

OCENA STABILNOŚCI STĘŻEŃ SIARKOWODORU W WODACH LECZNICZYCH ZE „ZDROJU GŁÓWNEGO” W KRZESZOWICACH

STRESZCZENIE

Siarczkowe wody lecznicze w Krzeszowicach eksploatowane są z przerwami od 1780 roku. Wykorzystywane są wyłącznie w hydroterapii (kąpiele lecznicze). Od 2002 roku badania właściwości fizykochemicznych wód realizowane są przez akredytowane Laboratorium Hydrogeochemiczne Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie. W niniejszej pracy przedstawiono ocenę stabilności stężeń siarkowodoru, będącego składnikiem swoistym omawianej wody. Wykorzystano wyniki analiz 102 próbek wody pobranych w latach 2008–2016. Baza danych hydrogeochemicznych została zweryfikowana przy użyciu testów statystycznych i błędów liczonych wg bilansu jonowego. Ocenę stabilności przeprowadzono na podstawie kart kontrolnych pojedynczych pomiarów. Zasadnicza większość stężeń H₂S mieści się w przedziale $x \pm 2\sigma$ (średnia + 2·odchylenie standardowe), zatem stężenie tego składnika należy uznać za stabilne w czasie. Z przeprowadzonej za pomocą programu GWSDAT analizy trendów wynika, że stężenie siarkowodoru nie wykazuje istotnie statystycznego trendu monotonicznego.

SŁOWA KLUCZOWE

Zdrój Główny, Krzeszowice, siarkowódór, ocena stabilności, analiza trendów, wody lecznicze

* * *

WPROWADZENIE

W Krzeszowicach od ponad 200 lat z ujęcia Zdrój Główny eksploatowane są siarczkowe wody lecznicze podlegające jako kopalina ustawie Prawo Geologiczne i Górnicze z dnia

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: rusiniak@agh.edu.pl, wator@agh.edu.pl, ewa.kmiecik@agh.edu.pl

² Ośrodek Rehabilitacji Narządu Ruchu „Krzeszowice” SP ZOZ w Krzeszowicach, ul. Daszyńskiego 1, 32-065 Krzeszowice’ e-mail: jplata@rehabilitacja-krzeszowice.pl

9 czerwca 2011 roku (tj. Dz.U. 2016, poz. 1131). Woda ta jest wykorzystywana wyłącznie w leczeniu schorzeń narządu ruchu (hydroterapia) pacjentów Ośrodka Rehabilitacyjnego Narządów Ruchu Krzeszowice. Jej leczniczy charakter zawdzięczany jest nie tylko wysokiej mineralizacji (do 3 g/L), lecz również obecności składnika swoistego, którym jest siarkowodór (H₂S). Wydobycie wód siarczkowych odbywa się na podstawie koncesji nr 10/2000 wydanej 31.10.2000 r. przez Ministra Środowiska (Tomaszewska i in. 2001; Tomaszewska i in. 2007; Skrzypczak 2012). Niniejsza praca ma na celu określenie stabilności stężeń siarkowodoru.

1. CHARAKTERYSTYKA OBSZARU WYSTĘPOWANIA LECZNICZYCH WÓD SIARCZKOWYCH

Morfologicznie obszar występowania wód leczniczych Krzeszowice według regionalizacji fizycznogeograficznej Polski (Kondracki 1998), znajduje się w obrębie Rowu Krzeszowickiego (mezoregion 341.33), który od północy ogranicza Wyżyna Olkuska (mezoregion 341.32) a od południa Garb Tenczyński (mezoregion 341.34).

Sam Rów Krzeszowicki (341.33) to zapadlisko tektoniczne o kierunku równoleżnikowym, długości około 30 km, położone między Trzebiną a Krakowem.

Obszar górniczy Krzeszowice I został utworzony dla prowadzenia wydobycia wód leczniczych swoistych z neogeńskiego poziomu wodonośnego (miocen). Granice obszaru i terenu górniczego wyznaczają linie łączące punkty załamania o współrzędnych określonych w koncesji udzielonej przez Ministra Środowiska nr 10/2000 z dnia 31.10.2000 r. Granice terenu pokrywają się z granicami obszaru górniczego. Obszar górniczy leży w administracyjnych granicach gminy Krzeszowice (powiat krakowski) i ma powierzchnię 13 607 487 m². Znaczącą rolę w morfologii obszaru górniczego Krzeszowice I odgrywają rzeki i potoki, które w utworach czwartorzędowych wycięły swoje doliny. Ciekim powierzchniowym o dominującym znaczeniu na omawianym terenie jest Krzeszówka. Zasilana jest wodami potoku Miękinia i Dulówka. Rzeka Krzeszówka, po przejęciu wód dopływów, przechodzi w Rudawę, lewobrzeżny dopływ Wisły (od połączenia z Raclawką, Krzeszówka zmienia nazwę na Rudawa).

W tabeli 1 i na rysunku 1 przedstawiono informacje oraz lokalizację ujęć wód podziemnych siarczkowych zlokalizowanych w granicach OG Krzeszowice I.

2. CHARAKTERYSTYKA OBIEKTU BADAŃ

W granicach obszaru górniczego Krzeszowice I, wody siarczkowe eksploatowane są ujęciem Zdrój Główny (rys. 1). Ujęcie źródła zostało wykonane około 1770 r., a następnie przebudowane w 1858 r. Całkowita głębokość ujęcia wynosi 5,35 m. Cembrowina składa się z dwóch części o średnicy 2,15 m każda. Górna o wysokości 1,81 m jest wykonana z cegły,

Tabela 1

Ujęcia z siarczkową wodą leczniczą w Krzeszowicach
(Seredyn, 1967; Szemieth, 1982; Porwisz 2002)

Table 1

Sulphurous waters intakes in Krzeszowice (Seredyn, 1967; Szemieth, 1982; Porwisz 2002)

Nazwa ujęcia	Rok wykonania	Zasoby eksploatacyjne		Głębokość ujęcia [m]	Decyzja zatwierdzająca zasoby	Uwagi
		Q _e [m ³ /h]	S _e [m]			
R-2	1966	4,28	2,34	22,80	KDH/013/2682/J/68	ujęcie nieeksploatowane
Zdrój Główny	1770	2,33	3,40	5,35	KDH/013/4878/B/83	ujęcie eksploatowane
Źródło Zofia	1822	nie dotyczy	nie dotyczy	nie dotyczy	—	ujęcie nieeksploatowane, bez zatwierdzonych zasobów



Rys. 1. Lokalizacja ujęć wody leczniczej na podkładzie topograficznym

Fig. 1. The location of curative waters intakes on a topographic map

dolna o wysokości 2,95 m z drewnianych pali wbitych w ił i od wewnątrz odeskowanych. W drewnianym dnie ujęcia znajduje się otwór, z którego do źródła dopływa woda (Tomaszewska i in. 2001).

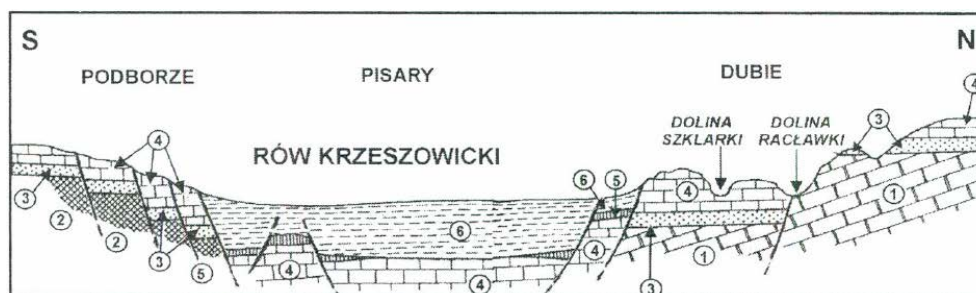
Dla zastosowanej eksploatacji pompowej ilość wydobywanej wody jest wprost zależna od zapotrzebowania/poboru wody przez przedsiębiorcę. Uruchomienie wydobywania następuje dopiero w chwili otwarcia przyborów czerpalnych w celu pobrania wody do zabiegów hydroterapeutycznych. Wydobywanie wody leczniczej jest prowadzone naprzemiennie pompami o wydajności nieprzekraczającej zatwierdzonych zasobów, z których każda jest połączona ze zbiornikiem hydroforowym. Kosz ssawny pomp jest umieszczony w zbiorniku retencyjnym na głębokości gwarantującej nienaruszalność dopuszczalnej depresji eksploatacyjnej, która została określona w decyzji Prezesa Urzędu Geologii z dnia 28.06.1983 r. (KDH/013/4878/B/83), na poziomie 3,4 m (263,04 m n.p.m.).

Źródło ujęte Zdrojem Głównym ma charakter naturalnego wypływu. Nadmiar wody poprzez przelew odpływa poza ujęcie, do studni pomiarowej, gdzie ma miejsce sprawdzanie wydajności, z jaką pracuje źródło. Zasoby złoża mają charakter odnawialny, dlatego wydajność źródła podlega wpływom czynników środowiskowych (Dokumentacja mierniczo-geologiczna).

Zasoby eksploatacyjne ujęcia Zdrój Główny zostały zatwierdzone decyzją Prezesa Centralnego Urzędu Geologii z dnia 28.06.1983 r. (nr KDH/013/4878/B/83) w kat. B w ilości $Q_e = 2,33 \text{ m}^3/\text{h}$ przy depresji $s_e = 3,4 \text{ m}$. Wydajność ujęcia jest praktycznie stała i nie wpływa na zmianę składu chemicznego ujmowanych wód. Eksploatacja wód siarczkowych odbywa się na podstawie koncesji nr 10/2000 wydanej przez Ministra Środowiska 1 października 2000 r. na okres 20 lat (Tomaszewska i in. 2001).

3. BUDOWA GEOLOGICZNA

Główną strukturą geologiczną rejonu Krzeszowic jest Rów Krzeszowicki, który powstał w orogenezie alpejskiej. Jest to rozległe zapadlisko o kierunku równoleżnikowym, ciągnące się od Trzebini na zachodzie po granice Krakowa na wschodzie. Rów Krzeszowicki ograniczony jest od północy i od południa systemami uskoków schodowych o rzutach 100–300 m. Uskoki te przecięły starsze struktury, co wyraźnie uwidacznia się w morfologii. Pod względem stratygraficznym w rejonie Krzeszowic występuje niemal pełny profil utworów od dewonu po czwartorzęd (rys. 2). Utwory dewonu, karbonu i permu, (których różne ogniwa odsłaniają się w obrzeżeniach Rowu Krzeszowickiego), stanowią paleozoiczny trzon starych struktur. Na paleozoiku spoczywają niezgodnie utwory młodsze – triasu, jury i kredy, tworząc jego mezozoiczną pokrywę. Osady najmłodsze, kenozoiczne to neogen, który wypełnia zapadlisko Rowu Krzeszowickiego oraz utwory czwartorzędowe, przykrywające ciągłą warstwą o zróżnicowanej miąższości cały omawiany obszar (Seredyn 1967; Gradziński 1972; Szemioth 1982; Płonczyński, Łopusiński 1993; Boratyn, Płonczyński 1997).



Rys. 2. Przekrój geologiczny przez obszar badań (Gradziński 1972)

1 – karbon dolny, 2 – karbon górny, 3 – jura środkowa, 4 – jura górna, 5 – kreda górna, 6 – miocen (baden)

Fig. 2. The geological cross-section of the research area (Gradziński 1972)

1 – Lower Carboniferous, 2 – Upper Carboniferous, 3 – Middle Jurassic, 4 – Upper Jurassic, 5 – Upper Cretaceous, 6 – Miocene (Badenian)

Na omawianym obszarze stwierdzono występowanie trzech poziomów wodonośnych: czwartorzędowego wód zwykłych, mioceńskiego wód mineralnych, swoistych i jurajsko-kredowego wód mineralnych.

Dla potrzeb artykułu omówiony zostanie horyzont wodonośny występujący w obrębie utworów neogenu. Ma on zasadnicze znaczenie dla Krzeszowic, ponieważ w obrębie tych utworów występują siarczkowe wody lecznicze, charakteryzujące się podwyższoną mineralizacją do 3 g/L (wody typu $\text{SO}_4\text{-Ca-Mg}$, H_2S) (Tomaszewska i in. 2001; Szczepańska-Plewa i in. 2009). Wody lecznicze, siarczkowe występują w obrębie utworów serii gipsowej (warstwy wielickie), dolnego tortonu (miocen). Środowisko występowania wód ma charakter szczelinowy. Zwierciadło wody występowało pod ciśnieniem ze stabilizacją 1,5 m nad powierzchnią terenu w przypadku otworu R-1 i 0,3 m poniżej w przypadku otworu R-2 (Seredyn 1967). Na podstawie dotychczas wykonanych punktowych dokumentacji ustalających zasoby eksploatacyjne ujęć stwierdzono, że zasilanie złoża wód leczniczych, siarczkowych odbywa się poprzez infiltrację wód zwykłych z osadów czwartorzędowych poprzez łupki spiralisowe do szczelinowo-krasowych utworów serii gipsowej, a także na wychodniach serii gipsowej w północnym obniżeniu Rowu Krzeszowickiego oraz na NE od Krzeszowic (Seredyn 1967; Wagner 2000; Tomaszewska 2002, 2003; Motyka i in. 2003; Milijanović, Satora 2006, Tomaszewska 2006, 2007; Tomaszewska i in. 2007; Porwiesz i in. 2006). Pogląd ten dotychczas nie został w pełni zweryfikowany i potwierdzony. Wiek wód eksploatowanych Zdrojem Głównym szacuje się na około 8 tys. lat (okres wczesno holoceniński). Brak obecności trytu, a także niskie stężenia radiowęglu wskazują na zasilanie przed 1954 r., czyli przed rozpoczęciem prób termojądrowych (Motyka i in. 2003; Milijanović, Satora 2006; Tomaszewska i in. 2007; Szczepańska-Plewa i in. 2009; Skrzypczak 2012).

5. METODYKA BADAŃ

Wskaźnikowe badania właściwości fizykochemicznych wody ze Zdroju Głównego prowadzone są od 1950 roku. Jakość krzeszowickich wód leczniczych kontrolowana jest przez Katedrę Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej od 2002 roku (Tomaszewska 2002, 2003, 2006 2007; Tomaszewska i in. 2007; Porwisz i in. 2006; Szczepańska-Plewa i in. 2009). Pobór próbek odbywa się zgodnie z wytycznymi stosowanymi w monitoringu wód podziemnych (Witczak, Adamczyk 1994, 1995; Szczepańska-Plewa i in. 2009; Witczak i in. 2013, Zdechlik i in. 2013) oraz zawartymi w normach serii PN-EN ISO 5667 (m. in. PN-EN ISO 5667-1:2008, PN-EN ISO 5667-3:2005, PN-EN ISO 5667-11:2004, PN-EN ISO 5667-14:2004). Próbką przeznaczoną do analizy H_2S pobierana jest do ciemnych, szklanych butelek z doszlifowanym korkiem o pojemności 500 ml. Próbki utrwalane są za pomocą diwersenianu sodu ($C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2$) i dostarczane w ciągu kilku godzin do laboratorium. Stężenie siarkowodoru i związków siarki (II) oznaczane jest w akredytowanym laboratorium Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie (certyfikat akredytacji PCA nr AB 176) metodą tiomerkurymetryczną zgodnie z normą PN-C-04566.03:1982. Granica oznaczalności omawianego wskaźnika wynosi 0,04 mg/L przy rozszerzonej niepewności pomiaru ($k = 2,95\%$) wynoszącej 10%, nieobejmującej procesu poboru próbek (Szczepańska-Plewa i in. 2009; Witczak i in. 2013). Wyniki badań zostały pobrane z dokumentacji mierniczo-geologicznej ZG Krzeszowice.

Metoda kart kontrolnych oraz analiza trendów są najbardziej efektywnymi metodami służącymi do kontroli zmian składu chemicznego wód podziemnych. Wczesna identyfikacja trendu rosnącego czy malejącego pozwala na podjęcie szybkich działań mających na celu jego odwrócenie.

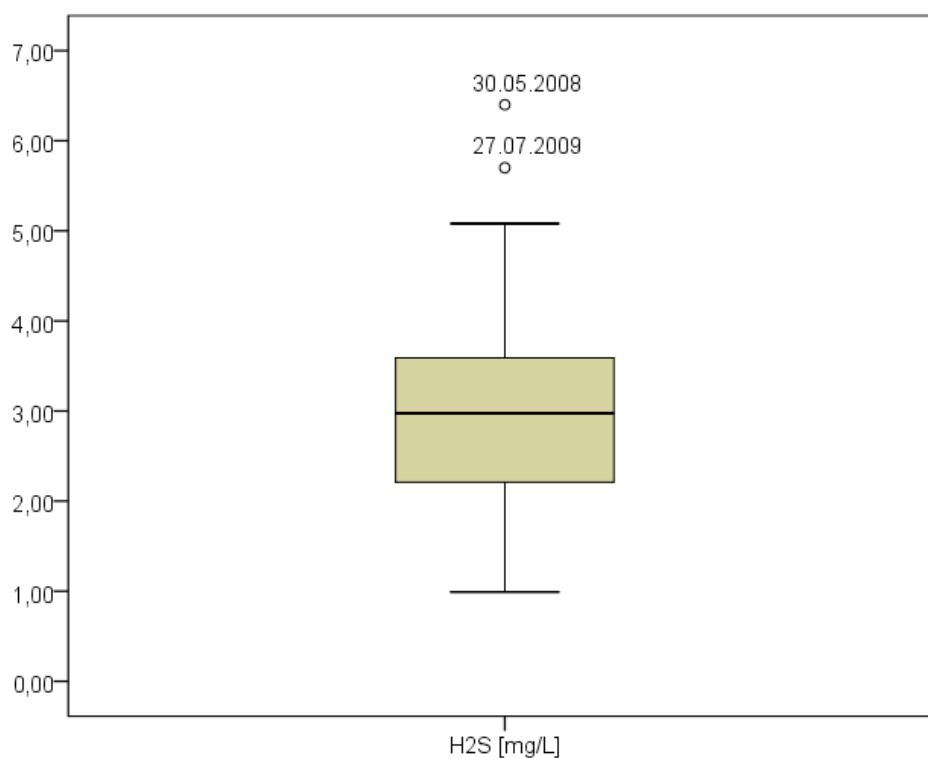
Do analizy statystycznej wykorzystano program PS IMAGO oparty na systemie IBM SPSS Statistics v. 23 PL. Ocenę stabilności stężeń siarkowodoru wykonano za pomocą kart kontrolnych pojedynczych pomiarów, a analizę trendów przeprowadzono za pomocą programu GWSDAT v. 2.1 (Jones, Spence 2013).

Ocena stabilności stężenia tego wskaźnika została przeprowadzona na podstawie wyników analiz 102 próbek wody pobranych w latach 2008–2016. Analizy obejmują okres ośmiu lat, ponieważ przy zbyt długich seriach pomiarowych analiza trendów może nie pokazać rzeczywistych zmian (Kmieciak i in. 2007; Kmieciak, Korzec 2015). Próbki pobierane są raz w miesiącu, po weekendowym przestoju ujęcia, przed uruchomieniem eksploatacji.

6. WYNIKI BADAŃ STABILNOŚCI STĘŻEŃ SIARKOWODORU W WODACH LECZNICZYCH ZDROJU GŁÓWNEGO

6.1. Weryfikacja bazy danych

Poprawność wykonania analiz chemicznych została zweryfikowana za pomocą błędu według bilansu jonowego. Nie wykazała ona nieprawidłowości, a błąd każdej z pobranych próbek nie przekroczył założonego progu 5%. Weryfikacji bazy danych oraz identyfikacji obserwacji odstających dokonano poprzez analizę wykresu typu skrzynka z wąsami (rys. 3). Skrzynka przedstawia wartość minimalną i maksymalną obecną w zbiorze danych, medianę oraz pierwszy i trzeci kwartył (25% i 75%). Różnica pomiędzy pierwszym i trzecim kwartyłem nazywana jest rozstępem ćwiartkowym (Szczepańska, Kmiecik 2005; Szczepańska-Plewa i in. 2009). Zidentyfikowano dwie wartości odstające. Są to wartości stężeń omawianego wskaźnika oznaczone 30.05.2008 r. oraz 27.07.2009 r. Z dalszej analizy statystycznej wartości te zostały wykluczone.



Rys. 3. Wykres typu skrzynka z wąsami dla H_2S

Fig. 3. The box-and-Whisker plot for H_2S

6.2. Analiza rozkładu danych

Do weryfikacji rozkładu danych wykorzystano procedurę eksploracji danych wraz z testami normalności. Test Shapiro-Wilka (tab. 2), wskazał wartość poziomu istotności 0,297 niedającą podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej o normalności rozkładu wyników oznaczeń siarkowodoru. Na tej podstawie uznano, że analizowane dane charakteryzują się rozkładem normalnym.

Tabela 2

Test Shapiro-Wilka dla stężeń H₂S

Table 2

The Shapiro-Wilk test of normal distribution for H₂S concentrations

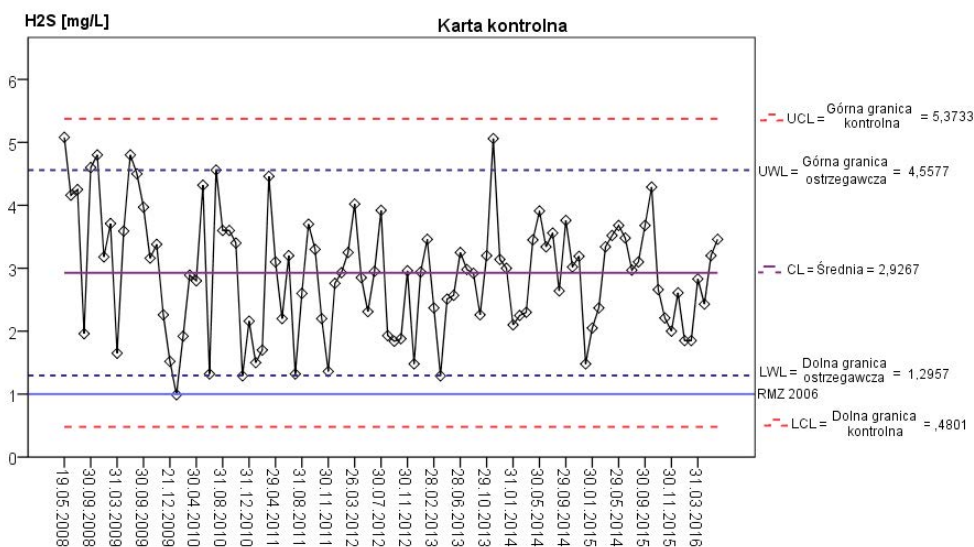
Test Shapiro-Wilka		
Wskaźnik	Statystyka	Istotność
H ₂ S [mg/L]	0,985	0,297

6.3. Ocena stabilności stężeń siarkowodoru

Ocena stabilności stężeń siarkowodoru w omawianych wodach została przeprowadzona na podstawie analiz kart kontrolnych pojedynczych pomiarów. Metodyka konstrukcji i wykorzystania kart kontrolnych przy ocenie stabilności składników w czasie została szczegółowo omówiona m.in. w pracy Szczepańskiej i Kmiecik (2005).

Stężenie składnika leczniczego uznaje się za stabilne jeśli wartości mieszczą się w przedziale średnia $\pm 2\sigma$ (Szczepańska, Kmiecik 2005; Ciężkowski 2007; Wątor i in. 2016). Przedział ten na rysunku 4 został zaznaczony za pomocą górnej (UWL) i dolnej (LWL) granicy ostrzegawczej. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia (Dz.U. 2006 nr 80 poz. 565), wodę uznaje się za wodę leczniczą siarczkową, jeżeli zawartość siarkowodoru w wodzie podziemnej wynosi co najmniej 1 mg/L. Wartość ta została naniesiona na kartę kontrolną w postaci linii referencyjnej (RMZ, 2006 – rys. 4).

Analiza karty kontrolnej wykazała, że żaden z punktów nie przekracza zasadniczych granic kontrolnych (średnia $\pm 3\sigma$), a zdecydowana większość punktów mieści się w zakresie ograniczonym przez ostrzegawcze granice kontrolne (średnia $\pm 2\sigma$) i są one równomiernie rozrzucone wokół linii centralnej. Na tej podstawie stężenie H₂S należy uznać za stabilne. Spośród 100 obserwacji tylko jedna leży na linii granicznego stężenia składnika swoistego, podanego w rozporządzeniu Ministra Zdrowia (RMZ) z 2006 r. (Dz.U. nr 80 poz. 565). Jest to sytuacja pojedyncza i nie ma wpływu na uzyskane wyniki analizy ani zmianę charakteru badanych wód.



Rys. 4. Karta kontrolna stężenia siarkowodoru H_2S w wodach ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach

Fig. 4. The control chart of H_2S concentrations in the water of Zdrój Główny in Krzeszowice

7. ANALIZA TRENDÓW ZMIAN STĘŻEŃ SIARKOWODORU W WODACH LECZNICZYCH ZDROJU GŁÓWNEGO

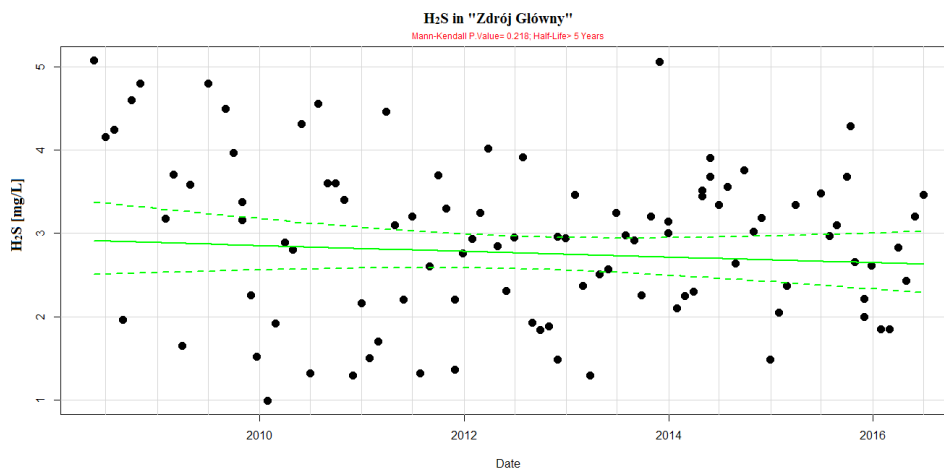
Analiza trendów została wykonana za pomocą programu GWSDAT. Szczegółowy opis programu oraz przykład jego wykorzystania zostały opisane w publikacji K. Wątor i E. Kmieciak (2015).

Na podstawie przeprowadzonej analizy (rys. 5) nie stwierdzono obecności trendu monotonicznego (rosnącego bądź malejącego) stężeń siarkowodoru ($P = 0,218$). Można zatem stwierdzić, że stężenie tego wskaźnika w wodach leczniczych z ujęcia Zdrój Główny w Krzeszowicach jest stabilne w czasie.

PODSUMOWANIE

W niniejszej pracy ocenie trendów zmian w czasie poddano stężenie siarkowodoru, które decyduje o charakterze leczniczym wód ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach. Do oceny stabilności posłużyła metodyka przedstawiona przez Ciężkowskiego i innych (2007), przy wykorzystaniu metody kart kontrolnych oraz analizy trendów.

Analiza kart kontrolnych wykazała, że większość wyników stężeń siarkowodoru oznaczonego w latach 2008–2016 znajduje się w przedziale $\text{średnia} \pm 2\sigma$. Należy zatem uznać, że stężenie tego składnika jest stabilne w czasie. Niemal 99% oznaczeń zawiera się ponad



Rys. 5. Analiza trendów stężeń siarkowodoru H_2S w wodach ze Zdroju Głównego w Krzeszowicach

Fig. 5. Analysis of trends of H_2S concentration in the water of Zdrój Główny in Krzeszowice

graniczną wartością 1 mg/L, będącą kryterium przy ocenie właściwości leczniczych wody zgodnie z RMZ (Dz.U. 2006, nr 80, poz. 565).

Przeprowadzona z wykorzystaniem programu GWSDAT analiza trendów nie wykazała obecności istotnie statystycznego trendu rosnącego bądź malejącego dla 100 oznaczeń na poziomie istotności $P = 0,218$. Siarkowódor jest więc składnikiem stabilnym, nadającym leczniczy charakter wodzie ze Zdroju Głównego.

Praca finansowana z umowy AGH 11.11.140.797.

LITERATURA

- BORATYN J., PŁONCZYŃSKI J., 1997 — Mapa Geologiczno-Gospodarcza Polski w skali 1: 50 000, arkusz 972 Krzeszowice, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- CIEŻKOWSKI W. (red.), 2007 — Dopuszczalne wahania eksploatacyjnych i fizyczno-chemicznych parametrów wód leczniczych. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- Dz.U. 2016 poz. 1131 — tekst jednolity, Ustawa z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnicze.
- Dz.U. 2006 nr 80 poz. 685, 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.
- JONES W., SPENCE M., 2013 — Ground Water Spatiotemporal Data Analysis Tool (GWSDAT Version 2.1 User Manual), Shell Global Solutions (UK).

- KMIECIK E., SZCZEPAŃSKA J., SZCZYGIEŁ M., CEBO K., 2007 — Metodyka oceny czasowych trendów zmian jakości wód podziemnych. Współczesne problemy hydrogeologii – Tom XIII, Kraków: Wydawnictwo AGH, s. 571–584.
- KMIECIK E. KORZEC K., 2015 — Ocena stabilności składu chemicznego wód termalnych ujmowanych otworem Bańska PGP-1 w Bańskiej Niżnej, Podhale. Przegląd Geologiczny vol. 63, nr 10/1, s. 830–833.
- KONDRACKI J., 1998 — Geografia regionalna Polski. Warszawa: PWN.
- Dokumentacja mierniczo-geologiczna zakładu górniczego Krzeszowice. Lata 2000–2017 (Arch. UZG Krzeszowice, materiały niepublikowane).
- GRADZIŃSKI R., 1972 — Przewodnik geologiczny po okolicach Krakowa, Warszawa: Wydawnictwo Geologiczne.
- MILIJANOVIĆ S., SATORA S., 2006 — Wpływ budowy geologicznej na występowanie wód mineralnych w rowie tektonicznym Krzeszowic. Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich, nr 2/2/2006, Polska Akademia Nauk, Oddział w Krakowie, s. 51–64.
- MOTYKA J., PORWISZ B., RAJCHEL L., ZUBER A., 2003 — Wody mineralne Krzeszowic, Współczesne problemy hydrogeologii – Tom XI, cz. 1, Gdańsk, s. 129–135.
- PŁONCZYŃSKI J., ŁOPUSIŃSKI L., 1993 — Mapa oraz objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski w skali 1: 50 000. Arkusz Krzeszowice (972), Warszawa: PIG.
- PN-C-04566.03:1982 Woda i ścieki. Badania zawartości siarki i jej związków. Oznaczanie siarkowodoru i siarczków rozpuszczalnych metodą tiomerkurymetryczną, Warszawa: PKN.
- PN-EN ISO 5667-1:2008 Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 1: Wytyczne opracowywania programów pobierania próbek i technik pobierania, Warszawa: PKN.
- PN-EN ISO 5667-3:2005 Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 3: Wytyczne dotyczące utrwalania i postępowania z próbkami wody, Warszawa: PKN.
- PN-EN ISO 5667-11:2004 Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 11: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych, Warszawa: PKN.
- PN-EN ISO 5667-14:2004 Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 14: Wytyczne dotyczące zapewnienia jakości podczas pobierania próbek wód środowiskowych i postępowania z nimi, Warszawa: PKN.
- PORWISZ B., 2002 — Dokumentacja hydrogeologiczna zasobów dyspozycyjnych wód leczniczych i towarzyszących im lub występujących odrębnie wód potencjalnie leczniczych na obszarze Karpat i zapadliska przedkarpackiego. Przedsiębiorstwo Geologiczne S.A. w Krakowie.
- PORWISZ B., SZCZEPAŃSKI A., TOMASZEWSKA B., 2006 — Charakterystyka i wykorzystanie karpackich wód leczniczych / Characteristic and existence of Carpathian curative waters. Gaz, Woda i Technika Sanitarna Nr 11/2006, s. 35–38.
- SEREDYN S., 1967 — Dokumentacja hydrogeologiczna ujęcia wód siarczkowych z utworów mioceńskich R-2 dla Ośrodka Balneologicznego w Krzeszowicach. Wrocław: Przedsiębiorstwo Geologiczne.
- SKRZYPCZAK R., 2012 — Wody Krzeszowic: siarczkowa, siarczanowa i krzemowa – współczesny atut najmłodszego kurortu Polski połowy XIX w. Technika Poszukiwań Geologicznych, Geotermia, Zrównoważony Rozwój nr 2/2012, s. 91–101.
- SZCZEPAŃSKA J., KMIECIK E., 2005 — Ocena stanu chemicznego wód podziemnych w oparciu o wyniki badań monitoringowych. Kraków: AGH.

- SZCZEPAŃSKA-PLEWA J., KMIECIK E., DRZYMAŁA M., 2009 — Ocena stabilności składu chemicznego wód leczniczych ze „Zdroju Głównego” w Krzeszowicach. *Biuletyn PIG*, 436, s. 497–506.
- SZEMIOTH A., 1982 — Dokumentacja hydrogeologiczna w kat. A+B ujęcia siarczanowych wód leczniczych „Zdrój Główny” w Krzeszowicach. Kraków: Przedsiębiorstwo Geologiczne.
- TOMASZEWSKA B., 2002 — „Zdrój Główny” w Krzeszowicach. Kontrola jakości parametrów hydrogeochemicznych złoza wód leczniczych. *Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie, Miesięcznik WUG* nr 2 (90).
- TOMASZEWSKA B., 2003 — „Zdrój Główny” w Krzeszowicach. Analiza składu chemicznego wód leczniczych. *Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie, Miesięcznik WUG* nr 6 (106).
- TOMASZEWSKA B., 2006 — Analiza zmienności wybranych wskaźników chemicznych wód leczniczych w układzie czasowym na przykładzie „Zdroju Głównego” w Krzeszowicach / Analysis of changes of chemical indices of curative waters quality in time period on the example of „Zdrój Główny” capture in Krzeszowice. [W:] X Międzynarodowa Konferencja HYDROGEOCHEMIA’06, 23–24.06.2006, Sosnowiec – Złoty Potok (red. H. Rubin, A. Kowalczyk), Sosnowiec, US WNoZ, s. 117–119.
- TOMASZEWSKA B., 2007 — Zmienność zawartości siarczanów, wapnia i magnezu w układzie czasowym w wodach leczniczych „Zdroju Głównego” w Krzeszowicach / Analysis of changes of sulphur calcium and magnesium concentration in time period in curative waters of „Zdrój Główny” in Krzeszowice, *Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie, Miesięcznik WUG* nr 03, s. 22–28.
- TOMASZEWSKA B., KMIECIK E., PIECHOWSKA M., PLATA J., 2007 — Ocena stabilności stężeń siarczanów w czasie w wodach leczniczych ze „Zdroju Głównego” w Krzeszowicach. *Współczesne problemy hydrogeologii – Tom XIII, Kraków–Krynica 21–23 czerwca*, s. 617–623.
- TOMASZEWSKA B., PLATA J., PORWISZ B., 2001 — Projekt zagospodarowania złoza (kopaliny podstawowej) wód leczniczych na obszarze górniczym „Krzeszowice I”. *Arch. UZG, Krzeszowice*.
- WAGNER J., 2000 — Mapa Hydrogeologiczna Polski w skali 1: 50 000, arkusz 972 Krzeszowice. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- WĄTOR K., KMIECIK E., 2015 — Analiza trendów zmian składu chemicznego wód leczniczych z ujęcia B-13 w Busku-Zdroju z wykorzystaniem programu GWSDAT, *Przeg. Geol.* t. 63, nr 10/2, Warszawa: PIG, s. 1125–1130.
- WĄTOR K., KMIECIK E., TOMASZEWSKA B., 2016 — Assessing medicinal qualities of groundwater from the Busko-Zdrój area (Poland) using the probabilistic method. *Environmental Earth Sciences*, vol. 85, item. 804, s. 1–13.
- WITCZAK S., ADAMCZYK A., 1994, 1995 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa: Wydawnictwo PIOŚ.
- WITCZAK S., KANIA J., KMIECIK E., 2013 — Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Warszawa: Biblioteka Monitoringu Środowiska.
- ZDECHLIK R., DRZYMAŁA M., WĄTOR K., 2013 — Praktyczne aspekty opróbowania wód w systemie monitoringu wód podziemnych. *Biuletyn PIG*, 456, s. 659–664.

ASSESSMENT OF THE STABILITY OF HYDROGEN SULFIDE CONCENTRATION IN THE CURATIVE WATERS OF “ZDRÓJ GŁÓWNY” IN KRZESZOWICE

ABSTRACT

The exploitation of sulphurous water in Krzeszowice has been taking place since 1780. The water is being used only for balneological treatment. The quality of this water has been controlled by Department of Hydrogeology and Geology Engineering (AGH University of Science and Technology, Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection) since 2002. A detailed analysis of the hydrogen sulphide concentration was performed in this paper. The analysis is based on the result of 102 samples collected between 2008–2016. The box-and-whisker plot was used to assess the data differentiation. Two outliers observations were eliminated from further analysis. The Shapiro-Wilk test indicated that the data is normally distributed. The control chart was used to assess the stability of the examined hydrogen sulphide. This assessment shows that most of the values are in range $x \pm 2\sigma$, so the concentration of hydrogen sulphide in curative water from “Zdrój Główny” may be classified as stable. The analysis performed using GWSDAT software shows that the trend is not detected.

KEYWORDS

Zdrój Główny, Krzeszowice, hydrogen sulfide, stability assessment, trends analysis, curative waters