

Anna MIKA
Klaudia KORZEC
AGH Akademia Górniczo-Hutnicza
Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
tel. 12 617 24 04, 12 617 24 28
annamika@agh.edu.pl, kkorzec@agh.edu.pl

Technika Poszukiwań Geologicznych
Geotermia, Zrównoważony Rozwój nr 2/2015

OCENA STABILNOŚCI STĘŻEŃ KWASU METAKRZEMOWEGO W WODACH TERMALNYCH UJMOWANYCH OTWOREM BAŃSKA PGP-1 W BAŃSKIEJ NIŻNEJ

STRESZCZENIE

Niniejsza praca prezentuje ocenę stabilności stężenia kwasu metakrzemowego w wodach termalnych ujmowanych otworem Bańska PGP-1 opartą na wynikach analiz uzyskanych w latach 2012–2015. Analiza statystyczna danych została wykonana w programie IBM SPSS Statistics v.23, zaś analiza trendów za pomocą programu GWS-DAT (Jones, Spence 2013). Wykonana ocena wykazuje, że stężenie kwasu metakrzemowego w wodach z ujęcia Bańska PGP-1 jest stabilne.

SŁOWA KLUCZOWE

Kwas metakrzemowy, wody termalne, ocena stabilności składu chemicznego

* * *

WPROWADZENIE

Wykorzystanie wód termalnych od kilku lat odznacza się rosnącą popularnością. Kolejne sektory gospodarki interesują się ich właściwościami, poszukując możliwości wykorzystania tych wód. Dziedziny, w których coraz bardziej cenione są wody termalne, to m.in. rekreacja, balneoterapia oraz kosmetologia. Jednakże, aby zastosować je w różnego rodzaju terapiach, niezbędne jest przeprowadzenie licznych badań, określających skład chemiczny oraz jego zmienność w czasie. Istotne jest także sprawdzenie stabilności składu chemicznego, a w szczególności składników swoistych, aby wody te mogły być zakwalifikowane jako lecznicze według obowiązującego prawa.

Ocen tych należy dokonywać na podstawie udokumentowanych badań prowadzonych co najmniej przez trzy lata (Dz.U. 2006 nr 80 poz. 565 – RMZ, 2006).

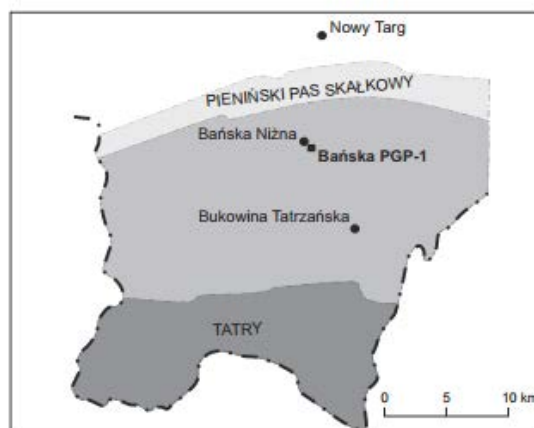
Zgodnie z przepisami Ustawy Prawo Geologiczne i Górnicze (Dz.U. 2011 nr 163 poz. 981, art.5 – PGG, 2011), wodą leczniczą jest woda podziemna, która pod względem chemicznym i mikrobiologicznym nie jest zanieczyszczona, cechuje się naturalną zmiennością cech fizycznych i chemicznych, a także wykazuje odpowiednio wysokie stężenie składnika swoistego. W przypadku wód krzemowych zawartość kwasu metakrzemowego nie może być mniejsza niż 70 mg/L.

Dzienne zapotrzebowanie człowieka na krzem wynosi 20–30 mg. Krzem bierze udział w wielu procesach metabolicznych. Krzemionka wykorzystywana jest w leczeniu gruźlicy, nowotworów i choroby wrzodowej. Pomaga w leczeniu osób starszych, m.in. wpływa na spowalnianie procesów starzenia, sklerozy, zaniku grasicy (Skrzypczak 2012). Związki krzemu odgrywają również ważną rolę w prawidłowym funkcjonowaniu skóry – biorą udział w komunikacji międzykomórkowej, wpływając regulująco na przemiany metaboliczne, przyspieszają proces gojenia i – co ważne dla przemysłu kosmetycznego – uelastyczniają włókna kolagenowe (Sapińska-Śliwa i in. 2009). Uważa się, że krzem poprawia mineralizację kości, spowalnia ich odpąpanienie i przyspiesza regenerację po urazach (Dobrzyński, Exley 2010).

Tak liczne właściwości lecznicze krzemu determinują rosnące zainteresowanie wodami krzemowymi zarówno w przemyśle balneologicznym, jak i kosmetycznym (Goldman i in. 2007).

1. CHARAKTERYSTYKA OBIEKTU BADAŃ

Otwór Bańska PGP-1, którym ujmowane są wody termalne jest zlokalizowany w miejscowości Bańska Niżna, w powiecie nowotarskim, w województwie małopolskim (rys. 1). Wraz z otworem Bańska PGP-2 tworzy on dublet geotermalny, który wchodzi w skład ukła-



Rys. 1. Lokalizacja ujęcia Bańska PGP-1 (Kmieciak, Korzec 2015)

Fig. 1. Localization of the Bańska PGP-1 well (Kmieciak, Korzec 2015)

du geotermalnego systemu ciepłowniczego PEC Geotermia Podhalańska SA (Kleszcz, Tomaszewska 2013). Poziomy zbiornikowe dla wód termalnych stanowią wapienie margliste eocenu środkowego wraz z niżej leżącymi utworami mezozoiku, głównie wapieniami i dolomitami triasu środkowego oraz piaskowcami i skałami węglanowymi jury.

Na skład chemiczny wód termalnych niecki podhalańskiej oddziałują zarówno warunki krążenia tych wód, litologia skał zbiornikowych, warunki utleniająco-redukcyjne, ciśnienie, temperatura, jak i działalność mikroorganizmów (Kępińska, Ciągło 2008).

Woda termalna ujmowana odwiertem Bańska PGP-1 to woda sodowo-wapniowo-siarczanowo-chlorkowa, o mineralizacji ogólnej wynoszącej około 3 g/L, ze składnikami swoistymi, takimi jak kwas metakrzemowy oraz fluorki (Kępińska, Ciągło 2008).

2. METODYKA BADAŃ

Próbki wód do badań pobierane były średnio co dwa tygodnie, przez jednego próbobiorecę, zgodnie z procedurą podaną w normie ISO 5667-11: 2004 (do analiz zawartych w artykule wzięto pod uwagę wyniki z siedemnastu miesięcy). Próbki zostały przefiltrowane i zakwaszone. W terenie wykonywano oznaczenia pH, przewodności elektrolitycznej właściwej γ_{25} , potencjału Eh oraz temperatury na przepływie. Analizy fizykochemiczne wody z odwiertu Bańska PGP-1 zostały przeprowadzone w Akredytowanym Laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej WGGiOŚ AGH w Krakowie (certyfikat akredytacji PCA nr AB 1050). Stężenie składnika swoistego, kwasu metakrzemowego H_2SiO_3 , wyliczono ze stężenia krzemionki oznaczonej metodą ICP-OES (atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej) za pomocą spektrometru OPTIMA 7300DV firmy Perkin Elmer (PN-EN ISO 11885:2009). Deklarowana przez laboratorium granica oznaczalności krzemionki tą metodą wynosi 0,2 mg/L, niepewność około 12%.

Poprawność wykonania analiz chemicznych weryfikowano poprzez obliczenie błędu analizy na podstawie bilansu jonowego. Dla wody o tak wysokiej mineralizacji błąd analizy nie powinien przekraczać 2% (PN-89/C-04638/02). Średni błąd wykonanych analiz nie przekraczał dopuszczalnych granic określonych w normie PN-89/C-04638/02.

3. ANALIZA DANYCH

W celu oceny stabilności stężenia kwasu metakrzemowego w wodach ujmowanych otworem Bańska PGP-1 przeanalizowano wyniki z okresu od 02.12.2013 do 10.04.2015 (25 analiz). Okres poboru próbek cechował się stabilną wydajnością otworu Bańska PGP-1, która utrzymywała się na średnim poziomie 350 m³/h. W tabeli 1 zestawiono podstawowe statystyki opisowe stężeń kwasu metakrzemowego uzyskane za pomocą programu IBM SPSS Statistics v. 23. Zarówno średnie stężenie (80,4 mg/L), jak i mediana (80,6 mg/L) znacznie przekraczają graniczną wartość określoną w ustawie Prawo geologiczne i górnicze (PGG 2011).

Tabela 1

Podstawowe statystyki opisowe stężeń kwasu metakrzemowego w próbkach wody z otworu Bańska PGP-1

Table 1

Statistical analysis of the concentration of metasilicic acid in the thermal water samples from the Bańska PGP-1 well

H ₂ SiO ₃ [mg/L]		Statystyka	Błąd standardowy
Średnia		80,4	1,101
95% przedział ufności dla średniej	dolna granica	78,1	
	górną granica	82,7	
Mediana		80,6	
Wariancja		30,3	
Odchylenie standardowe		5,5	
Minimum		67,1	
Maksimum		92,0	
Rozstęp		24,9	
Skośność		-0,189	0,464
Kurtoza		0,855	0,902

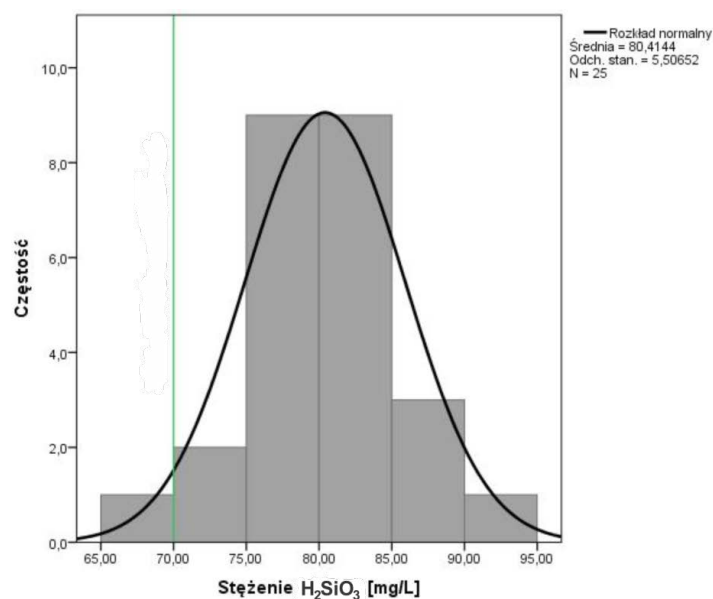
Otrzymane wyniki skupiają się wokół średniej, tworząc rozkład leptokurtyczny, wysmuklony, jednak pod względem skośności jest zbliżony do normalnego, co bardzo dobrze widać na histogramie (rys. 1).

Na rysunku 2 przedstawiono średnie stężenie kwasu metakrzemowego w analizowanych próbkach wraz z 99,9-procentowym przedziałem ufności. Przedział ten znajduje się zdecydowanie powyżej wartości granicznej 70 mg/L podanej w PGG (2011).

Analizowane dane zaprezentowano również na wykresie skrzynkowym (rys. 3). Skrzynka przedstawia rozkład kwartylowy, czyli wartości mieszczące się pomiędzy pierwszym a trzecim kwartylem, medianę (linia środkowa), wąsy (leżące w odległości 1,5 długości skrzynki) oraz wartości odstające i skrajne. Wartości odstające leżą w odległości 1,5–3 długości skrzynki od dolnej i górnej krawędzi skrzynki, natomiast wartości ekstremalne powyżej trzech długości skrzynki (Szczepańska i in. 2009).

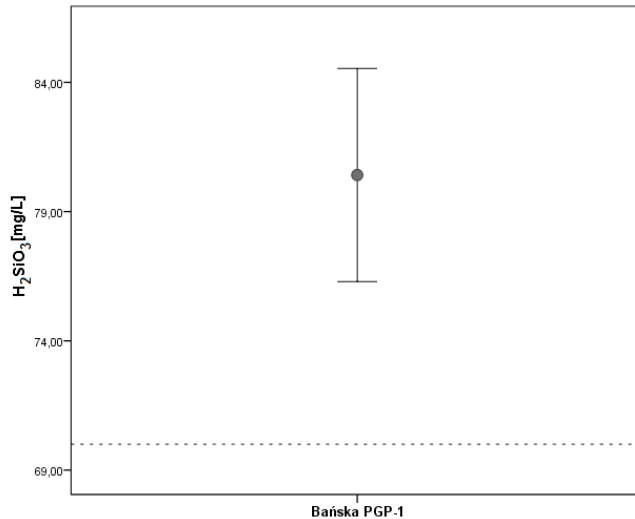
Z wykresu wynika, że tylko jedna wartość w analizowanym zbiorze jest nieznacznie niższa niż wartość graniczna. Jest to wynik oznaczenia kwasu metakrzemowego 67,1 mg/L w próbce pobranej 13 listopada 2014 r.

W celu oceny stabilności stężeń składnika swoistego w czasie wykonano analizę trendów w programie GWSDAT. Metodyka wykorzystania tego programu w ocenie trendów zmian jakości wód w czasie została opisana w pracy (Wątor, Kmiećnik 2015). Analiza trendów jest wykonywana metodą nieparametryczną – lokalną regresją liniową. W omawianym przykładzie brak istotnego statystycznie trendu monotonicznego (p-value > 0,05) wskazuje na stabilność stężeń analizowanego wskaźnika w czasie (rys. 4).



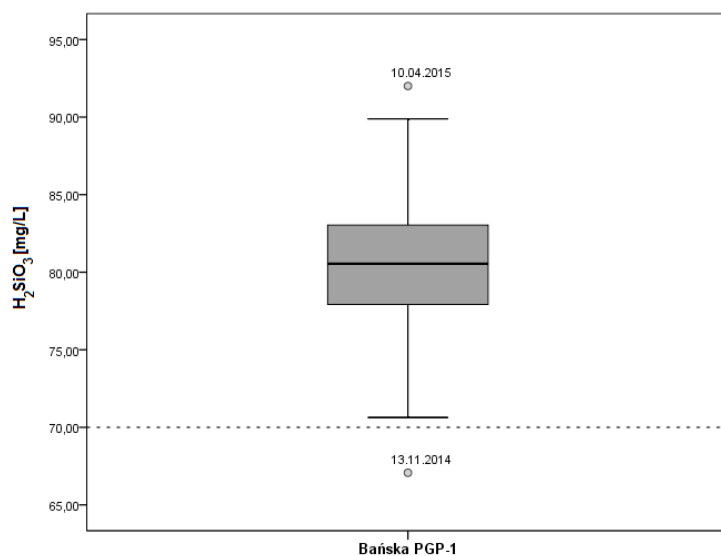
Rys. 2. Histogram rozkładu stężeń kwasu metakrzemowego w próbkach wody z otworu Bańska PGP-1. Pionowa przerywana linia oznacza wartość graniczną dla wód leczniczych podaną w (PGG 2011)

Fig. 2. A histogram of the distribution of the metasilicic acid concentration in the thermal water samples from the Bańska PGP-1 well. The vertical dotted line denotes the threshold value for curative water determined in (PGG 2011)



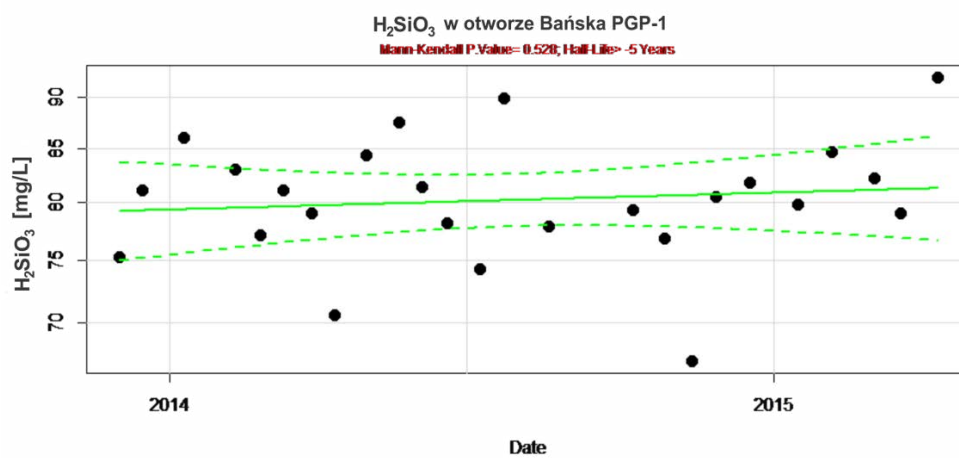
Rys. 3. Wykres średniego stężenia kwasu metakrzemowego w próbkach wody z otworu Bańska PGP-1 wraz z 99,9% przedziałem ufności. Pozioma przerywana linia oznacza wartość graniczną dla wód leczniczych podaną (PGG 2011)

Fig. 3. A plot of the average metasilicic acid concentration in the thermal water samples from the Bańska PGP-1 well with 99,9% confidence interval. The horizontal dotted line denotes the threshold value for curative water determined in (PGG 2011)



Rys. 4. Wykres skrzynkowy stężeń kwasu metakrzemowego w próbkach wody termalnej z otworu PGP-1. Przerwana linia oznacza wartość graniczną dla wód leczniczych podaną w (PGG 2011)

Fig. 4. A box-and-whisker plot of the metasilicic acid concentration in the thermal water samples from the Bańska PGP-1 well. The horizontal dotted line denotes the threshold value for curative water determined in (PGG 2011)



Rys. 5. Analiza trendów zmian stężeń kwasu metakrzemowego w czasie w próbkach wód termalnych z otworu Bańska PGP-1

Fig. 5. A time trend analysis of the metasilicic acid concentration changes in the thermal water samples from the Bańska PGP-1 well.

PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono ocenę stabilności stężeń kwasu metakrzemowego w wodach termalnych ujmowanych otworem Bańska PGP-1. W tym celu przeprowadzono analizę statystyczną danych (programem IBM SPSS Statistics v. 23) oraz analizę trendów (za pomocą programu GWSDAT). Analiza nie wykazała występowania istotnego statystycznie trendu monotonicznego, a zatem można uznać, że stężenie kwasu metakrzemowego jest stabilne oraz przyjmuje wartości przekraczające wartość graniczną tego składnika swoistego podaną w ustawie Prawo geologiczne i górnicze (PGG, 2011). Taki wniosek otwiera możliwość wykorzystania wód termalnych z otworu Bańska PGP-1 w celach leczniczych i kosmetycznych.

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

Praca finansowana z umowy AGH 15.11.140.483 oraz umowy 19.19.140.87580

LITERATURA

- Dz.U. 2006 nr 80 poz. 565 — RMZ, 2006 – Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości.
- PGG, 2011 — Dz.U. 2011 nr 163 poz. 981 – Ustawa z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnicze.
- PN- ISO 5667-11: 2004 — Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 11: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych.
- PN-EN ISO 11885:2009 — Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES).
- PN-89/C-04638/02 — Woda i ścieki – Bilans jonowy wody – Sposób obliczania bilansu jonowego wody.
- DOBRZYŃSKI D., EXLEY Ch., 2010 — Solubility control and therapeutic potential of silicon in curative mineral waters of the Sudetes Mountains, Poland. *Acta Balneol.* Tom 52 Nr 4 (122), str. 142–150.
- GOLDMAN M.P., MERKEL-KIENY C., NOCERA T., MERY S., 2007 — Comparative benefit of two thermal spring waters after photodynamic therapy procedure. *Journal of Cosmetic Dermatology*, 6, 31–35.
- JONES W., SPENCE M., 2013 — GroundWater Spatio-Temporal Data Analysis Tool (GWSDAT Version 2.0 User Manual, Shell Global Solution (UK).
- KĘPIŃSKA B., CIĄGŁO J., 2008 — Możliwości zagospodarowania wód geotermalnych Podhala do celów balneoterapeutycznych i rekreacyjnych, *Geologia* t. 34 zes. 3, s. 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.

- KMIECIK E., KORZEC K., 2015 — Ocena stabilności składu chemicznego wód termalnych ujmowanych otworem Bańska PGP-1 w Bańskiej Niznej, Podhale. *Przegląd Geologiczny* vol. 63 nr 10/1, 830-833.
- SKRZYPCZAK R., 2012 — Wody Krzeszowic: siarczkowa, siarczanowa i krzemowa – współczesny atut najmłodniejszego kurortu Polski połowy XIX w. *Technika Poszukiwań Geologicznych. Geotermia, Zrównoważony Rozwój* 2, 91–102.
- SZCZEPAŃSKA J., KMIECIK E., DRZYMAŁA M., 2009 — Ocena stabilności składu chemicznego wód leczniczych ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach, *Biul. Państw. Inst. Geolog.* nr 436, zesz. 2, s. 497–506.
- SAPIŃSKA-ŚLIWA A., GRZELIŃSKA E., GONET A., 2009 — Możliwości wykorzystania wody termalnej z Uniejowa w formułach kosmetycznych. *Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój* 2, 111–121.
- WĄTOR K., KMIECIK E., 2015 — Analiza trendów zmian składu chemicznego wód leczniczych z ujęcia B-13 w Busku-Zdroju z wykorzystaniem programu GWSDAT, *Przegląd Geologiczny* vol. 63, nr 10/2, 1125–1130.

ANALYSIS OF THE CONCENTRATION STABILITY OF METASILIC ACID IN THE THERMAL WATER FROM THE BAŃSKA PGP-1 WELL

ABSTRACT

This paper presents an analysis of the concentration stability of metasilic acid in the thermal waters exploited by the Bańska PGP-1 well, using the results of the chemical composition conducted in the years 2012–2015. The statistical analysis was performed using IBM SPSS v.23 and the assessment of trends was done by GWSDAT software (Jones, Spence 2013). This assessment shows that the concentration of metasilic acid in the thermal water from Bańska PGP-1 can be classified as stable.

KEYWORDS

Metasilic acid, thermal waters, assessment of the chemical composition stability