

Promotor: prof. dr hab. Andrzej Sadurski

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

„Analiza terenowych metod prospekcji hydrogeologicznej wykorzystywanych na potrzeby oceny jakości wód pierwszego poziomu wodonośnego w wybranych punktach krajowej Sieci Obserwacyjno-Badawczej Wód Podziemnych PIG-PIB”

mgr Michał Wyszomierski

Proces pozyskania próbek (opróbowania) wód podziemnych na potrzeby oznaczenia ich jakości jest nierozłącznym etapem badań monitoringowych. Opróbowanie wód podziemnych i uzyskiwane wyniki bardzo często są określane jako „zdjęcie hydrogeologiczne”. Badania terenowe są podstawą każdego monitoringu wód podziemnych, mającego na celu określenie i ocenę jakości chemizmu wód podziemnych. Nieodpowiedni pobór próbek wody, niedostosowanie metody opróbowania do określonego celu, często bywa przyczyną otrzymywania błędnych wyników i generuje błędy grube. Bez względu na stosowanie wysokiej klasy aparatury pomiarowej, dużą dokładność i precyzję oznaczeń laboratoryjnych, źle przeprowadzony etap opróbowania i źle pobrane próbki do badań, w sposób istotny mają wpływ na reprezentatywność i wiarygodność badań, uniemożliwiając ich odpowiednią interpretację. Wraz z wdrożeniem w Polsce w 2017 roku nowego wydania normy PN-ISO 5667-11:2017-10 „Jakość wody Pobieranie próbek Część 11: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych” oraz nowelizacją w 2018 roku normy PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących”, po raz pierwszy zwrócona została szczególna uwaga i nacisk na ważność etapu opróbowania, pozyskania wartościowych i miarodajnych próbek w procesie analitycznym. W wymienionych dokumentach normatywnych wskazuje się, że „wśród zdefiniowanych procesów laboratoryjnych (analizy laboratoryjnej) (...) jednym z najważniejszych aspektów jest pobieranie próbek i zebranie reprezentatywnego materiału”.

Dostępnych jest niewiele analiz porównawczych w omawianym zakresie lub publikowane materiały bardzo często są niekompletne, obejmują zbyt małą populację próbek aby móc uwzględnić w wymaganym przedziale wiarygodności parametry statystyczne. Wskazane braki uniemożliwiają ich praktyczne zastosowanie w szerszym zakresie. Autorzy dostępnych charakterystyk porównawczych zazwyczaj skupiali się na porównaniu 2 metod

między sobą. Były one ukierunkowane na metody opróbowań pasywnych oraz opróbowań typu „low flow”.

Głównym celem i przedmiotem opracowania jest analiza oraz ocena jakościowa i ilościowa metod opróbowania wód podziemnych wykorzystywanych na potrzeby oceny ich jakości podczas realizacji prac monitoringu chemicznego. Kluczowym zadaniem jest określenie wpływu stosowanej metody opróbowania wód podziemnych na zmienność uzyskiwanych wyników oraz ocenę wiarygodności i reprezentatywności badań terenowych wód podziemnych.

Przedmiotowa analiza bazuje na wynikach przeprowadzonych przez autora terenowych prac doświadczalnych, podczas których wykonane zostało jednoczesne opróbowanie punktów badawczych (studnie i piezometry krajowej Sieci Obserwacyjno-Badawczej Wód Podziemnych PIG-PIB) pięcioma różnymi metodami.

W analizie terenowych metod prospekcji hydrogeologicznej zostały uwzględnione zarówno metody klasyczne (konserwatywne) wymagające przed pobraniem próbek przeprowadzenia pompowań oczyszczających (zatapialna pompa wirnikowa oraz pompa ssąca), jak i nowoczesne metody z wykorzystaniem pomp do opróbowań w reżimie „low flow” (pompa perystaltyczna), dyskretne techniki opróbowań „no purge” oraz „past purging” (rękawowy dyskretny próbnik pasywny typu Hydrasleeve®).

Autor w omawianej rozprawie przedstawia wytyczne metodyczne opróbowań dla każdej z analizowanych metod prospekcji. Ze względu na różny sposób pozyskania próbki wody podziemnej we wskazanych metodach oraz zróżnicowane warunki fizyczne i hydrodynamiczne w trakcie opróbowania, istniało przypuszczenie, że uzyskane w jednoczesnym teście wyniki mogą się różnić. Wszystkie metody opróbowań, które zostały wykorzystane w pracach doświadczalnych, są metodami rekomendowanymi przez normę PN-ISO 5667-11:2017-10 i są traktowane jako metody równoważne, tym samym uzyskiwane wyniki powinny być tożsame.

Przy doborze punktów badawczych do przeprowadzenia testu wskazanych metod prospekcji hydrogeologicznej, została dokonana analiza 1234 otworów hydrogeologicznych wykorzystanych w ocenie stanu JCWPd w trakcie monitoringu diagnostycznego w 2019 roku. Aby zapewnić niezbędną reprezentatywność, porównywalność i jednorodności punktów badawczych pod względem hydrogeologicznym, autor wytypował otwory zlokalizowane na obszarze jednego dorzecza (dorzecze Wisły), ujmujące wody pierwszego poziomu

wodonośnego, gdzie charakterystyczne jest ich występowanie w ośrodkach porowych bądź porowo-szczelinowych, o braku lub znikomej izolacji od powierzchni ze zwierciadłem swobodnym lub lekko napiętym. Głębokość występowania płytkich warstw wodonośnych, waha się zazwyczaj od kilku do kilkunastu m, a głębokość otworów rzadko przekracza 30m. Dominującym typem zasilania jest zasilanie przez infiltrację. Chemizm wód w punktach badawczych warunkowany jest przede wszystkim charakterem utworów wodonośnych, warstwą gleby w nadkładzie warstwy wodonośnej, zmiennymi lokalnymi warunkami przepływu oraz warunkami atmosferycznymi – dominują wody typu $\text{HCO}_3\text{-Ca}$; $\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Mg}$; $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na-Ca}$.

Wytypowane punkty badawcze to piezometry i studnie wiercone, będące punktami I-ego i II-ego rzędu krajowej SOBWP PIG-PIB. Oprócz uwzględnienia warunków hydrogeologicznych występowania wód pierwszego poziomu wodonośnego, uwzględnione zostały warunki techniczne i konstrukcyjne otworów badawczych umożliwiające jednoczasowy pobór próbek wód podziemnych 5-cioma metodami. Stan techniczny punktów badawczych (otwory sprawne hydraulicznie, szczelne, wykluczające możliwość „przelewu”) nie wpływał negatywnie na warunki opróbowania, tym samym nie zaburzał składu chemicznego badanych próbek wód podziemnych. Wszystkie wykorzystane w pracach doświadczalnych otwory posiadały jednorodną konstrukcję umożliwiającą bezproblemową instalację próbnika w strefie zafiltrowania Minimalna średnica otworów badawczych była większa bądź równa 100 mm, głębokość zwierciadła statycznego nie przekraczała 7 m i dynamicznego 9 m, przy zdolności eksploatacyjnej $Q = 2,4\text{m}^3$.

Aby dokonać właściwej oceny jakości pobierania próbek, niezbędne było zapewnienie odpowiedniej puli statystycznej, obejmującej pobranie i analizę dodatkowych próbek kontrolnych. Liczebność punktów badawczych oraz próbek kontrolnych była zgodna z wytycznymi normy PN-EN ISO 5667-14:2016-11, tym samym zapewniała możliwość przeprowadzenia wiarygodnej analizy statystycznej (za próbkę kontrolną autor przyjął pełen zestaw oznaczeń we wszystkich grupach metod opróbowania. Na potrzeby przedmiotowej analizy terenowych metod prospekcji hydrogeologicznej, do przeprowadzenia prac doświadczalnych, wytypowano punkty badawcze, których charakterystykę hydrogeologiczną przedstawiono na tle danej JCWPd.

Ustalając zakres analizowanych parametrów fizykochemicznych, zwrócono szczególną uwagę na użyteczność i możliwość jak najszerszego zastosowania otrzymanych wyników doświadczalnych w analizie i ocenie jakościowej wód podziemnych. Spektrum,

wykonanych oznaczeń fizykochemicznych odpowiada zakresowi analitycznemu monitoringu stanu chemicznego wód zgodnie z wytycznymi Rozporządzenia Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 11 października 2019 r, w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych (Dz.U. 2019 poz. 2148). Wszystkie pobrane próbki doświadczalne, zostały poddane analizie obowiązkowych dla monitoringu operacyjnego i diagnostycznego, wskaźników jakości w następującym zakresie: elementy ogólne określane w trakcie badań terenowych „in situ”: odczyn pH, przewodność elektrolityczna właściwa w 20°C, temperatura oraz tlen rozpuszczony; elementy nieorganiczne analizowane w laboratorium stacjonarnym jako substancje rozpuszczone w wodach podziemnych: ogólny węgiel organiczny, jon amonowy, antymon, arsen, azotany, azotyny, bor, chlorki, chrom, cyjanki wolne, fluorki, fosforany, glin, kadm, magnez, mangan, miedź, nikiel, ołów, potas, rtęć, selen, siarczany, sól, srebro, wapń, wodorowęglany, żelazo; dodatkowo w zakresie analiz chemicznych znalazło się 10 nieobowiązkowych wskaźników: bar, beryl, cyna, cynk, kobalt, molibden, tal, tytan, uran, wanad.

Do przeprowadzenia oceny i analizy statystycznej, w zakresie połowych oznaczeń „in situ” wskaźników ogólnych, pobrano wykonano łącznie 960 oznaczeń oraz wykonano 12240 pojedynczych oznaczeń laboratoryjnych dla 51 parametrów fizykochemicznych wskaźników nieorganicznych.

W analizie i ocenie statystycznej wyników, wykorzystano oprogramowanie statystyczne SAS/Stat v 15.2 (https://www.sas.com/pl_pl/software/visual-statistics/features-list.html), umożliwiające przeprowadzenie wielowymiarowej analizy matematycznej (statystycznej). Zastosowano wieloparametryczny model statystyczny GLM (Generalized Linear Models) obejmujący szereg różnych modeli statystycznych analizowanych ze sobą wzajemnie: ANOVA, ANCOVA, MANOVA, MANCOVA.

Przeprowadzona analiza umożliwiła ocenę ilościową oraz jakościową stosowanych terenowych metod prospekcji hydrogeologicznej.

Ponadto została dokonana ocena różnic istotnych statystycznie (Analiza Post-Hoc Test HSD Tukey'a), która umożliwia wykrycie znaczących różnic między analizowanymi metodami opróbowania wód podziemnych i pozwala zidentyfikować wpływ stosowanej metody opróbowania wód podziemnych na zmienność uzyskiwanych wyników.

W opracowaniu statystycznym wykorzystano model regresji odpornej Passinga-Babloka, będący symetrycznym modelem liniowym, odpornym na obecność wartości

odstających. Model ten wykorzystuje podejście nieparametryczne, dzięki czemu nie wymaga założeń co do rozkładów prawdopodobieństwa. Prezentowana metoda obliczeniowa może być wykorzystywana do badań porównawczych metod pomiarowych.

Uzyskane wyniki prac doświadczalnych, przeprowadzonej analizy statystycznej oraz modelowania matematycznego, pozwoliły na wiarygodną ocenę ilościową oraz jakościową stosowanych w ocenie stanu chemicznego wód podziemnych metod opróbowania.

Wyniki przeprowadzonej analizy statystycznej oraz oceny ilościowej i jakościowej terenowych metod prospekcji hydrogeologicznej pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- wiarygodność stosowanych metod opróbowania jest bardzo podobna i nie ma podstaw odrzucenia lub preferencji poszczególnych metod;
- w omawianych metodach opróbowania wód podziemnych, na podstawie przeprowadzonej analizy zostały zidentyfikowane „istotne różnice” statystyczne pomiędzy metodami;
- różnice średnich stężeń analizowanych wskaźników w poszczególnych metodach, można traktować jako „BIAS” - błąd systematyczny metody, interpretowany jednocześnie jako obciążenie techniczne/ zmienność techniczną metody.

Wspomniany "błąd systematyczny" może być korygowany przy pomocy odpowiedniej reguły na podstawie modelu regresji odpornej Passing-Babloka. Umożliwiło to zdefiniowanie procedur kalibracyjnych dla poszczególnych metod i rekonyliacji wyników pochodzących z różnych metod opróbowania, na poziomie jednej stosowanej metody w celu uzyskania spójnego porównywalnego wyniku, wyeliminowania niespójności i doprowadzenia do jednolitej zgodnej wersji danych.

Przeprowadzone prace doświadczalne pozwoliły ponadto zidentyfikować „istotne różnice” pomiędzy stosowanymi metodami opróbowania wód podziemnych. Umożliwiło to zdefiniowanie uniwersalnych czynników oraz obciążeń analitycznych mogących mieć wpływ na zmienność uzyskiwanych wyników, wynikających z wykorzystania danej metody.

Wśród zidentyfikowanych czynników należy wymienić:

- reżim pompowania (w szczególności wydajność) determinuje zlewnię punktu badawczego traktowaną jako „obszar z którego pochodzi próbka wody podziemnej”,

- dla metod konwencjonalnych „obróbka mechaniczna” próbek wód podziemnych, wynikające z tego zmiany ciśnienia i temperatury oraz efekt kawitacji mają istotny wpływ na zmienność chemiczną próbki,
- dla metod konwencjonalnych obserwuje się obniżone zawartość gazów rozpuszczonych – odgazowanie próbek związane z procesem mechanicznej obróbki próbki, dużym przepływem i współwystępującym efektem kawitacji,
- metody bezpompowe lub wolnego przepływu – charakteryzują się wysoką podatnością na zmienność warunków atmosferycznych, w szczególności zmienność temperatury otoczenia w trakcie pobierania próbek wód - ryzyko szybkiego ogrzania próbki.

Przedstawione w niniejszej rozprawie wyniki prac doświadczalnych, pozwalają na zdefiniowanie dodatkowych wytycznych w zakresie prowadzenia badań terenowych monitoringu wód podziemnych. Wartości uzyskane w analizie ilościowej stosowanych metod opróbowań, pozwalają na wybranie optymalnej metody i mogą być wykorzystywane w tzw. badaniach celowanych, ukierunkowanych na wykrycie ekstremalnych wartości stężeń określonych wskaźników fizykochemicznych.

Dla cyklicznych badań monitoringowych bardzo istotnym aspektem decydującym o wiarygodności i ważności wyników jest realizacja monitoringu polegająca na prowadzeniu opróbowań w danym punkcie, w stały niezmienny sposób, tymi samymi metodami. Zmienność i wariancja techniczna poszczególnych metod prospekcji hydrogeologicznej, w przypadku stosowania różnych metod opróbowania, może w istotny sposób zaburzać i maskować naturalną zmienność składu chemicznego próbek wód podziemnych, tym samym wpływając na wiarygodności uzyskiwanych wyników i ich interpretację. W kanonie prowadzenia opróbowań wód podziemnych w trakcie realizacji monitoringów cyklicznych powinien znaleźć się zapis o konieczności stosowania tego samego typu wyposażenia względem poprzednio prowadzonych opróbowań. Niezbędne jest, aby sposób pobrania próbki wody był odnotowywany w protokole pobrania próbki.

W przypadku gdy w danym punkcie, z różnych przyczyn, nastąpiła zmiana sposobu opróbowania, istnieje ryzyko braku możliwości zapewnienia porównywalności wyników. Mając na uwadze wiarygodną interpretację i właściwą analizę wyników opróbowań, Autor opracował i proponuje do użytku praktycznego zastosowanie nowego narzędzia w ocenie stanu chemicznego wód podziemnych jakim są zdefiniowane przez Autora w niniejszej

rozprawie, procedury kalibracyjne tj. empiryczne wzory (transformacje) przeliczeniowe umożliwiające rekonyliację wyników.