Krzysztof Trzyna
Adam Piech
Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza

WŁAŚCIWOŚCI MINERALNYCH WÓD SIARCZKOWYCH GMINY HYŻNE I MOŻLIWOŚCI ICH WYKORZYSTANIA

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań znajdujących się na terenie Gminy Hyżne źródeł wód mineralnych swoistych, siarczkowych, wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowo-wapniowych. Omówiono właściwości wody oraz obecny stan ujęć. Na terenie wsi Hyżne znajdują się obecnie 3 źródła cechujące się mineralizacją w zakresie od 1,3 do 2,1 g/dm^3 i zawartością H_2S od 4,3 do 15,8 mg/dm^3. Położone na terenie Szklar źródło „Katarzyna" cechuje się mineralizacją ok. 12,0 g/dm^3 i wysoką zawartością H_2S, do ok. 22,0 mg/dm^3. Stwierdzono, że przez okres trzydziestu lat typ wody i jej właściwości nie uległy zmianie.

Słowa kluczowe: Hyżne, Nieborów, uzdrowisko, woda siarczkowa, woda lecznicza, woda mineralna

PROPERTIES OF MINERAL SULPHUROUS WATERS IN HYŻNE MUNICIPALITY AND THEIR EXPLOITATION POSSIBILITIES

Summary

The paper presents the results of the analysis of the mineral sulphurous bicarbonate-chloride-soda-calcium water springs located in the municipality of Hyżne. It discusses their actual technical conditions and the properties of waters. In Hyżne village 3 springs exist up to date. Their characteristics varies: in mineralization between 1.3 and 2.1 g/dm^3; in H_2S content between 4.3 and 15.8 mg/dm^3. "Katarzyna" spring, located in the neighbor village Szklary is characterized by mineralization approx. 12.0 g/dm^3 and high content of H_2S, up to approx. 22.0 mg/dm^3. It was found that for a period of thirty years waters type and parameters have not changed.

Keywords: Hyżne, Nieborów, spa, sulphurous water, healing water, mineral water

1. Wprowadzenie

Jedną z Osi Priorytetowych Regionalnego Programu Operacyjnego Podkarpacia jest turystyka, będąca także szansą rozwoju obszaru Pogórza Dynowskiego. Aby wykorzystać tę możliwość, trzeba przywrócić i wykorzystać walory turystyczne poszczególnych miejscowości, warto również zwrócić uwagę na istnienie turystyki

zdrowotnej. W przyszłości, biorąc pod uwagę starzenie się społeczeństwa, zapewne będzie wrastać jej znaczenie.

Czas XX w., wojny i okres gospodarki centralnie planowanej spowodował stopniowy upadek lub uniemożliwił rozwój wielu uzdrowisk. To spotkało też przedwojenne lokalne uzdrowisko w Nieborowie, na terenie którego znajdują się lecznicze wody siarczkowe. Ten typ wód jest stosowany w leczeniu przypadłości geriatrycznych. Historia nieborowskiego uzdrowiska została opisana, m.in. w artykule „Wody siarczkowe lokalnego uzdrowiska Nieborów – przeszłość, stan obecny, potencjalna przyszłość" [8].

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań istniejących źródeł i ujęć wód siarczkowych na terenie gminy Hyżne, mające na celu sprawdzić ich stan i klasyfikację.

2. Klasyfikacja wód mineralnych i leczniczych

Samo pojęcie „woda mineralna" jest arbitralnie narzucone, określa się tak wody, w których mineralizacja, czyli suma rozpuszczonych stałych składników, wynosi co najmniej 1000 mg/dm^3. Wody zawierające ich mniej niż 500 mg/dm^3 określa się jako słodkie, natomiast te o stężeniu substancji rozpuszczonych pomiędzy 500 a 1000 mg/dm^3 określane są jako akratopegi. W polskim Prawie geologicznym i górniczym wyróżnia się tylko wodę leczniczą [10], a woda o mineralizacji powyżej 1000 mg/dm^3 jest do takiej zaliczana, natomiast w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r. w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych wyróżnia się wodę mineralną.

Woda lecznicza może, ale nie musi być wodą mineralną. Jest to woda posiadająca w swoim składzie specyficzne pierwiastki i związki w odpowiednio wysokim stężeniu, co zapewnia korzystny wpływ na ludzkie zdrowie. Inne używane określenia to woda swoista lub specyficzna. Graniczne stężenia tych związków są określone w Prawie geologicznym i górniczym.

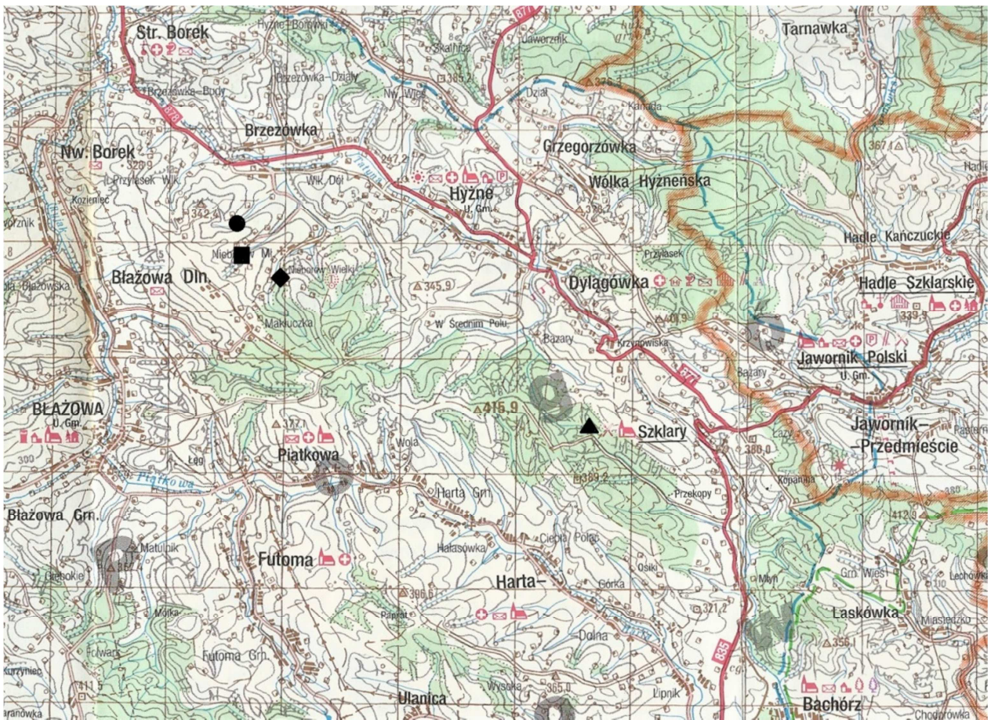
Woda siarczkowa jest to woda swoista, w której stężenie siarkowodoru oznaczanego jodometrycznie wynosi co najmniej 1 mg/dm^3. Naturalne źródła, czy też ujęcia, można rozpoznać dzięki nieprzyjemnemu zapachowi siarkowodoru, a na dnie można zaobserwować charakterystyczne kolonie bakterii w postaci frędzli, nitek, kożuchów koloru białego czy różowego [6, 10, 11].

Charakterystykę wody uwzględniającą skład mineralny można podawać na podstawie Rozporządzenia 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. Według niego „podaje się procentową zawartość rozpuszczonych składników mineralnych, nazwy anionów i kationów, których udział ilościowy w przeliczeniu na miligramorównoważniki (meq) w 1 dm^3 wody przekracza 20%, w kolejności malejących stężeń." W przypadku jeżeli woda zawiera w swoim składzie składniki swoiste, dodaje się je również do nazwy w kolejności malejących stężeń. Jeżeli natomiast woda posiada składniki swoiste, nie będąc mineralną, wtedy tylko one są wymieniane [11].

3. Źródła wody siarczkowej w Karpatach i jednostce skolskiej

Zostało zinwentaryzowanych 125 źródeł wód siarczkowych na obszarze Karpat Polskich w badaniach prowadzonych przez dr Rajchel w latach 1997–1999. Na obszarze jednostki skolskiej (zajmującej środkowo-wschodnią część województwa podkarpackiego), na której położone jest Pogórze Dynowskie, opisano 9 źródeł, przy czym aż 6 z nich znalazło się w granicach gminy Hyżne (ryc. 1) [6].

Ryc. 1. Źródła siarczkowe na terenie Gminy Hyżne. ● – źródło „Zapomniane" i „Porzucone" (Z) w Zapadach; ■ – źródło „Balneologów" (NM1) i „Wiktoria" (NM2) w Nieborowie Małym; ◆ – źródło w Nieborowie Wielkim; ▲ – źródło „Katarzyna" („S") w Szklarach



Źródło: Opracowanie własne na podstawie: Atlas Wojskowy Województwa Podkarpackiego Gazety Codziennej „Nowiny"

Ogólnie stwierdza się silne zróżnicowanie charakteru źródeł wody siarczkowej na terenie Karpat, które jest niezależne od jednostki geograficznej, ale jest skutkiem różnorodności warunków litologicznych i tektonicznych w miejscach ich położenia. Jednakże wody siarczkowe to głównie wody słodkie i akratopegi, siarczkowe wody mineralne występują sporadycznie.

Źródła na terenie jednostki skolskiej według Rajchel wykazują stężenie siarkowodoru od 2,6 do 26 mg/dm^3, mineralizację od 700 do 3000 mg/dm^3, wydajność od 1,0 do 8,0 dm^3/min i pH od 7,1 do 8,0. Są to źródła typu HCO_3-Na, HCO_3-Ca-Na, HCO_3-Cl-Na, Cl-HCO_3-Na, HCO_3-Cl-Na-Ca, HCO_3-Cl-SO_4-Ca-Na [6, 7].

4. Badane źródła wody siarczkowej na terenie Gminy Hyżne

4.1. Położenie i opis źródeł

Geograficzny opis terenu jak i panujących tam warunków klimatycznych przedstawiony został w artykule „Wody siarczkowe lokalnego uzdrowiska Nieborów – przeszłość, stan obecny, potencjalna przyszłość" [8]. Z istniejących 6 źródeł obecnie pozostały, oraz zostały zbadane, tylko cztery. Własność działek sprawdzona w ewidencji gminnej, współrzędne geograficzne zmierzone przez autorów, wysokości n.p.m. na podstawie [2].

Szklary k. Dynowa – źródło dolinne **„Katarzyna"** (oznaczenie w tekście: **„S"**)

Znajduje się wewnątrz lasu, w dolinie potoku, w odległości 2,4 km od leśniczówki. Położone jest ono u podnóża zbocza. Źródło obudowane jest betonowymi kręgami, przykryte drewnianą pokrywą. Kiedyś znajdował się nad nim drewniany daszek, który uległ zniszczeniu. Na poziomie gruntu znajduje się przelew, na wypływie widoczne są szare kolonie bakterii, a wypływająca woda tworzy podmokły teren (fot. 1). Warstwą wodonośną są eoceńskie cienkoławicowe piaski łupki formacji hieroglifowej. Woda tego źródła była wykorzystywana do celów leczniczych przez miejscową ludność [6, 7].

Położenie:

- Własność SP w zarządzie PGL LP Nadleśnictwo Kańczuga, Leśnictwo Szklary (oddz. 190b), Dz. ewid. nr 2134
- Współrzędne geograficzne: 49° 53' 6'' N; 22° 12' 44'' E; ok. 320 m n.p.m.

Fot. 1. Źródło „Katarzyna" („S") w Szklarach
pomimo okresu suszy wypływ wody nie uległ wyraźnemu zmniejszeniu.
Stan na dzień 30 sierpnia 2015 r.
Źródło: fot. K. Trzyna

Hyżne, przysiółek Zapady – źródło dolinne **„Porzucone"** (oznaczenie w tekście: **„Z"**)

Położone w pobliżu ruin drewnianego pensjonatu, na prawym brzegu potoku, około 130 m na południowy wschód od źródła „Zapomniane". Warstwą wodonośną są piaskowce i łupki menilitowe, oligocen. Misa ujęta betonowym basenem o wymiarach 2,5 m x 2,5 m, głębokość 1,6 m, przykryta betonową płytą z włazem[6].

Położenie:

- Własność prywatna, Dz. ewid. nr 2048
- Współrzędne geograficzne: 49° 55' 3'' N; 22° 7' 41'' E; ok. 270 m n.p.m.

Hyżne, sołectwo Nieborów, przysiółek Nieborów Mały – źródło dolinne **„Balneologów"** (oznaczenie w tekście: **„NM1"**). Położone na lewym brzegu potoku obok Niepublicznego Zakładu Opieki Zdrowotnej DOM-MED, będącego przebudowanym budynkiem dawnych łazienek. Warstwą wodonośną są piaskowce i łupki menilitowe oligoceńskie. Misa ujęta betonowym basenem, nakryta betonową pokrywą o wymiarach 3,8 x 3,9 m, głębokość 5,2 m. Dolną część basenu stanowi zwężający się szyb wykuty w litej skale. Od strony potoku znajduje się przelew [6]. Już po przeprowadzeniu badań wykonano remont popękanej przykrywy. Po remoncie stara pokrywa została zastąpiona przez nową, szczelną, z włazem i ręczną pompą typu „abisynka". Na pokrywie zbudowano altanę.

Położenie:

- Własność gminy Hyżne, Dz. ewid. nr 2155/1
- Współrzędne geograficzne: 49° 54' 50'' N; 22° 7' 58'' E; ok. 270 m n.p.m.

Hyżne, sołectwo Nieborów, przysiółek Nieborów Mały – źródło dolinne **„Wiktoria"** (oznaczenie w tekście: **„NM2"**). Położone na prawym brzegu potoku, pod skarpą, w pobliżu Niepublicznego Zakładu Opieki Zdrowotnej DOM-MED, około 50 m od źródła „Balneologów" Warstwą wodonośną są piaskowce i łupki menilitowe, oligoceńskie. Misa ujęta w prostokątny zbiornik o głębokości 3,9 m, betonowy w górnej części i wykuty w skale w dolnej [6]. Prostokątny otwór w betonowej przykrywie jest zamknięty drewnianą pokrywą.

Położenie:

- Własność Gminy Hyżne, Dz. ewid. nr 2143/3
- Współrzędne geograficzne: 49° 54' 50'' N; 22° 7' 57'' E; ok. 270 m n.p.m.

Na terenie gminy znajdują się dwa źródła, które uległy zniszczeniu i niemożliwe było wykonanie badań, oba położone w Hyżnem. Źródło dolinne **„Zapomniane"**, które znajdowało się w przysiółku Zapady i źródło zboczowe w przysiółku Nieborów Wielki.

Parametry źródeł znajdujących się na terenie gminy Hyżne były badane w przeszłości. Na początku lat osiemdziesiątych przebadano źródła na terenie Nieborowa podczas tworzenia dokumentacji projektowanego uzdrowiska. Źródło w Szklarach było badane pod koniec lat dziewięćdziesiątych (tab. 1) [6].

Tab. 1. Parametry fizykochemiczne źródeł występujących na terenie Gminy Hyżne według wcześniejszych badań. Temperatura wody była mierzona w sierpniu/lipcu

Parametr	Jednostka	S	Z	NM1	NM2	Zapomniane	Źródło N. Wielki
Typ wody	[-]	HCO_3-Cl-Na, HBO_2, H_2S	Cl-HCO_3-Na-Ca, HBO_2, H_2S	Cl-HCO_3-Na-Ca, H_2S, HBO_2	HCO_3-Cl-Na-Ca, HBO_2, H_2S	Cl-HCO_3-Na, HBO_2, H_2S	HCO_3-Na, HBO_2, H_2S
Mineralizacja	mg/dm³	1500	1700	2500	1300	3600	1200
pH	[-]	7,7	7,1	7,1	8,0	7,2	7,6
Temp. wody	°C	10,6	12,0	12,0	11,0	12,0	11,0
Wydajność	dm³/min	2,0	2,5	8,0	6,0	4,5	1,0
HBO_2	mg/dm³	5,2	5,3	6,6	6,7	11,4	6,9
H_2S	mg/dm³	26,0	9,9	15,6	6,7	4,96	2,8
Na^+	mg/dm³	284,60	340,90	593,80	177,00	955,40	275,00
K^+	mg/dm³	7,48	10,55	11,20	12,00	19,90	7,20
Li^+	mg/dm³	0,14	0,20	0,35	0,00	0,54	0,08
Sr^{2+}	mg/dm³	0,43	1,07	1,48	0,00	2,12	0,00
Ca^{2+}	mg/dm³	62,03	104,30	172,70	125,50	200,20	44,10
Mg^{2+}	mg/dm³	18,99	32,90	50,70	19,60	57,52	7,20
Fe*	mg/dm³	0,010	0,170	0,073	0,800	0,06	3,50
Cl^-	mg/dm³	227,3	483,4	891,6	130,0	1486,00	75,00
SO_4^{2-}	mg/dm³	67,12	12,25	30,98	61,00	9,00	30,00
HCO_3^-	mg/dm³	463,6	660,6	732,2	656,0	811,30	700,00

Źródło: Opracowane na podstawie: L. Rajchel, Źródła wód siarczkowych w Karpatach polskich, Geologia, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, t. 26, nr 3, Wydawnictwo AGH, Kraków 2000, s. 309–373.

4.2. Analiza fizykochemiczna

W roku 2014 przeprowadzono analizę fizykochemiczną wody pobranej z istniejących ujęć wody siarczkowej Gminy Hyżne. Woda była badana trzykrotnie, z wyjątkiem pomiaru zawartości siarkowodoru, który został wykonany łącznie 4 razy.

Zmierzono następujące parametry fizyczne: przewodność elektrolityczną, temperaturę. Przeprowadzono analizę chemiczną, oznaczając:

- odczyn wody,
- mineralizację ogólną poprzez zsumowanie wszystkich oznaczonych analitycznie rozpuszczonych składników stałych [5],
- potencjał oksydoredukcyjny,
- suchą pozostałość jako masę osadu pozostającego po odparowaniu znanej objętości wody w piecu w temperaturze 105°C [5],
- twardość ogólną metodą kompleksometryczną poprzez miareczkowanie próbki wody roztworem 0,02n roztworem wersenianu w obecności czerni eriochromowej T według Hermanowicza [3],

- zasadowość wody wobec metyloranżu Z_M, wodorowęglanów (HCO_3^-) oraz gdyby zaszła taka potrzeba, wobec fenoloftaleiny Z_F miareczkując próbkę badanej wody 0,1n roztworem HCl. Metoda według [3].

  Ponadto określono stężenia:
- amoniaku Nesslera metodą według [3],
- boru spektrofotometrycznie [17],
- chlorków metodą Mohra według [3],
- CO_2 gazowego aparatem typu „karat",
- krzemionki spektrofotometrycznie [16],
- kwasowość (wolnego CO_2) metoda miareczkową wobec fenoloftaleiny według [3],
- magnezu (z różnicy twardości ogólnej i zawartości wapnia),
- OWO (ogólny węgiel organiczny) w Analizatorze TOC Sievers 5310 C,
- potasu i sodu w fotometrze płomieniowym BWB-XP,
- siarczanów spektrofotometrycznie [15],
- wapnia metodą kompleksometryczną poprzez miareczkowanie próbki badanej wody roztworem 0,02n roztworem wersenianu w obecności kalcesu według [3].

Stężenia następujących pierwiastków: bromu, chromu, manganu, niklu, strontu, żelaza oznaczono na spektrometrze rentgenowskim S2 PICOFOX metodą TXRF w próbce wody utrwalonej po pobraniu 10% roztworem HNO_3.

Stężenie siarkowodoru metodą jodometryczną według „Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4500-S2- Sulfide" [1] z modyfikacją polegającą na dodawaniu octanu sodu do butelki po pobraniu wody. Dodawanie go do pustej butelki wraz z wodorotlenkiem sodu powodowało natychmiastowe powstawanie szarego osadu oraz gorsze wykształcanie się osadu w pobranej wodzie.

Otrzymane wyniki zostały sprawdzone na kilka sposobów. Pierwszym było porównanie wartości mineralizacji z suchą pozostałością według Macioszczyka [5]. Dopuszczalne błędy analizy suchej pozostałości i wzór zaczerpnięto z katalogu wybranych metod Inspekcji Ochrony Środowiska [9].

Wykonano także bilans jonowy i na jego podstawie oceniono prawidłowość analizy przez sprawdzenie różnicy sumy równoważników jonów i kationów. Wynik sklasyfikowano dwiema metodami, podaną przez Hermanowicza [3] i drugą według katalogu wybranych metod Inspekcji Ochrony Środowiska [9]. Celem sprawdzenia możliwości wystąpienia błędów w powyższych metodach wynikających z niestabilności wody obliczono Indeks Langeliera według polskiej normy PN-C-04609:1972 [14].

Porównano też przewodność elektrolityczną właściwą wody z równoważnikowymi sumami kationów, jak też i anionów. Sprawdzenie wykonano według katalogu wybranych metod Inspekcji Ochrony Środowiska [9].

Oceniono również zmienność wyników pomiędzy pomiarami wykonywanymi przez 3 miesiące.

5. Wybrane wyniki

W poniższych tabelach 2–5 zaprezentowano wybrane wyniki pomiarów. Pierwiastki wymienione w rozdziale 4.2., których obecności nie stwierdzono lub wykryto w śladowych ilościach, zostały pominięte. Maksymalne stwierdzone wartości zaznaczono pogrubieniem.

Tab. 2. Wybrane wskaźniki fizykochemiczne wody ze źródła „S" uzyskane w kolejnych pomiarach

Oznaczenie	Jednostka	20.03.2014	6.04.2014	10.04.2014	13.05.2014
Mineralizacja	mg/dm³	1151	[-]	**1250**	1236
Sucha pozostałość	mg/dm³	928	[-]	**999**	977
pH	[-]	7,77	[-]	**7,83**	7,75
Temperatura wody	°C	8,4	[-]	8,3	**8,8**
Potencjał redox	mV	-331,90	[-]	**-295,65**	-332,50
Przewodność (PEW)	µS/cm	1697,00	[-]	1663,00	**1670,00**
HBO_2	mg/dm³	**4,83**	[-]	4,38	4,75
H_2S	mg/dm³	21,31	18,75	**21,94**	21,25
CO_2	mg/dm³	35,20	[-]	[-]	**41,80**
OWO	ppm	3,77	[-]	3,84	**5,87**
SiO_2	mg/dm³	30,00	[-]	31,00	**37,00**
Zasadowość Zm	mval/l	8,40	[-]	**8,80**	8,75
Twardość ogólna	mval/l	**4,48**	[-]	4,40	4,24
Mg^{2+}	mg/dm³	18,63	[-]	**19,44**	18,30
Ca^{2+}	mg/dm³	**59,08**	[-]	56,14	54,80
Na^{+}	mg/dm³	**288,00**	[-]	270,00	250,00
K^{+}	mg/dm³	**13,60**	[-]	7,00	7,00
Cl^{-}	mg/dm³	212,25	[-]	282,20	**287,02**
SO_4^{2-}	mg/dm³	7,00	[-]	**37,00**	37,00
HCO_3^{-}	mg/dm³	512,57	[-]	**536,98**	533,93
NH_4^{+}	mg/dm³	2,57	[-]	3,66	**4,05**
Mn^{*}	mg/dm³	**0,15**	[-]	**0,15**	0,13
Fe* (Fe^{2+}+ Fe^{3+})	mg/dm³	0,14	[-]	**0,24**	0,21
Ba^{2+}	mg/dm³	0,04	[-]	0,06	**0,07**

Źródło: Badania własne

Tab. 3. Wybrane wskaźniki fizykochemiczne wody ze źródła „Z" uzyskane w kolejnych pomiarach

Oznaczenie	Jednostka	20.03.2014	6.04.2014	10.04.2014	13.05.2014
Mineralizacja	mg/dm³	**1831**	[-]	1627	1624
Sucha pozostałość	mg/dm³	1315	[-]	**1326**	1286
pH	[-]	7,44	[-]	7,45	**7,46**
Temperatura wody	°C	7,37	[-]	7,48	**8,88**
Potencjał redox	mV	-323,70	[-]	**-292,45**	-327,25
Przewodność (PEW)	µS/cm	**2330,00**	[-]	2265,00	2290,00
HBO_2	mg/dm³	**5,19**	[-]	4,93	**5,19**
H_2S	mg/dm³	10,34	8,43	10,57	**11,11**
CO_2	mg/dm³	55,00	[-]	[-]	**96,80**
OWO	ppm	4,82	[-]	4,43	**5,67**
SiO_2	mg/dm³	30,00	[-]	**31,00**	6,00
Zasadowość Zm	mval/l	10,25	[-]	**10,75**	10,50

Twardość ogólna	mval/l	24,00[1]	[-]	8,00	7,96
Mg^{+}	mg/dm³	219,65[2]	[-]	**32,19**	29,47
Ca^{2+}	mg/dm³	**118,96**	[-]	107,27	110,94
Na^{+}	mg/dm³	**344,00**	[-]	310,00	305,00
K^{+}	mg/dm³	**12,40**	[-]	11,50	11,50
Cl^{-}	mg/dm³	424,50	[-]	460,68	**496,86**
SO_4^{2-}	mg/dm³	**37,00**	[-]	0,00	6,00
HCO_3^{-}	mg/dm³	625,46	[-]	**655,97**	640,71
NH_4^{+}	mg/dm³	**8,49**	[-]	5,27	6,56
Mn^{2+}	mg/dm³	0,51	[-]	**0,54**	0,40
Fe* (Fe^{2+}+ Fe^{3+})	mg/dm³	0,16	[-]	**2,31**	0,87
Ba^{2+}	mg/dm³	0,83	[-]	**1,05**	0,85

Źródło: Badania własne

Tab. 4. Wybrane wskaźniki fizykochemiczne wody ze źródła „NM1" uzyskane w kolejnych pomiarach

Oznaczenie	**Jednostka**	**20.03.2014**	**6.04.2014**	**10.04.2014**	**13.05.2014**
Mineralizacja	mg/dm³	1978	[-]	1976	**2068**
Sucha pozostałość	mg/dm³	**1667**	[-]	1660	1637
pH	[-]	**7,44**	[-]	7,42	7,36
Temperatura wody	°C	7,55	[-]	7,50	**9,68**
Potencjał redox	mV	-348,95	[-]	**-312,35**	-327,40
Przewodność (PEW)	µS/cm	**3020,00**	[-]	2860,00	2970,00
HBO_2	mg/dm³	**5,39**	[-]	3,99	4,79
H_2S	mg/dm³	13,34	14,10	12,03	**15,76**
CO_2	mg/dm³	46,20	[-]	[-]	**99,00**
OWO	ppm	1,38	[-]	1,71	**2,31**
SiO_2	mg/dm³	29,00	[-]	29,00	**35,00**
Zasadowość Zm	mval/l	11,10	[-]	11,05	**11,40**
Twardość ogólna	mval/l	**10,44**	[-]	8,00	10,20
Mg^{+}	mg/dm³	39,35	[-]	19,42	**39,68**
Ca^{2+}	mg/dm³	**144,36**	[-]	128,32	139,01
Na^{+}	mg/dm³	**420,00**	[-]	400,00	390,00
K^{+}	mg/dm³	**9,60**	[-]	9,50	9,00
Cl^{-}	mg/dm³	622,28	[-]	665,69	716,34
SO_4^{2-}	mg/dm³	19,00	[-]	**32,50**	27,00
HCO_3^{-}	mg/dm³	677,32	[-]	674,27	**695,63**
NH_4^{+}	mg/dm³	5,46	[-]	3,99	**5,79**
Mn^{2+}	mg/dm³	0,73	[-]	**1,10**	0,54
Fe* (Fe^{2+}+ Fe^{3+})	mg/dm³	0,11	[-]	0,55	**0,73**
Ba^{2+}	mg/dm³	0,79	[-]	**1,13**	0,70

Źródło: Badania własne

1. Błędny pomiar.
2. Błędny pomiar.

Tab. 5. Wybrane wskaźniki fizykochemiczne wody ze źródła „NM2" uzyskane w kolejnych pomiarach

Oznaczenie	Jednostka	20.03.2014	6.04.2014	10.04.2014	13.05.2014
Mineralizacja	mg/dm³	**1469**	[-]	1428	1301
Sucha pozostałość	mg/dm³	**1108**	[-]	1051	991
pH	[-]	**7,48**	[-]	**7,48**	7,41
Temperatura wody	°C	6,80	[-]	7,08	**8,63**
Potencjał redox	mV	-332,10	[-]	**-306,35**	-325,10
Przewodność (PEW)	µS/cm	**1918,00**	[-]	1740,00	1704,00
HBO_2	mg/dm³	**5,56**	[-]	4,91	4,75
H_2S	mg/dm³	**6,14**	4,70	4,31	4,65
CO_2	mg/dm³	48,40	[-]	[-]	**110,00**
OWO	ppm	4,28	[-]	4,24	**5,12**
SiO_2	mg/dm³	28,00	[-]	**28,00**	20,00
Zasadowość Zm	mval/l	**12,40**	[-]	11,85	11,30
Twardość ogólna	mval/l	8,88	[-]	**9,69**	8,00
Mg^{+}	mg/dm³	18,76	[-]	**39,95**	20,63
Ca^{2+}	mg/dm³	**147,03**	[-]	128,32	126,32
Na^{+}	mg/dm³	**236,00**	[-]	225,00	205,00
K^{+}	mg/dm³	**10,40**	[-]	9,50	9,50
Cl^{-}	mg/dm³	241,19	[-]	**250,84**	197,78
SO_4^{2-}	mg/dm³	16,00	[-]	10,00	**20,00**
HCO_3^{-}	mg/dm³	**756,65**	[-]	723,09	689,53
NH_4^{+}	mg/dm³	**5,91**	[-]	3,21	3,99
Mn^{+}	mg/dm³	1,07	[-]	**1,32**	0,76
Fe* (Fe^{2+}+ Fe^{3+})	mg/dm³	0,06	[-]	**0,78**	0,75
Ba^{2+}	mg/dm³	0,18	[-]	**0,29**	0,21

Źródło: Badania własne

Porównanie wartości mineralizacji z suchą pozostałością wskazało na poprawne wykonanie pomiarów, z wyjątkiem źródła „Z" dla wyników z dnia 20.03.2014 (tab. 3). Wykonano bilans jonowy, w większości wyników błąd względny pomiędzy sumą kationów na jonów przekraczał wartość 2%, jednakże obliczony Indeks Langeliera we wszystkich przypadkach przyjmował wartości dodatnie, co oznacza skłonność wody do wytrącania węglanów i to mogło mieć wpływ na bilans jonowy.

Porównanie przewodności elektrolitycznej właściwej wody z równoważnikową sumą kationów i anionów w większości przypadków dało wyniki mieszczące się w normie.

Porównanie zmienności wyników pomiędzy poszczególnymi pomiarami pozwoliło określić pomiar zawartości magnezu w źródle „Z" w dniu 20.03.2014 jako błędny. Uwagę zwraca fakt, że wartości mineralizacji, suchej pozostałości i przewodności zmieniały się proporcjonalnie, tak samo wiele innych oznaczeń. Zmienność ta w wielu przypadkach przekraczała 10%, pomimo że zbiorniki nie są eksploatowane. Być może dochodzi do przedostawania się wód gruntowych lub opadowych.

6. Klasyfikacja

6.1. Klasyfikacja balneologiczna

Charakterystykę podano na podstawie bilansu jonowego równoważników zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia [11]. Podano też skład chemiczny uproszczonym wzorem Kurłowa (gazy i mineralizacja w g/dm^3, temperatura w °C, podano jony stanowiące co najmniej 10% mval).

Woda z ujęcia „S": 0,12% HCO_3-Cl-Na, H_2S

Woda mineralna 0,12% wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowa siarczkowa.

$$H_2S^{0,019-0,022}M^{1,15-1,24}\frac{HCO_3^{50-58}Cl^{41-46}}{Na^{70-72}Ca^{17-18}}T^{8-9}$$

Woda z ujęcia „Z": 0,16% Cl-HCO_3-Na-Ca, H_2S

Jest to woda mineralna 0,16% chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowo-wapniowa siarczkowa.

$$H_2S^{0,008-0,011}M^{1,62-1,83}\frac{Cl^{52-57}HCO_3^{43-45}}{Na^{60-61}Ca^{24-25}Mg^{11-12}}T^{7-9}$$

Woda z ujęcia „NM1": 0,20% Cl-HCO_3-Na-Ca, H_2S

Jest to woda mineralna 0,20% chlorkowo-wodorowęglanowo-sodowo-wapniowa siarczkowa.

$$H_2S^{0,012-0,016}M^{1,98-2,07}\frac{Cl^{60-63}HCO_3^{35-38}}{Na^{59-61}Ca^{22-24}Mg^{13-16}}T^{8-10}$$

Woda z ujęcia „NM2": 0,14% HCO_3-Cl-Na-Ca-Mg, H_2S

Jest to woda mineralna 0,14% wodorowęglanowo-chlorkowo-sodowo-wapniowo--magnezowa siarczkowa

$$H_2S^{0,004-0,006}M^{1,30-1,47}\frac{HCO_3^{62-65}Cl^{32-37}}{Na^{43-44}Ca^{29-31}Mg^{22-25}}T^{7-9}$$

Wody z badanych ujęć różnią się typem. Silne zróżnicowanie charakteru wód siarczkowych jest typowe dla Karpat [4], ale szczególną uwagę zwraca odmienny typ wody w położonych bardzo blisko (ok. 50 m [6]) od siebie źródłach „NM1" i „NM2".

6.2. Przydatność do spożycia

Żeby woda była zdatna do spożycia, musi spełnić wymagania określone z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [13].

Zakres badań obejmował tylko część określonych w Rozporządzeniu parametrów, także można tylko określić, czy wystąpiły i w jakim stopniu przekroczenia dopuszczalnych wartości. Stwierdzono kilka przekroczeń (w nawiasach podano dopuszczalną maksymalną wartość):

- bor (1,0 mg B/dm^3 odpowiadające 2,3 mg HBO_2 – wszystkie źródła,
- jon amonowy (0,5 mg/dm^3) – wszystkie źródła,
- chlorki (250 mg/dm^3) – większość pomiarów,
- sód (200 mg/dm^3 – wszystkie źródła,
- przewodność (2500 µS/cm) – w źródle „NM1" (tab. 4),
- żelazo (0,20 mg/dm^3) – w części pomiarów z każdego źródła,
- mangan (0,05 mg/dm^3) – wszystkie źródła.

Dodatkowo zapach siarkowodoru dyskwalifikowałby tę wodę.

Można stwierdzić, że woda z każdego ujęcia nie spełnia wymogów stawianych wodzie przeznaczonej do spożycia.

6.3. Spełnienie wymagań dotyczących wód leczniczych i naturalnych surowców leczniczych

Wody z wszystkich 4 badanych ujęć spełniają dwa wymagania stawiane przez Prawo geologiczne i górnicze. Mineralizacja w każdym z nich przekracza 1000 mg/dm^3, a zawartość siarki przekracza 1 mg/dm^3. Jednakże, żeby woda mogła być uznana za leczniczą, musi także nie być zanieczyszczona pod względem chemicznym oraz mikrobiologicznym, a takie badania nie były przeprowadzone [10].

W Rozporządzeniu Ministra Zdrowia podany jest sposób klasyfikacji wody opisany w rozdziale 2 „Klasyfikacja wód" [11]. Wymienione są minimalne stężenia składników swoistych, przy czym dla mineralizacji i zawartości siarczków podane wartości są zgodne z podanymi w Prawie geologicznym i górniczym. Rozporządzanie wymienia też maksymalne najwyższe dopuszczalne stężenia składników niepożądanych w nadmiernych stężeniach oraz toksycznych, przy czym wartości te różnią się w zależności od typu kuracji. Pod względem przebadanych wskaźników tylko zawartość baru w wodzie z ujęć „NM1" i „Z" przekroczyła wartość 1 mg/dm^3 ustanowioną dla kuracji pitnych trwających powyżej jednego miesiąca [10, 11].

Wód mineralnych zawierających gazy lecznicze, takie jak siarkowodór raczej nie wprowadza się do handlu, nawet Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródlanych i wód stołowych nie przewiduje takiego oznaczenia jak woda siarczkowa [12]. Dlatego nie sprawdzono, czy woda z hyżneńskich ujęć spełnia wymagania ww. Rozporządzenia.

7. Porównanie zmienności charakterystyki wody na przestrzeni lat

Woda z ujęć na terenie gminy Hyżne była badana w przeszłości (tab. 1) [6]. Porównując tamte wyniki z aktualnymi (tab. 2, 3, 4, 5), można sprawdzić, czy i jak zmieniła się charakterystyka wody.

Wodę z ujęcia „S" w przeszłości sklasyfikowano jako 0,15% HCO_3-Cl-Na, HBO_2, H_2S [6]. Obecnie jest to woda 0,12% HCO_3-Cl-Na, H_2S. Typ wody nie uległ zmianie HBO_2 nie jest obecnie uznawany za składnik swoisty, więc nie jest podawany [10, 11]. Widoczny jest znaczny spadek mineralizacji, ale suma rozpuszczonych składników mineralnych z badań archiwalnych po zsumowaniu poszczególnych składników mineralnych daje wynik 1163 mg/dm^3, kiedy wynik podany dla tej wody to 1500 mg/dm^3, co budzi wątpliwości, co do archiwalnego wyniku. Poza tym nastąpił niewielki spadek wartości stężeń pozostałych wskaźników.

Wodę z ujęcia „Z" w przeszłości sklasyfikowano jako 0,17% Cl-HCO_3-Na-Ca, HBO_2, H_2S, obecnie według badań jest to woda takiego samego typu, 0,16% Cl-HCO_3-Na-Ca, H_2S. Nie stwierdzono większych zmian poza wzrostem wartości pH o ok. 0,3. Bardzo zmienna była tylko zawartość siarczanów, ale to może wynikać z łatwości utleniania się ich do siarkowodoru.

Wodę z ujęcia „NM1" zaklasyfikowano kiedyś jako 0,25% Cl-HCO_3-Na-Ca, H_2S, HBO_2.

Obecnie jest to woda 0,20% Cl-HCO_3-Na-Ca, H_2S. Typ wody nie uległ zmianie, ale stwierdzono spadek mineralizacji o ok. 500 mg/dm^3, jak też stężenia boru, magnezu, wapnia, sodu, potasu, chlorków. Wartość pH wzrosła nieznacznie o ok. 0,3, stężenie wodorowęglanów, siarkowodoru, siarczanów i strontu utrzymuje się na podobnym poziomie. Można przypuszczać, że stagnująca woda w starym i nieużytkowanym zbiorniku z popękaną przykrywą była rozcieńczana wodami opadowymi lub gruntowymi.

Wodę z ujęcia „NM2" zaklasyfikowano kiedyś jako 0,13% HCO_3-Cl-Na-Ca, HBO_2, H_2S. Obecnie jest to woda 0,14% HCO_3-Cl-Na-Ca-Mg, H_2S. Mineralizacja minimalnie wrosła, wartość pH spadła o ok. 0,5. W porównaniu z archiwalnymi danymi spadło stężenie boru, siarkowodoru, potasu, siarczanów, ale stężenie wapnia, magnezu utrzymało się na tym samym poziomie, a wzrosło stężenie sodu, chlorków, wodorowęglanów. Doszło do zmiany składu i typu wody. Stosunek magnezu do innych kationów wrósł na tyle, że przekroczył 20% ogólnej liczby miligramorównoważników, przez co zakwalifikował się do umieszczenia w nazwie typu wody.

8. Podsumowanie

W ciągu 30 lat od czasu ostatnich badań hyżneńskie wody nie straciły swoich właściwości i mogą być określane jako wody potencjalne lecznicze – mineralne siarczkowe. Jedyną wyraźną zaobserwowaną zmianą był spadek mineralizacji wody w Ujęciu „Balneologów".

Wciąż istnieje możliwość stworzenia małego lokalnego ośrodka dla miasta Rzeszowa i Pogórza Dynowskiego. Odtworzenie tego ośrodka przyczyniłoby się do rozwoju gminy Hyżne i okolic. Żeby to jednak było możliwe, należy podjąć dalsze działania

w celu udokumentowania zasobów wód, potwierdzenia ich właściwości przez pozyskanie świadectwa potwierdzającego właściwości lecznicze naturalnego surowca leczniczego i utworzenie obszaru ochrony uzdrowiskowej celem zabezpieczenia wód. Dodatkowo źródło znajdujące się w Szklarach mogłoby zostać atrakcją geoturystyczną.

Bibliografia

1. *4500-S2 – Sulfide*, [w:] *APHA, AWWA, WEF Standard methods for the examination of water and wastewater,* Washington, DC, 1999, s. 4162–4172.
2. Gwoździański M., Gratkowski M., *Projekt robót geologicznych na regenerację ujęcia wody podziemnej w Nieborowie (Nieborów Mały – źródło nr 2) dla potrzeb Gminy Hyżne*, Grabownica Starzeńska 2013, s. 6–10.
3. Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999, s. 34–37, 72–74, 108–111, 183–185, 267–270, 275–277, 282–289.
4. Krawczyk A.J., Rajchel L., *Zmienność składu chemicznego wód siarczkowych polskich Karpat*, Przegląd Geologiczny, t. 51, nr 6, 2003, s. 488–491.
5. Macioszczyk A., Dobrzyński D., *Hydrogeochemia: strefy aktywnej wymiany wód podziemnych*, PWN, Warszawa 2002, s. 27–274.
6. Rajchel L., *Źródła wód siarczkowych w Karpatach polskich*, Geologia, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie. t. 26, nr 3, Wydawnictwo AGH, Kraków 2000, s. 309–373.
7. Rajchel L., Rajchel J., *Karpackie źródła wód mineralnych i specyficznych – pomnikami przyrody nieożywionej*, Przegląd Geologiczny, t. 47, nr 10, 1999, s. 911–919.
8. Trzyna K., Piech A., *Wody siarczkowe lokalnego uzdrowiska Nieborów – przeszłość, stan obecny, potencjalna przyszłość*, [w:] J. Krupa (red.), *Zrównoważona turystyka szansą ochrony środowiska naturalnego, dziedzictwa kulturowego i rozwoju gospodarczego gmin Pogórza Dynowskiego,* Wydawnictwo ZGTPD, Dynów 2014, s. 139–150.
9. Witczak S. i in., *Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania*, Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa 2013, s. 625–930.

Akty prawne i normy

10. Ustawa z dnia 9 czerwca 2011 r. Prawo geologiczne i górnicze (Dz.U. z 2011 r. Nr 163, poz. 981).
11. 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. z 2006 r. Nr 80, poz. 565).
12. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródlanych i wód stołowych (Dz.U. z 2011 r. Nr 85, poz. 466).
13. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2015 r. poz. 1989).
14. PN-C-04609:1972 Woda i ścieki – Wstępna jakościowa ocena korozyjnego działania zimnych wód naturalnych na przewody z żeliwa, stali zwykłej lub ocynkowanej.

Literatura uzupełniająca

15. Metodyka firmy Hach 1206528 SulfaVer® 4 Sulfate Reagent Powder Pillows.
16. Metodyka firmy Hach 2244300 Silica Reagent Set.
17. Metodyka firmy Hach LCK307 Boron cuvette test 0.05-2.5 mg/L B.