mgr inż. Iwona Lipiec

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Analiza zmienności składu chemicznego wód siarczkowych rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju w układzie czasowo-przestrzennym

W rejonie Buska-Zdroju i Solca-Zdroju, w obrębie południowo-wschodniej części synklinorium szczecińsko-łódzko-miechowskiego, występuje szczególny typ wód podziemnych — wody siarczkowe. Są one znane i cenione od XIV wieku ze względu na właściwości lecznicze.

Celem niniejszej pracy była analiza zmienności składu chemicznego wód siarczkowych w rejonie Buska-Zdroju i Solca-Zdroju w układzie czasowo-przestrzennym. W rozprawie zaprezentowano różne metody pomocne przy ocenie stabilności cech fizycznych i chemicznych badanych wód.

Do badań wykorzystano dane z piętnastu ujęć wód siarczkowych i pięciu źródeł z poziomów:

- mioceńskiego — ujęcie Dar Natury oraz źródła: Piestrzec i Senisławice;
- górnokredowego (cenoman+ przyległe warstwy kredy węglanowej) — ujęcia: B-4b, B-8b, B-13, B-16a, B-17, Busko C-1, LW-1, LW-2, Szyb Solecki, Solec 2 Karol, Solec 2B, Dobrowoda G-1, Cudzynowice GT-1 oraz źródła: Gadawa i Owczary;
- górnojurajskiego — ujęcie Wełnin i źródło Szczerbaków.

Podstawą realizacji pracy był przegląd i analiza materiałów dokumentacyjnych, prac publikowanych oraz zebranie, weryfikacja i analiza archiwalnych analiz chemicznych dotyczących składu chemicznego i właściwości fizycznych wód siarczkowych rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju z lat 1871–2017 — łącznie zgromadzono 601 wyników analiz. Dodatkowo w latach 2012–2018 wykonano badania własne obejmujące oznaczenia zawartości makro- i mikroskładników w wodach z analizowanych ujęć i źródeł (14 serii, 83 analizy). Łącznie zebrano i wykorzystano wyniki 684 analiz fizyko-chemicznych wód siarczkowych. W ramach badań własnych wykonano także analizę petrograficzną składu mineralnego skał wodonośnych: piaskowców, wapieni i zlepieńców wapienno-marglistych. Do badań pobrano próbki skał z dwóch wybranych otworów: Busko-C1 i Las Winiarski LW-1.

W pierwszej części pracy opisano budowę geologiczną i warunki hydrogeologiczne obszaru badań oraz przedstawiono ogólną charakterystykę hydrogeochemiczną badanych wód siarczkowych. Stwierdzono, iż są to wody o różnym typie chemicznym, zależnym od wykształcenia litologicznego i składu mineralnego utworów wodonośnych, które pochodzą z różnych okresów: mioceńskiego, górnokredowego i górnojurajskiego. Za pomocą procedury eksploracji dostępnej w programie PS Imago Pro/IBM SPSS Statistics wykonano analizę statystyczną podstawowych parametrów charakteryzujących omawiane wody siarczkowe (tj.: odczynu pH, mineralizacji, jonów: Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, S(II), I^-, F^- i Fe^{2+}). W danych zidentyfikowano pojedyncze obserwacje odstające, które mogą wynikać przede wszystkim ze zmiany laboratorium wykonującego analizy chemiczne, a tym samym ze zmiany stosowanej przez nie metodyki poboru próbek oraz metodyki badań.

W dalszej części pracy przedstawiono szczegółową ocenę zmienności składu chemicznego wód siarczkowych rejonu badań na podstawie wyników analiz fizykochemicznych z ostatnich 10 lat (2009–2018). W oparciu o analizę kart kontrolnych pojedynczych pomiarów (wykonaną w programie PS Imago Pro) oraz analizę trendów zmian składników głównych i swoistych (z wykorzystaniem programu GWSDAT v. 2.1), przeprowadzono analizę zmian składu chemicznego badanych wód

w układzie czasowym. Wykonana analiza wykazała generalnie stabilność składu chemicznego badanych wód względem wybranych parametrów fizykochemicznych.

Do analizy zmian składu chemicznego badanych wód siarczkowych w układzie przestrzennym wykorzystano jedną z metod wielowymiarowej analizy danych — analizę głównych składowych — PCA (*Principal Component Analysis*) wykonaną również w programie PS Imago Pro. Na jej podstawie wyróżniono dwie główne składowe, opisujące skład chemiczny omawianych wód siarczkowych Buska-Zdroju i Solca-Zdroju. W oparciu o analizę wykresu zależności między wyodrębnionymi czynnikami dokonano oceny podobieństwa pomiędzy ujęciami i źródłami wód siarczkowych. Otrzymane wyniki potwierdziły sensowność analizy badanych ujęć w podziale na poziomy wodonośne, z których te wody pochodzą: mioceński, górnokredowy i górnojurajski. Analizę zmienności składu chemicznego badanych wód siarczkowych w układzie przestrzennym wykonano również metodą graficzną, z wykorzystaniem wykresów Udlufta i diagramów Pipera.

Dodatkowo przeprowadzono modelowanie geochemiczne z zastosowaniem programu PHREEQC v. 3. W pierwszym etapie wykonano analizę specjacyjną jonów głównych i składników swoistych wód z omawianych ujęć i źródeł siarczkowych. W oparciu o wyniki przeprowadzonych obliczeń określono rzeczywisty skład chemiczny badanych wód. Wskazano formy migracji substancji rozpuszczonych w wodach, tzw. specjacje. Określono trendy zmian specjacji w czasie oraz wskazano formy dominujące w danej wodzie. Przeprowadzona analiza wykazała, iż stężenia wszystkich specjacji badanych składników można uznać za stabilne w czasie. Interpretacja wykresów zbiorczych, na których uwzględniono formy występowania omawianych jonów w stężeniach powyżej 0,5% mmol/kg H_2O, jednoznacznie pokazała różnice pomiędzy omawianymi poziomami wodonośnymi, które odzwierciedlają się różnym udziałem procentowym dominujących form danego pierwiastka w wodzie. Największe różnice występują względem specjacji dla związków siarki (VI). W wodach z poziomu mioceńskiego dominującą formą są jony: SO_4^{2-} i $CaSO_4$, zaś jony $MgSO_4$ i $NaSO_4^-$ występują w znikomych stężeniach. W wodach poziomu górnokredowego jony SO_4^{2-} również są formą główną specjacji siarki (VI), natomiast zawartość pozostałych form kształtuje się na zbliżonym poziomie. Jony SO_4^{2-} są także dominującą formą w wodach poziomu górnojurajskiego. W wodach tego poziomu występują także duże stężenia jonów $NaSO_4^-$, natomiast zawartość jonów $MgSO_4$ i $CaSO_4$ jest nieco mniejsza.

Wykonano również ocenę stanu równowagi hydrogeochemicznej wód siarczkowych badanego obszaru w układzie roztwór wodny–faza mineralna. Na podstawie analizy wartości wskaźnika nasycenia *SI(Saturation Index)* omawianych wód siarczkowych stwierdzono, iż jest on kształtowany głównie przez fazy minerałów węglanowych (kalcyt i dolomit) oraz grupę skaleni (głównie albit i adular). Związane jest to z wykształceniem litologicznym i mineralogicznym utworów wodonośnych na przeważającej części obszaru badań, a także świadczy o związku wód siarczkowych z podłożem krystalicznym. Potwierdza to duże znaczenie wpływu środowiska skalnego na formowanie się składu chemicznego wód podziemnych. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że procesy rozpuszczania skał węglanowych mają istotny wpływ na kształtowanie się stanu równowagi hydrogeochemicznej badanych wód siarczkowych. Badane wody wykazują stan równowagi hydrogeochemicznej względem minerałów siarczanowych (głównie z gipsem) oraz minerałem ilastym — illitem. Natomiast większość badanych wód siarczkowych wykazuje stan niedosycenia względem gipsu. Ujemne wartości SI sugerują brak tendencji do wytrącania i możliwość rozpuszczania w sprzyjających warunkach termodynamicznych. Przemawia to za związkiem badanych roztworów wodnych ze skałami nadkładu, które tworzą osady gipsowe i ilaste neogenu (miocenu). Potwierdza to również genezę powstawania siarkowodoru w badanych wodach — z redukcji siarczanów pochodzących z rozpuszczania gipsów przy udziale węglowodorów w obecności bakterii siarkowych (Zuber i in., 1996, 1997, 2010; Chowaniec i in., 2009). Ponadto wody siarczkowe rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju wykazują stan przesycenia względem kwarcu, pirytu i minerałów ilastych. Dodatnie wartości *SI* sugerują możliwość wytrącania

się nowych minerałów przy odpowiednich warunkach termodynamicznych oraz wskazują na wysoką odporność minerałów na rozpuszczanie.

Wyniki przedstawione w pracy w sposób istotny uzupełniają i poszerzają wiedzę dotyczącą problematyki hydrogeochemicznej wód siarczkowych rejonu Buska-Zdroju i Solca-Zdroju.