

Warszawa, 25.03.2020 r.

Dr hab. Marzena Szostakiewicz-Hołownia
Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej
Wydział Geologii
Uniwersytet Warszawski
Ul. Żwirki i Wigury 93
02-089 Warszawa

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Iwony Lipiec

***pt. „Analiza zmienności składu chemicznego wód siarczkowych
rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju w układzie czasowo-przestrzennym”***

1. CHARAKTERYSTYKA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ ORAZ UWAGI OGÓLNE

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Iwony Lipiec jest obszernym opracowaniem obejmującym 217 stron tekstu, który został podzielony na 11 rozdziałów. Tytuł rozprawy w pełni odpowiada jej treści. Tezy zawarte w pracy są bogato ilustrowane 166 rysunkami, 31 tabelami. Całość dopełnia 5 załączników znajdujących się na dołączonej do pracy płycie CD. Rysunki, tabele i załączniki mają charakter autorski i dobrze ilustrują omawiane zagadnienia. Są prawidłowo cytowane i umieszczone w odpowiednich miejscach w tekście. Wykaz cytowanych pozycji literatury oraz aktów prawnych i norm (w sumie 371) świadczy o dobrej znajomości przez Autorkę literatury tematu. Praca jest napisana dobrze i pomimo jej dużej objętości czyta się ją z dużym zainteresowaniem. Warto również podkreślić staranne przygotowanie rozprawy pod względem redakcyjnym i edytorskim.

We WSTĘPIE Autorka precyzyjnie określiła cel prowadzonych badań, którym jest analiza zmienności chemizmu wód siarczkowych Buska-Zdroju, Solca-Zdroju i Lasu Winiarskiego. Analiza czasoprzestrzenna została wykonana dla 15 ujęć i 5 źródeł. Autorka zebrała bardzo bogaty materiał badawczy (601 analiz archiwalnych), który jednak nie był jednolity czasowo. Zdając sobie w pełni z tego sprawę Autorka wykonała szereg własnych badań (83 analizy) w latach 2012-2018.

W ROZDZIALE 1 zostały określone granice terenu badań. Rozdział ten zawiera również charakterystykę objętego badaniami obszaru pod względem morfologicznym, hydrograficznym i klimatycznym.

ROZDZIAŁ 2 zawiera opis budowy geologicznej, z podziałem na stratygrafię i litologię oraz tektonikę. Opis został zilustrowany trzema, czytelnymi przekrojami geologicznymi. Treść zawarta na przekrojach została wzbogacona o elementy hydrogeologiczne (źródła i studnie wiercone). Zabieg ten, wraz ze szczegółowym opisem tektoniki obszaru, już w początkowych rozdziałach pracy sygnalizuje czytelnikowi problemy z jakimi zmierzyła się Autorka analizując przestrzenną zmienność chemizmu wód siarczkowych rejonu Buska-Zdroju, Solca-Zdroju i Lasu Winiarskiego.

W ROZDZIALE 3 Doktorantka scharakteryzowała piętra wodonośne obejmujące zarówno wody zwykłe, słabozmineralizowane, zmineralizowane, mineralne i solanki. Krótko opisała właściwości balneoterapeutyczne i lecznicze wód ujmowanych na potrzeby uzdrowisk Busko-Zdrój i Solec-Zdrój. Przedstawiła zatwierdzone zasoby dyspozycyjne i eksploatacyjne leczniczych wód siarczkowych. Zgodnie z tabelą 3.2. w przypadku złoża Busko II zasoby dyspozycyjne są mniejsze niż eksploatacyjne i pewien niedosyt budzi brak komentarza w tekście na ten temat. Rozdział 3 zawiera również kompendium wiedzy na temat dotychczasowych wyników badań nad wyjaśnieniem genezy wód siarczkowych.

ROZDZIAŁ 4 jest niezwykle cenny z punktu widzenia całości pracy, gdyż zebrany przez Autorkę materiał badawczy był niejednorodny. Próbkę były pobierane przez różne osoby, a następnie analizowane w różnych laboratoriach i z wykorzystaniem różnych metodyk. Zestawienia wykonane przez Autorkę mogą stanowić wzór dla innych badaczy borykających się z problemem tak niejednorodnych zbiorów danych.

W ROZDZIALE 5 Autorka scharakteryzowała szczegółowo skład petrograficzny skał wodonośnych z dwóch otworów ujmujących wody siarczkowe tj. Busko Zdrój C-1 – dwie różne litologicznie próbki oraz otwór Las Winiarski LW-1 – jedna próbka. Wyniki badań wykonanych na potrzeby recenzowanej dysertacji zostały następnie uzupełnione o dane z opracowań archiwalnych. Wykonanie ww. oznaczeń jest niezwykle cenne w kontekście zaprezentowanych w dalszej części pracy modeli hydrogeochemicznych i świadczy o dogłębnym przeanalizowaniu i zaplanowaniu przez Autorkę kolejnych etapów badawczych umożliwiających realizację zamierzonego celu.

ROZDZIAŁ 6 zawiera ogólną charakterystykę hydrochemiczną wód siarczkowych z rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju wraz ze szczegółową oceną wiarygodności dostępnych danych pod kątem ich wykorzystania do dalszej interpretacji. Charakterystyka ta została wykonana w podziale na poszczególne poziomy wodonośne tj. mioceni, górnokredowy i górnójurajski. Zebrany zbiór wyników oznaczeń chemizmu wód Autorka poddała analizie statystycznej w programie PS Imago Pro/IBM Statistics. Analizy statystycznie przeprowadziła, i słusznie, tylko dla odpowiednich pod względem liczebności zbiorów danych. Pełne wyniki analizy zostały zestawione na załączonej do pracy płycie CD (załącznik 2). Natomiast w pracy Autorka zamieściła statystyki opisowe oraz diagramy skrzynkowe dla: odczynu, mineralizacji oraz wybranych jonów głównych i składników swoistych.

Kryteria wyboru jonów głównych i składników swoistych są precyzyjnie w pracy określone, natomiast zdaniem recenzenta brakuje informacji, o kryterium jakim kierowała się Autorka przy wyborze właściwości fizykochemicznych. Pewien niedosyt budzi brak wśród wybranych wskaźników temperatury wód podziemnych.

Interpretując wyniki analiz statystycznych Autorka odnosiła się do 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 (Dz.U. 2018, poz. 605) oraz Ustawy Prawo Geologiczne i Górnicze dokumentując potencjalnie leczniczy i leczniczy charakter badanych wód. Ponadto wyznaczone przez nią wartości tła dla odczynu odnosiła do zakresów tła naturalnego wyznaczonych przez Witczaka i in. (2013). Warto wspomnieć w tekście, że podany zakres tła naturalnego dotyczy pH stwierdzonego w wodach podziemnych wykorzystywanych przede wszystkim do celów pitnych.

Analizując wykresy skrzynkowe Autorka zwróciła uwagę na pojedyncze dane wyraźnie odbiegające od całej populacji. Szczególnie jest to widoczne w przypadku odczynu. Na przykład w otworze Solec 2 Karol odczyn zmienia się w niezwykle szerokim zakresie 5,5 - 8,1. Autorka słusznie uzasadnia obecność tak ekstremalnych wyników zmianą metodyki oznaczeń czy też osoby wykonującej pomiar. Zdaniem recenzenta, warto w tekście wyraźniej zaznaczyć, szczególnie w przypadku odczynu, że tak szeroki zakres wartości nie opisuje naturalnej zmienności odczynu wód.

Konsekwencją spostrzeżeń poczynionych przez Autorkę w czasie interpretacji wykresów skrzynkowych była analiza wykresów sekwencyjnych prezentujących zmiany w czasie odczynu, mineralizacji oraz zawartości wybranych jonów głównych i składników specyficznych na tle zmian laboratorium wykonującego analizy. Autorka wykonała tytaniczną pracę zestawiając w ten sposób wyniki wszystkich 684 analiz. Praca ta była niezbędna, aby uzyskać zbiór danych pozwalających na wiarygodną ocenę czasowej zmienności chemizmu badanych wód. Tak krytyczne podejście do dostępnych zbiorów danych, świadczy o dbałości Doktorantki o pozyskanie w pełni wiarygodnych wyników.

Dbłość Doktorantki o wiarygodne wyniki potwierdza również wybór danych do obliczeń wskaźników hydrochemicznych. Autorka wybrała wyniki analiz próbek (w wyjątku dwóch aktualnie nieczynnych ujęć) pobieranych w ramach jednej serii terenowej, z zastosowaniem takiego samego sprzętu, przez tą samą osobę, a analizy były wykonywane w tym samym laboratorium i tą samą metodyką.

Analizę wskaźników hydrochemicznych Doktorantka wykorzystwała do wstępnego wskazania procesów i zjawisk kształtujących chemizm wód w badanym obszarze. Wyniki interpretacji wskaźników odniosła do prezentowanych w literaturze interpretacji wyników badań izotopowych wód podziemnych rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju. Pewien niedosyt budzi brak w tekście jednoznacznego stwierdzenia, czy wyniki badań hydrochemicznych i izotopowych są ze sobą spójne.

Interpretując wartości wskaźnika $rNa^+/(rNa^+/rCl^-)$ w wodach poziomu górnokredowego z ujęcia Busko C-1 i źródła Owczary, Autorka stwierdza, że źródłem jonów Na^+ mogą być procesy wymiany jonowej pomiędzy roztworem, a skaleniami sodowymi. Zdaniem recenzenta, jony sodowe mogą być przede wszystkim uwalniane do roztworu w wyniku wietrzenia plagioklazów oraz procesów wymiany jonowej między roztworem, a minerałami ilastymi.

W ROZDZIALE 7 Autorka przeanalizowała czasową zmienność chemizmu wód siarczkowych Buska-Zdroju i Solca-Zdroju wykorzystując metodę kart kontrolnych pojedynczych pomiarów oraz analizę trendów z wykorzystaniem programu GWSDAT. Spostrzeżenia poczynione przy opracowywaniu kart kontrolnych wykorzystwała następnie w analizie trendów. Zdaniem recenzenta, podanie na kartach kontrolnych informacji o zmianie laboratorium, ułatwiłoby czytelnikowi powiązanie sygnałów nie mieszczących się w przedziale $\bar{X} \pm 3\sigma$ ze zmianą metodyki badań.

Po interpretacji kart kontrolnych i wyników analizy trendów Autorka stwierdza, że chemizm badanych wód generalnie nie wykazuje istotnych statystycznie zmian w czasie, poza kilkoma wyjątkami, jak np. zmiany odczynu czy też stwierdzony w otworze Busko C-1 malejący trend zawartości związków siarki (II). Trend ten, jak słusznie zauważa Doktorantka, może w dłuższej perspektywie czasowej prowadzić do utraty leczniczych właściwości ujmowanych wód podziemnych. Recenzent w pełni zgadza się z sugestią Doktorantki o konieczności prowadzenia dalszych badań w celu zaleźnienia przyczyn tych zmian oraz z wykorzystaniem w tych dociekaniach narzędzia jakim jest modelowanie hydrogeochemiczne.

ROZDZIAŁ 8 zawiera przestrzenną analizę zmian składu chemicznego wód siarczkowych rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju. Doktorantka rozpoczęła pracę nad tym zagadnieniem od określenia głównych czynników kształtujących chemizm badanych wód podziemnych korzystając z narzędzi statystycznych (analiza głównych składowych PCA). Dane wejściowe do analizy stanowiły stężenia 9 wybranych składników wód (tj. siarki (II), jonów sodu, jonów wapnia, jonów magnezu, jony chlorkowe, jony bromkowe, jony jodkowe, jony siarczanowe, jony wodorowęglanowe) oznaczone w latach 2009-2018. Interpretacja wyników analiz statystycznych pozwoliła na stwierdzenie Doktorantce, że dominujący wpływ na skład chemiczny wód podziemnych mają tylko dwa czynniki. Z tym, że metody statystyczne, niezwykle pomocne w badaniach hydrogeologicznych, umożliwiają jedynie określenie ilości istotnych statystycznie czynników, natomiast identyfikacja każdego z nich zależy już od wiedzy i doświadczenia badacza. Autorka po przeanalizowaniu rozkładu badanych próbek w zależności od głównych składowych jednoznacznie wskazała, iż wyróżnione w analizie czynnikowej dwa główne czynniki są ściśle związane z litologią i stratygrafią wodonośca.

W drugiej części rozdziału Autorka, do przestrzennej analizy zmian chemizmu badanych wód na mapach hydrochemicznych, wykorzystwała metody graficzne (Udłufta i Pipera). Wykonane mapy dla każdego z poziomów wodonośnych udokumentowały odmienność chemizmu wód podziemnych warunkowaną wiekiem i litologią wodonośca. Wybór diagramów Udłufta jest w pełni uzasadniony ze względu na możliwość uwzględnienia na nich gazów i składników swoistych, lecz mankamentem takiego sposobu pokazania chemizmu jest niezbyt czytelna prezentacja różnic w zawartościach makroskładników. Wydaje się, że na uzyskanie czytelniejszego obrazu pozwoliłoby zastosowanie metody Stiffa, poszerzonej o wyrażenie gazów, składników swoistych i mineralizacji wykresami np. słupkowymi. Taki sposób prezentacji danych hydrochemicznych być może umożliwiłby pokazanie ich na tle litologii, co ułatwiłoby czytelnikowi analizę map.

ROZDZIAŁ 9 zawiera wyniki modelowania hydrogeochemicznego badanych wód. Autorka wykonała modele specjacyjne, których wyniki umożliwiły prześledzenie czasoprzestrzennej zmienności form występowania pierwiastków. Do szczegółowych interpretacji wybrała pierwiastki stwierdzone w dominujących makroskładnikach badanych wód oraz wybrane składniki specyficzne. Wykorzystanie modeli hydrogeochemicznych do oceny stabilności chemizmu wód leczniczych jest niezwykle cenne, ponieważ umożliwiają one znacznie wcześniejsze niż wyniki klasycznych analiz chemicznych wykrycie potencjalnie niekorzystnych z balneologicznego punktu widzenia zmian. Wyniki analiz specjacyjnych wykonanych przez Doktorantkę wskazują na małą zmienność w czasie procentowych udziałów poszczególnych form występowania pierwiastków. Autorka nie zaobserwowała również „istotnych trendów zmian”. Udokumentowała, iż niezależnie od ujmowanego poziomu wodonośnego rozkład specjacji w badanych wodach jest przeważnie podobny. Największe różnice stwierdziła w przypadku form S (VI). Kolejnym etapem prac była interpretacja wartości wskaźników nasycenia badanych wód względem wybranych form mineralnych. Wskaźniki nasycenia zostały obliczone przy wykorzystaniu programu PHREEQC z bazą danych termodynamicznych wateq4f.dat. Wartości SI posłużyły następnie do oceny stanu badanych roztworów względem wybranych faz stałych oraz stanowiły wskazówkę do określenia procesów i zjawisk kształtujących chemizm badanych wód.

Należy podkreślić, iż wykorzystanie modeli hydrogeochemicznych w badaniach nad formowaniem składu chemicznego wód siarczkowych rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju jest ogromnym walorem tej pracy, stąd też po lekturze tego rozdziału nasuwa się kilka ciekawych kwestii do dalszej dyskusji:

- Autorka, i słusznie, zwraca uwagę na trudności z wiarygodnym oznaczeniem potencjału red-ox w wodach podziemnych. W badaniach monitoringowych często pomiar tej właściwości fizykochemicznej wód jest pomijany. Czy takim wypadku Autorka podjęła próbę oszacowania wartości Eh na podstawie zawartości w badanych wodach tego samego pierwiastka, ale na różnych stopniach utlenienia np. S(II) i S (VI)?

- Czy bazując na wartościach wskaźników nasycenia względem minerałów z grupy skaleni oraz minerałów ilastych można stwierdzić, iż jednym z procesów formujących skład chemiczny badanych wód było inkongruentne rozpuszczanie skalenia wapniowego?

- Autorka skupiła się na interpretacji wartości wskaźników nasycenia względem wybranych faz stałych. Ciekawym zagadnieniem byłoby również prześledzenie czasoprzestrzennej zmienności ciśnień parcyjnych dwutlenku węgla i siarkowodoru.

W ostatnim rozdziale (nie numerowanym) Autorka zawarła podsumowanie wyników swoich badań oraz w sposób jasny i czytelny przedstawiła wynikające z nich wnioski.

2. UWAGI SZCZEGÓŁOWE

- Na mapie i w objaśnieniach (rys. 2.1.) są inne szrafury nasunięcia Karpat i zasięgu występowania utworów dolnej kredy.
- Na rysunkach 2.3.; 2.4.; 2.5. symbol zwierciadła ustalonego jest zamieniony z symbolem zwierciadła nawierconego.
- Opisując formy denudacyjne (str. 22) występujące po sarmacie proponuję zastosować termin „*kuesty gipsowe*”.
- Proponuję zamiast „*procesy ługowania wód infiltracyjnych*” (str. 36) napisać precyzyjniej „*procesy ługowania przez wody infiltracyjne*”. Wydaje się również, że sformułowanie „*Źródłem H_2S w omawianych wodach siarczkowych są gipsy*” jest zbyt dużym skrótem myślowym i jest zbędne w tekście, szczególnie, że we wcześniejszej części rozdziału Autorka precyzyjnie opisuje redukcję siarczanów do siarkowodoru.
- Zgodnie z informacjami zawartymi w tabeli 5.1. w składzie petrograficznym piaskowców nie stwierdzono występowania adularu, albitu, anortytu. Jednocześnie na stronie 45 Autorka stwierdza, że szkielet ziarnowy piaskowca składa się między innymi ze skaleni. Proponuję dodać do tabeli minerały z grupy skaleni obecne w piaskowcach.
- Autorka powołując się na tabelę 6.1 twierdzi, że wody ujęcia Dar Natury charakteryzują się „*podwyższonym stężeniem wodorowęglanów*”, podczas gdy w wymienionej tabeli zestawiono formuły Kurlowa zawierające informację o udziale % wodorowęglanów (str. 51).
- Przygotowując publikację do druku z objaśnień do tabel 6.1., 6.2., 6.5. warto usunąć gazy, ponieważ w żadnym ze wzorów nie podano zawartości gazów.
- Autorka wykonując rysunki 8.7., 8.8. stanęła przed bardzo trudnym zadaniem doboru symboli przy tak dużej liczbie ujęć czy też typów litologicznych. W większości przypadków osiągnęła sukces, z wyjątkiem symboli dla ujęć B16a i B4b na pierwszym rysunku oraz na drugim rysunku margli piaszczystych i margli z wkładkami wapieni. Są praktycznie nie do rozróżnienia.
- Brak w dolnej części wykresów Pipera (rys. 8.13.) strzałek określających kierunek wzrostu % udziału poszczególnych składników utrudnia czytelnikowi szybkie odczytanie typu wód.
- Proponuję na rysunku 6.26. umieścić prostą reprezentującą stosunek rNa^+/rCl^- w wodzie oceanicznej. Przyjęcie różnych skal na osi rzędnych i odciętych w pierwszej chwili sugeruje, że wszystkie punkty znajdują się na jednej prostej o kącie nachylenia charakterystycznym dla wody oceanicznej.
- Zdaniem recenzenta, rysunki 9.1.-9.23. byłyby zdecydowanie bardziej czytelne, jeżeli zostały by one wykonane w postaci diagramów słupkowych pokazujących % udział poszczególnych specjacji.

- Podawanie stężenia w % moli, wydaje się niezbyt fortunne (str. 173 i 191). Przygotowując pracę do druku, może lepiej użyć sformułowania % udział. Na tych samych stronach proponuję wprowadzenie uściślenia, że specjacja H_2S występuje nie w formie gazowej, a rozpuszczonej w roztworze tj. $H_{2S(aq)}$. Analogicznie, jak to Doktorantka zrobiła w przypadku $CO_{2(aq)}$.
- W przypadku specjacji $CaSO_4$ i $MgSO_4$ nie powinno się używać sformułowania jony, ponieważ są to cząsteczki elektrycznie obojętne (str. 196, 216).
- Proponuję uzupełnić w tekście lub w podpisie pod rysunkami 9.27.-9.35. informacje czy przedstawione % udziały specjacji są wartościami uśrednionymi, czy też reprezentują jeden wybrany sezon badawczy.
- Autorka, stwierdza, że w modelach hydrogeochemicznych „*Uwzględniono wszystkie możliwe fazy mineralne odpowiadające za pochodzenie głównych składników tych wód*” (str. 207). Stwierdzenie to zdaniem recenzenta jest zbyt radykalne, biorąc pod uwagę, że w modelach zostały uwzględnione wyłącznie fazy zawarte w zastosowanej bazie danych termodynamicznych.
- Zamiast „*wykształceniem litologicznym i mineralogicznym*” powinno być „*wykształceniem litologicznym i mineralnym*” (str. 207, 2016). Ponadto (str. 207) stwierdzenie „*Na podstawie analizy wartości wskaźników nasycenia (SI) omawianych wód siarczkowych stwierdzono, że jest on kształtowany głównie przez fazy minerałów węglanowych (kalcyt i dolomit) oraz grupę skałeni (głównie albit i adular)*” wydaje się być zbyt dużym skrótem myślowym.
- Zamiast „*względem specjacji dla związków siarki (VI)*” powinno być „*względem specjacji siarki (VI)*” (str. 216).
- Rozdział PODSUMOWANIE I WNIOSKI jest niezwykle obszerny i przygotowując pracę do druku warto zastanowić się na jego skróceniu np. usuwając opisy zastosowanych narzędzi badawczych.

Powyższe uwagi szczegółowe w znakomitej większości mają charakter redakcyjny i nie umniejszają wartości pracy.

3. PODSUMOWANIE

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w istotny sposób poszerza dotychczasową wiedzę o hydrogeochemii wód siarczkowych południowej części Niecki Nidziańskiej. Jej niewątpliwym walorem, oprócz zastosowania zaawansowanych narzędzi statystycznych, jest wykorzystanie metod hydrogeochemicznych (zwłaszcza modeli hydrogeochemicznych) do określenia procesów i zjawisk zachodzących w badanych wodach. Doktorantka wykazała się dużą biegłością w posługiwaniu warsztatem naukowo-badawczym łącząc umiejętności niezbędne zarówno w badaniach hydrogeologicznych jak i petrograficznych. Na szczególne podkreślenie zasługuje udostępnienie w formie niezwykle obszernych załączników „danych źródłowych” np. raportów z programów do analizy statystycznej czy pełnych wyników modelowania hydrogeochemicznego. Całokształt pracy dokumentuje wysiłek Autorki

w dążeniu do uzyskania wiarygodnych wyników swoich badań, co potwierdza, iż mgr inż. Iwona Lipiec jest osobą predystynowaną do pracy naukowo-badawczej.

4. WNIOSEK KOŃCOWY

Rozprawa doktorska mgr inż. Iwony Lipiec pt. *„Analiza zmienności składu chemicznego wód siarczkowych rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju w układzie czasowo-przestrzennym”* zawiera cenne z naukowego i praktycznego punktu widzenia dane oraz poszerza aktualny zasób wiedzy o chemizmie wód siarczkowych rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju. Uważam, że rozprawa doktorska oraz dotychczasowy dorobek naukowy Doktorantki spełniają wymagania stawiane w przepisach określonych Ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. z 2017 r. poz. 1789 ze zm.). W związku z powyższym wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Iwony Lipiec do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

M. Srodaiewicz-Motornia