

Politechnika Wrocławska
Katedra Górnictwa i Geodezji

RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Iwony Lipiec pt.
**„Analiza zmienności składu chemicznego wód siarczkowych
rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju
w układzie czasowo-przestrzennym”**

Recenzja niniejsza powstała na podstawie pisma Dyrektora Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie dr. inż. Mateusza Damrata z dn. 24.01.2020 r. (pismo nr RN 11/01/20).

We współczesnej hydrogeologii z kilku jej priorytetowych kierunków rozwoju wymienić można hydrogeochemię. Ta wyodrębniająca się nauka korzysta z coraz nowszych osiągnięć innych nauk, w tym nauk technicznych i chemicznych. Po wykonaniu pomiarów oraz badań wód i skał coraz precyzyjniejszymi metodami, przy opracowywaniu ich wyników coraz częściej wykorzystuje się metody modelowania hydrogeochemicznego, metody statystyki matematycznej, i inne.

Z drugiej strony wody siarczkowe Buska-Zdroju, Solca-Zdroju i ich okolic, występujące w południowej części niecki miechowskiej, w obrębie tak odsłoniętych utworów mezozoicznych, jak i przykrytych miocenijskimi osadami zapadliska przedkarpacciego, są przedmiotem ciągłych dyskusji; do tej pory jednoznacznie nie jest określona geneza tych wód, położenie obszarów ewentualnego ich zasilania, a także rola uskoku w kształtowaniu warunków hydrogeologicznych.

Oba te zagadnienia połączone zostały przez Doktorantkę w recenzowanej rozprawie, i to połączone z pełnym powodzeniem.

I. Ogólna charakterystyka pracy

Recenzowana praca liczy sobie 245 stron, na które składa się główna część pracy zawierająca nienumerowany *Wstęp*, dziewięć rozdziałów merytorycznych oraz *Podsumowanie i wnioski*, a także *Spis literatury* (w tym stron internetowych i norm; w sumie 236 stron); dodatkowo dołączono do pracy spisy 155. rysunków, 31. tabel i 9. fotografii (8 stron) oraz pięć załączników zamieszczonych na płycie CD (jedna mapa, a także cztery załączniki tekstowe z wynikami różnych obliczeń o łącznej liczbie 1278 stron!).

Po *Wstępie*, w którym przedstawione zostały m.in. cel i zakres pracy, trzy kolejne rozdziały mają charakter wprowadzający. W rozdziale 1. krótko zaprezentowano charakterystykę obszaru badań, w rozdziale 2. przedstawiono jego budowę geologiczną, w rozdziale 3. zaś scharakteryzowano warunki hydrogeologiczne obszaru badań.

Sześć następnych rozdziałów stanowi podstawową merytorycznie część pracy. Po przedstawieniu wyników chemicznych analiz wód archiwalnych i własnych (rozdział 4), a także wyników analiz składu mineralnego skał wodonośnych (rozdział 5), zaprezentowano w rozdziale 6 charakterystykę hydrogeochemiczną tytułowych wód siarczkowych. W kolejnych rozdziałach przedstawiono analizę zmienności składu chemicznego wód w układzie czasowym (rozdział 7) oraz w układzie przestrzennym (rozdział 8), w rozdziale 9. zaś zaprezentowano wyniki analizy specjacyjnej wód siarczkowych. W ostatnim nienumerowanym rozdziale zatytułowanym *Podsumowanie i wnioski* zestawiono najważniejsze efekty rozprawy, przy czym nie sformułowano tu wniosków w tradycyjnej formie.

Spis literatury obejmuje aż 355 prac publikowanych i niepublikowanych, w tym prac najnowszych.

Temat pracy w pełni odpowiada jej treści.

Z dotychczas opiniowanych przez recenzenta prac doktorskich ta jest najobszerniejsza, a także najtrudniejsza do recenzji – jednak nie ze względu na objętość, a jej perfekcyjne wykonanie – recenzent nie może niestety wykazać się tu spektakularnymi uwagami ujawniając jakieś oczywiste niedociągnięcia.

II. Cel pracy i zastosowane metody badań

Celem pracy była „analiza zmienności składu chemicznego wód mineralnych, siarczkowych rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju w układzie czasowo-przestrzennym”. Badane wody ujęte są piętnastoma odwiertami oraz wypływają z pięciu źródeł w obrębie trzech poziomów wodonośnych – mioceńskiego, górnokredowego i górnourajskiego.

Do osiągnięcia tego celu Doktorantka dochodziła kilkoma krokami. Na początku:

- a) zebrała archiwalne wyniki 601 wcześniejszych analiz (z lat 1871-2017), a także
- b) uzyskała własne wyniki badań (83 pełne analizy fizyczno-chemiczne z lat 2012-2018), obejmujące w sumie 1992 wskaźniki,
- c) wykonała analizę składu mineralnego skał wodonośnych na próbkach z dwóch otworów.

Dysponując już licznymi wynikami Doktorantka przeprowadziła:

- d) weryfikację i kontrolę jakości wyników analiz chemicznych na podstawie bilansu jonowego,
- e) analizę hydrogeochemicznej charakterystyki tytułowych wód (ogólna charakterystyka, statystyczna analiza danych, analiza wykresów sekwencyjnych, analiza wskaźników hydrochemicznych),

a dla danych z lat 2012-2018:

- f) analizę zmian w czasie składników głównych i swoistych wód (analiza kart kontrolnych, analiza trendów zmian),
- g) analizę zmian w przestrzeni (wielowymiarowa analiza danych, analiza głównych składników PCA, metody graficzne, w tym niewidoczne w treści samej pracy, a zamieszczone w Zał. 3 wykresy Durowa, Stiffa i radialne),
- h) modelowanie geochemiczne równowag w układzie roztwór wodny – faza mineralna (stan nasycenia wód względem poszczególnych minerałów – wskaźnik nasycenia SI),
- i) analizę specjacji obejmującej jony główne oraz składniki swoiste (formy migracji, zmiany w czasie specjacji),

Na tle tak uzyskanych rezultatów i po ich wnikliwej dyskusji Doktorantka przeprowadziła wnioskowanie.

Należy podkreślić, że do powyższych rezultatów doszła Ona sprawnie wykorzystując do rozwiązywania poszczególnych problemów specjalistyczne oprogramowanie:

- PS Imago Pro/IBM SPSS Statistics – podstawowe statystyki opisowe parametrów, analiza kart kontrolnych, analiza rozkładów danych, analiza głównych składowych PCA,
- GWSTAD v. 2.1 – analiza trendów zmian,
- PHREEQC v. 3 – modelowanie geochemiczne (analiza specjacyjna, wskaźnik nasycenia SI),
- AquaChem – graficzna ocena zmienności przestrzennej wód.

III. Zalety pracy

Recenzowana praca po raz pierwszy tak szczegółowo przedstawia studium hydrogeochemiczne wód siarczkowych rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju.

Doktorantka:

- a) wykazała poprawność wykonania, a stąd wiarygodność prawie wszystkich analiz fizyczno-chemicznych wód: archiwalnych (wykonywanych w sumie w aż 10. laboratoriach przez prawie półtora wieku), a również badań własnych (wykonanych w trzech laboratoriach);
- b) określiła skład mineralny trzech podstawowych skał ośrodka wodonośnego – drobnoziarnistego piaskowca kwarcowo-glaukonitowego, wapienia dolomitycznego i zlepieńca wapienno-marglistego; znajomość składu mineralnego jest podstawą do interpretacji wyników modelowania geochemicznego;
- c) stwierdziła na podstawie analizy histogramów oraz analizy normalności, że większość wskaźników charakteryzuje się rozkładem normalnym w wodach poziomów mioceńskiego i górnourajskiego, a odbiega od tego rozkładu w wodach poziomu górnokredowego;
- d) wykazała na podstawie analizy statystycznej składu chemicznego wód oraz interpretacji wykresów sekwencyjnych, że istnieją znaczące braki w danych, co było przyczyną ograniczenia się w dalszych analizach do uwzględniania danych tylko z ostatnich 10. lat; w tym okresie prawie wszystkie parametry posiadają już rozkład normalny;
- e) scharakteryzowała wody siarczkowe wykorzystując jeden wagowy i sześć równoważnikowych wskaźników hydrochemicznych wykazując m.in.:
 - występowanie wód poziomu mioceńskiego w strefie aktywnego zasilania, z pobliskich obszarów infiltracji,
 - zróżnicowany udział roztworów pochodzących z rozpuszczania halitu oraz z odparowanej wody morskiej w wodach poziomu górnokredowego,
 - zgodność wód poziomu górnourajskiego z wodą oceaniczną oraz, że są to tzw. solanki pierwotne i występują one w strefie utrudnionej wymiany,
 - zróżnicowanie wartości wskaźników w wodach tych samych poziomów może wynikać ze zróżnicowanego kontaktu tych wód z wodami strefy aktywnej wymiany;
- f) wykazała generalnie stabilność składu chemicznego badanych wód oprócz kilku parametrów wód poziomu górnokredowego;
- g) za pomocą analizy czynnikowej wskaźników chemicznych wykazała, że istnieją cztery grupy wód odpowiadające różnym stratygraficznie warstwom wodonośnym, a w ich obrębie dodatkowo wydzieliła grupy wód związane z litologią warstw;
- h) zobrazowała przestrzenne różnice w składzie chemicznym wód z wykorzystaniem wykresów Udlufta i diagramów Piper'a;

- i) dzięki przeprowadzonemu modelowaniu geochemicznemu określiła stany równowagi pomiędzy roztworem wodnym a pewnymi substancjami mineralnymi. Wykazała Ona niedosycenie większości wód względem gipsu, sporadyczne istnienie równowagi roztworu względem minerałów siarczanowych (głównie gipsu) i ilastych (illitu), a także jego przesycenie względem minerałów węglanowych (kalcytu i dolomitu) oraz grupy skałeni (albitu i adularu);
- j) w kolejnym etapie modelowania geochemicznego określiła specjacje jonów głównych i składników swoistych stwierdzając dodatkowo, że stężenia wszystkich tych specjacji są stałe w czasie;

Praca ma znaczenie zarówno naukowe, jak i praktyczne – w istotny sposób uzupełnia ciągle dyskutowaną wiedzę dotyczącą genezy i występowania wód siarczkowych niecki miechowskiej, a dodatkowo poszerza wiedzę o występowaniu wielu specjacji, ważnych dla określania właściwości leczniczych wód. Wszystko to możliwe było dzięki umiejętnej interpretacji danych hydrochemicznych, mineralogicznych i hydrogeologicznych, a także umiejętnemu wykorzystaniu metod statystyki matematycznej i modelowania hydrogeochemicznego posługując się nowoczesnym oprogramowaniem.

Podział pracy na rozdziały jest przejrzysty, praca napisana jest bardzo ładnym stylem i łatwo się ją czyta. Uwagę zwraca wykonana niezwykle dokładnie adiustacja językowa oraz staranna szata graficzna.

W efekcie powyższych prac i interdyscyplinarnego podejścia do postawionego celu powstała dysertacja przedstawiająca spójny obraz hydrogeochemii wód siarczkowych południowej części niecki miechowskiej. Jest to niekwestionowane osiągnięcie pracy.

Nie oznacza to jednak, że nie mam do pracy uwag, które są jednak nie tyle uwagami krytycznymi, co bardziej uwagami do uwzględnienia przy przygotowywaniu pracy do druku.

IV. Uwagi do pracy

- a) Ponieważ praca jest niezwykle rzetelnie wykonana, znalazłem w niej tylko jeden problem **natury merytorycznej**, który zwrócił moją uwagę, a związany jest on z długością ciągów danych wziętych do szczegółowych analiz.

W rozdziale 6.3 przedstawiono tzw. wykresy sekwencyjne sporządzone dla wszystkich zebranych danych archiwalnych z lat 1871-2017 oraz danych własnych z lat 2012-2019 z poszczególnych ujęć i źródeł. Zaobserwowane wahania stężeń analizowanych parametrów oraz nieliczne wyniki odstające uznano za skutek zmian laboratoriów, różnej metodyki wykonywanych w nich badań, zmian próbkobiorców i zmian czasu poboru próbek. Szkoda, że nie skomentowano zatem widocznych nietypowych zachowań parametrów np. Szybu Soleckiego w 1979 r. (Rys. 6.16), ujęcia Solec 2 Karol (Rys. 6.17; trendy zmian) czy źródła Owczary w 2014 r. (Rys. 6.20). A więc idąc dalej arbitralnie stwierdzono, że „do dalszej analizy zdecydowano się zatem ograniczyć okres obserwacji do ostatnich 10 lat” (s. 87¹⁶); założenie takie jest poprawne i można tak postąpić. Jednak zdaniem recenzenta nie uwzględniono tu czynnika chyba najważniejszego - „historii” warunków eksploatacji poszczególnych ujęć (okresowe zmiany wydajności, położenie zwierciadła wody, ciśnienie na głowicy, awarie, inne prace przy ujęciu, itp.). Wydzielenie takich okresów znacząco może wpłynąć na określenie długości ciągów danych, które mogą być wzięte do szczegółowych analiz – mogą je wydłużyć, ale też i skrócić.

b) Uwagi natury ogólnej

- 1) W rozdziale 3.4 dokładnie przedstawiono przegląd zróżnicowanych poglądów licznych autorów na genezę wód siarczkowych Buska-Zdroju i okolic. Niniejsza praca w wielu aspektach uściśla o nich wiedzę argumentami hydrogeochemicznymi. Recenzentowi brak, np. w podsumowaniu pracy, komentarza, który z poglądów uzyskał w niej najwięcej argumentów potwierdzających, a może negujących?
- 2) obszar badań z mapy zamieszczonej na zał. 1 nie jest tożsamy z obszarami zaznaczonymi na rys. 1.1, 2.1 i in.; co oznacza zatem zapis na mapie – „granica obszaru opracowania – granica modelowania”? Konsekwencją tego jest również zapis na s. 31, że na obszarze badań znajduje się osiem złóż wód siarczkowych, a na zał. 1 jest ich tylko pięć.
- 3) w przypisie na s. 56 przedstawiono różne sposoby określania dolnych i górnych granic tła hydrogeochemicznego. Dlaczego w pracy przyjęto akurat zakres 16 i 84 percentyli? Czy można prosić o uzasadnienie?
- 4) Obszar niecki miechowskiej i jej warunki hydrogeochemiczne, które są przedmiotem pracy, objęty jest zasięgiem aż pięciu wcześniej wydanych atlasów wód i zasobów geotermalnych Niżu Polskiego (Górecki i in., 1995, 2006), Karpat Zachodnich (Górecki i in., 2011), zapadliska przedkarpackiego (Górecki i in., 2012), a także odrębnie województwa małopolskiego (Barbacki i in., 2006), w których poruszane są zbliżone problemy (np. mineralizacja wód). Warto zamieścić w niniejszej wręcz wzorcowej pracy choć krótki komentarz, jak uzyskane wyniki mają się do obrazów przedstawionych na mapach i w treści wymienionych wyżej Atlasów.

c) Uwagi natury technicznej

- 1) s. 5²⁴ – definicje wody leczniczej w Prawie geologicznym i górniczym oraz w rozporządzeniu Ministra Zdrowia nie są jednakowe (chodzi o zawartość dwutlenku węgla oraz temperaturę wody);
- 2) w pracy nie uwzględniono odwiertu Konstantynów K-1;
- 3) s. 29₂ oraz tab. 3.1, 4.1 i in. – Neogen, Kreda, Jura – tu chyba małymi literami?
- 4) s. 30 – w rozdziale 3.3. warto byłoby zacytować prace pod redakcją I. Ponikowskiej: *Encyklopedia Balneologii i Medycyny Fizykalnej* oraz *Wielka Księga Balneologii, Medycyny Fizykalnej i Uzdrowiskowej*;
- 5) s. 30₈ – recenzent bałby się powoływać w pracy naukowej na adresy internetowe ośrodków SPA (Lawendowy Zdrój, Natura) jako merytoryczne źródła wiedzy;
- 6) s. 30₁₃ – wody z ujęcia Wełnin dowożone są także do Hotelu Medical Spa Malinowy Zdrój aż w Czerniawie-Zdroju w południowo-zachodniej części kraju;
- 7) s. 31₁₀ – *wydobycie* – powinno być *wydobywanie*;
- 8) s. 32 tab. – Kazimierskie **W**ody Lecznicze...;
- 9) s. 37¹¹, 56²¹ – nie stosować skrótów *ww.*;
- 10) s. 56₁ i in. – w pracy wielokrotnie pisze się o *ujęciach i źródłach* – czy nie poprawniej byłoby *odwiertach i źródłach*? Chyba tu wszystkie ujęcia są odwiertami;
- 11) w tab. 6.2, 6.4 i 6.6 przydałoby się podać zafiltrowane przeloty odwiertów;
- 12) rozdz. 6.3 – jak wyniki Autorki mają się do wyników badań źródeł Migaszewskiego (2010)?
- 13) rys. 6.23 i 6.26 – zamieszczenie na wykresach wzdłuż ciągu punktów strzałki z opisem (np. spadek mineralizacji) uatrakcyjniło by je;

- 14) s. 97 – w ostatnim akapicie przedstawiono tu wybraną literaturę dotyczącą analizy zmienności parametrów fizyko-chemicznych wód podziemnych powołując się na autorów zagranicznych, a z krajowych na wyłącznie wywodzących się ze środowiska krakowskiego; warto byłoby uwzględnić tu choć częściowo np. liczne prace autorów ze środowiska wrocławskiego;
- 15) s. 122¹⁹ – brak ...w oparciu o interpretację...;
- 16) rozdział 9.1 – jak wyniki modelowania specjacji Autorki mają się do takich wyników Witczaka i Świąder (2010)?
- 17) spis literatury byłby klarowniejszy, gdyby zaznaczano przy odpowiednich pozycjach dokumentacyjnych, projektowych i in. zapis np. (niepublikowane);
- 18) s. 224 – Kulikowska, 1976 – powinno być *Przyczynek...*;
- 19) s. 227 – Pacholewski i in., - chyba nieprawidłowy zapis *termalnych leczniczych*;

V. Zakończenie

Pomimo nielicznych uwag, głównie nie merytorycznych, uważam, że przygotowana niezwykle rzetelnie praca mgr inż. Iwony Lipiec jest dysertacją, w której Doktorantka osiągnęła z powodzeniem założony cel. Wykazała się ona przygotowaniem do prowadzenia badań naukowych oraz opanowaniem zastosowań w hydrogeologii metod modelowania hydrogeochemicznego, a także zastosowań metod statystyki opisowej i matematycznej. Praca stanowi kolejny chlubny element w dorobku krakowskiej szkoły hydrogeochemicznej, a równocześnie ta część niecki miechowskiej, która jest prawdziwym zagłębiem siarczkowych wód leczniczych, uzyskała znaczący materiał naukowy i promocyjny.

Reasumując, otrzymane w recenzowanej rozprawie rezultaty stanowią cenny wkład w rozpoznanie warunków hydrogeochemicznych Buska-Zdroju, Solca-Zdroju i ich okolic. Praca powinna zostać jak najszybciej opublikowana stanowiąc wzorzec dla innych prac tego rodzaju.

Uważam, że recenzowana praca w pełni spełnia ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim, a określone w art. 26 ustawy 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.) i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Iwony Lipiec do dalszych etapów przewodu doktorskiego w dyscyplinie nauk o Ziemi i środowisku.

Równocześnie - zgodnie z powyższym uzasadnieniem - stawiam wniosek o wyróżnienie pracy.

