANALIZA DANYCH

W celu oceny stabilności składu chemicznego wód z ujęcia Bańska PGP-1 pod kątem jonów głównych, decydujących o typie hydrogeochemicznym (SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺), wzięto pod uwagę wyniki 63 analiz z lat 2001–2014, w tym 56 analiz wykonanych przez Laboratorium Hydrogeochemiczne KHGI AGH w Krakowie oraz 7 analiz wykonanych przez Laboratorium SGS Polska w Pszczynie.

W tabeli 2 zestawiono podstawowe statystyki opisowe dla całego zbioru danych oraz z podziałem na dwa podzbiory, które stanowią wyniki z poszczególnych laboratoriów.

Z danych zawartych w tej tabeli wynika, że w przypadku jonów sodowych, chlorkowych i siarczanowych wyniki uzyskane w laboratorium SGS Polska Sp. z o.o. (2013–2014) charakteryzują się zdecydowanie mniejszym rozrzutem niż wyniki z laboratorium AGH (2001–2012). Średnie stężenia analizowanych wskaźników w obu zbiorach są po-

równywalne, z wyjątkiem wyników oznaczeń wapnia – średnie stężenie obliczone na podstawie wyników uzyskanych w laboratorium SGS jest niższe niż średnie stężenie obliczone na podstawie wyników z laboratorium AGH, a rozrzut większy.

Wyniki analizy trendów wybranych wskaźników chemicznych wód z ujęcia Bańska PGP-1, uzyskane za pomocą programu GWSDAT², przedstawiono na rycinie 2.

Z przeprowadzonej analizy trendów zmian stężeń jonów głównych decydujących o typie hydrogeochemicznym wód termalnych z ujęcia Bańska PGP-1 wynika, że nie występują istotne statystycznie trendy monotoniczne dla Na⁺, Cl⁻ oraz SO₄²⁻, co oznacza, że wody te mają stabilny skład chemiczny w zakresie tych wskaźników (ryc. 2A–C). Analiza trendu zmian stężeń jonów wapnia Ca²⁺, przeprowadzona na podstawie wyników analiz z lat 2001–2014 (ryc. 2D), wykazała istotny statystycznie trend malejący.

Do dalszej analizy wyniki oznaczeń wapnia podzielono na dwie grupy ze względu na laboratoria wykonujące badania składu wód. Po podziale danych dla żadnej z grup (ryc. 3A – dane z lat 2001–2012, badania wykonywane przez laboratorium AGH; ryc. 3B – dane z lat 2013–2014, badania wykonywane przez laboratorium SGS) nie stwierdzono istotnego statystycznie trendu. Różnice stężeń uzyskiwanych w obu laboratoriach mogą wynikać ze zmiany metody – ICP-OES na ICP-MS lub odwrotnie.

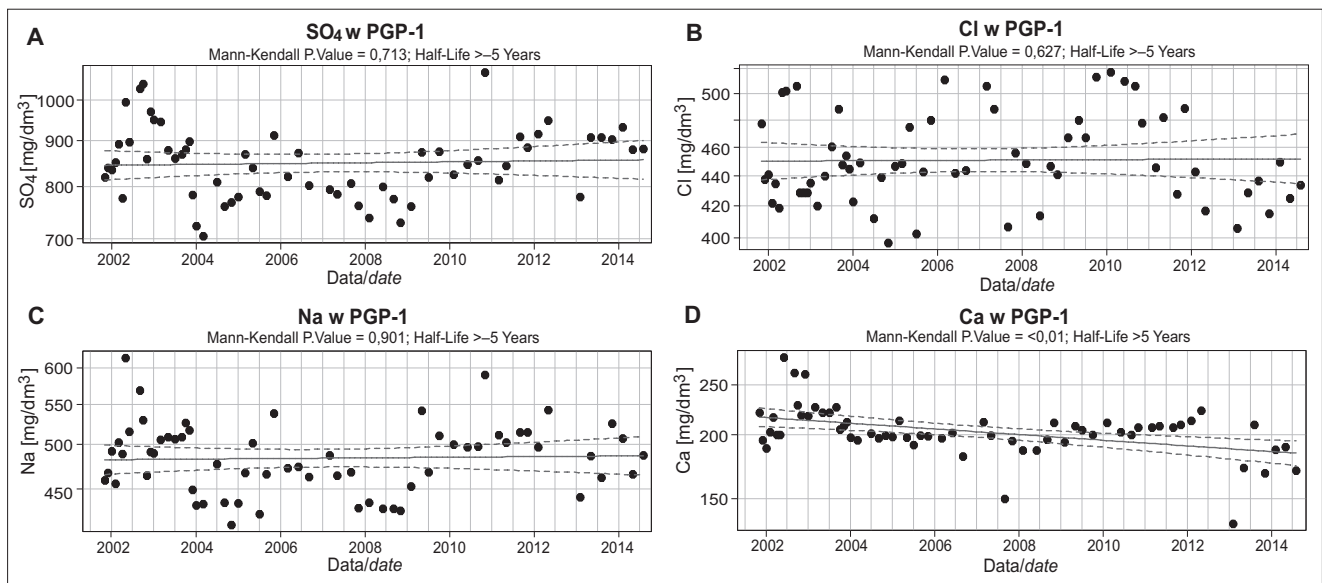
PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono ocenę stabilności składu chemicznego wód termalnych eksploatowanych otworem Bańska PGP-1. Analizę przeprowadzono dla jonów głównych (SO₄²⁻, Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺), określających typ hydrogeo-

² Metodykę oceny trendów zmian jakości wód w czasie za pomocą programu GWSDAT przedstawiono w pracach: Jones & Spence, 2013 oraz Wątor & Kmieciak, 2015.

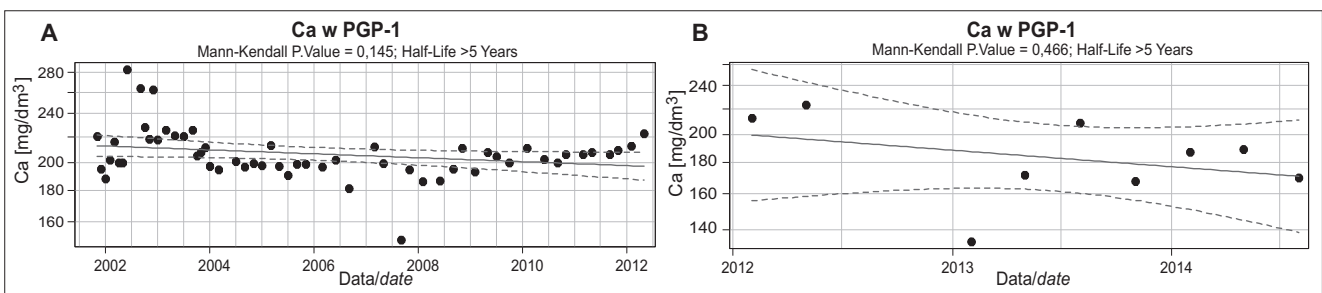
Tab. 2. Podstawowe statystyki opisowe wyników oznaczeń głównych jonów w próbkach z otworu Bańska PGP-1
Table 2. Basic descriptive statistics for the determination of main ions in samples from Bańska PGP-1 well

Wskaźnik Indicator	Laboratorium Laboratory	Wartość statystyki The value of statistics					
		średnia mean	mediana median	odchylenie standardowe std. dev.	rozstęp range	min.	max
Na ⁺ [mg/dm ³]	cały zbiór danych all data set	485,9	488,0	40,3	200,2	413,8	614
	AGH	486,2	489,4	41,7	200,2	413,8	614
	SGS	482,9	487,0	26,4	84,0	442,0	526
Ca ²⁺ [mg/dm ³]	cały zbiór danych all data set	203,7	201,7	22,3	149,0	134,0	283
	AGH	207,2	203,3	19,7	133,2	149,8	283
	SGS	175,6	172,0	21,6	75,0	134,0	209
Cl ⁻ [mg/dm ³]	cały zbiór danych all data set	452,0	444,8	31,4	120,1	396,9	517
	AGH	455,0	446,9	31,7	120,1	396,9	517
	SGS	428,0	429,0	13,4	44,0	406,0	450
SO ₄ ²⁻ [mg/dm ³]	cały zbiór danych all data set	853,2	852,0	77,1	369,5	704,5	1074
	AGH	849,2	841,9	79,3	369,5	704,5	1074
	SGS	884,9	903,0	46,2	153,0	779,0	932



Ryc. 2. Wyniki analizy trendów dla jonów głównych występujących w wodach termalnych z ujęcia Bańska PGP-1: **A** – SO₄²⁻; **B** – Cl⁻, **C** – Na⁺ – brak trendu; **D** – Ca²⁺ – trend malejący

Fig. 2. Trend analysis results for major ions parameters occurring in thermal water from Bańska PGP-1 well: **A** – SO₄²⁻; **B** – Cl⁻; **C** – Na⁺ – no trend detected; **D** – Ca²⁺ – downward trend detected



Ryc. 3. Wyniki analizy trendu dla Ca²⁺ w wodach termalnych z ujęcia Bańska PGP-1 dla danych z lat: **A** – 2001–2012 (laboratorium AGH); **B** – 2013–2014 (laboratorium SGS) – brak trendu

Fig. 3. Trend analysis results for Ca²⁺ in thermal water from Bańska PGP-1 well for the data: **A** – 2001–2012 (AGH laboratory); **B** – 2013–2014 (SGS laboratory) – no trend detected

chemiczny tych wód. Analizę trendów zmian stężeń tych wskaźników w czasie wykonano za pomocą programu GWSDAT na podstawie wyników badań (lata 2001–2014) składu chemicznego.

Przeprowadzona analiza trendów zmian składu chemicznego nie wykazała występowania istotnych statystycznie trendów zmian jakości tych wód w czasie w zakresie oznaczeń jonów sodu, chlorków i siarczanów. W przypadku jonów wapnia stwierdzono istotny statystycznie trend malejący. Po podziale danych na dwie grupy, ze względu na zmianę w 2013 r. laboratorium wykonującego badania składu chemicznego wód, dla żadnej z nich nie stwierdzono istotnego statystycznie trendu. Potwierdza to, że wody termalne eksploatowane otworem Bańska PGP-1 charakteryzują się stabilnym składem chemicznym w zakresie jonów głównych, decydujących o ich typie hydrogeochemicznym.

Autorki pracy składają serdeczne podziękowania firmie PEC Geotermia Podhalańska S.A. za udostępnienie wyników badań.

Praca finansowana z umowy AGH 11.11.140.026 oraz AGH 15.11.140.483.

LITERATURA

BUJAKOWSKI W. & TOMASZEWSKA B. 2007 – Program prac zmierzających do oceny możliwości uzdatniania wód termalnych. Technika Poszukiwań Geologicznych. Geotermia. Zrównoważony Rozwój, 1: 3–8.

CHOWANIEC J. 2009 – Studium hydrogeologii zachodniej części Karpat polskich. Biul. Państw. Inst. Geol., 434: 1–98.

JONES W. & SPENCE M. 2013 – GroundWater Spatio – Temporal Data Analysis Tool (GWSDAT Version 2.0) User Manual. Shell Global Solution, s. 45.

KĘPIŃSKA B. 2004 – Podhalański system geotermalny i projekt ciepłowniczy – przegląd problematyki. [W:] Kępińska B., Papowski K. (red.), Międzynarodowe Dni Geotermalne Polska 2004, Kraków-Skopje.

KĘPIŃSKA B. 2009 – Znaczenie badań podhalańskiego systemu geotermalnego dla eksploatacji wód geotermalnych. Technika Poszukiwań Geologicznych. Geotermia. Zrównoważony Rozwój, 2: 29–48.

KĘPIŃSKA B. & CIAĞŁO J. 2008 – Możliwości zagospodarowania wód geotermalnych Podhala do celów balneoterapeutycznych i rekreacyjnych. Geologia, 34 (3): 541–559.

KLESZCZ A. & TOMASZEWSKA B. 2013 – Prognozowanie SCALINGU na przykładzie wód ujmowanych otworem Bańska PGP-1. Technika Poszukiwań Geologicznych. Geotermia. Zrównoważony Rozwój, 1: 115–122.

PN-ISO 5667-11, 2004 – Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych. PKN, Warszawa.

TOMASZEWSKA B. 2009 – Uzdatnianie wód termalnych ujętych otworem Bańska IG-1 do celów pitnych jako jeden z kierunków ich kompleksowego wykorzystania. Technika Poszukiwań Geologicznych. Geotermia. Zrównoważony Rozwój, 2: 21–28.

TOMASZEWSKA B. 2011 – The use of ultrafiltration and reverse osmosis in the desalination of low mineralized geothermal waters. Arch. Environ. Prote., 37 (3): 63–77.

TOMASZEWSKA B. & BODZEK M. 2012 – Desalination of geothermal water using hybrid UF-RO process. Part I: Boron removal in pilot-scale tests. Doi:10.1016/j.desal.2012.05.029.

USTAWA z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnictwo (Dz.U. z 2011 nr 163, poz. 981 ze zm.).

WĄTOR 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.