

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Pauliny Dembskiej-Sięka

**pt. „Warunki formowania się składu chemicznego szczaw chlorkowych
na obszarze płaszczowiny magurskiej w rejonie Krynicy-Wysowej-Cigel'ki”**

Recenzja ww. rozprawy doktorskiej została wykonana na podstawie pisma Dziekana Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie z dnia 04.02.2019 r. wynikającego z uchwały Rady WGGiOŚ AGH z dnia 21.01.2019 r. Manuskrypt pracy otrzymałem 14.02.2019 r.

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Pauliny Dembskiej-Sięka to studium hydrogeochemiczne wód leczniczych występujących na pograniczu Polsko-Słowackim. Dotyczy istotnego zagadnienia związanego z oceną genezy i zmian składu chemicznego szczaw chlorkowych z obszaru Krynicy-Wysowej-Cigel'ki. Precyzyjne określenie warunków formowania się składu chemicznego tych wód ma istotne znaczenie dla wielkości ich zasobów. Przekłada się to bezpośrednio na możliwości wykorzystania tych wód do celów balneologicznych i wymusza racjonalną gospodarkę ich zasobami.

Praca Pani mgr inż. Pauliny Dembskiej-Sięka została napisana na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Promotorem rozprawy jest Pani dr hab. Lucyna Rajchel, prof. AGH, a promotorem pomocniczym Pan dr hab. inż. Mariusz Czop.

Całość recenzowanej rozprawy obejmuje 252 strony (w tym 115 rycin, 22 tabele oraz 16 załączników).

Treść pracy podzielona została na 19 rozdziałów. Praca jest dobrze udokumentowana wynikami analiz materiałów archiwalnych oraz wynikami szczegółowych badań polowych i laboratoryjnych przeprowadzonych przez Autorkę. Zrealizowane zostały zarówno prace

terenowe jak i szeroki zakres prac laboratoryjnych, gdzie między innymi wykonano analizy chemiczne próbek wód, badania izotopowe obejmujące izotopy trwałe tlenu ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) i wodoru ($^2\text{H}/^1\text{H}$), chloru, izotopy promieniotwórcze oraz badania mineralogiczne osadów.

Należy podkreślić dużą interdyscyplinarność metod badawczych zastosowanych w dysertacji i docenić umiejętność Autorki do organizacji tych często skomplikowanych prac oraz współpracy z licznym gronem specjalistów w czym także niewątpliwie widać doskonały nadzór Promotora pracy.

Zasadniczym celem niniejszej pracy sformułowanym przez doktorantkę, było rozpoznanie procesów hydrogeochemicznych, zachodzących na kontakcie woda-skała- CO_2 , które to w głównej mierze odpowiadają za skład chemiczny szczaw chlorkowych w na obszarze Krynicy-Wysowej-Cigel'ki. Dlatego też Pani Paulina Dembska-Sięka szczególną uwagę poświęciła genezie tych wód, a do poprawnego jej określenia zastosowała całe spektrum metod geochemicznych i izotopowych. Po raz pierwszy na tym obszarze zastosowane zostały analizy stosunków izotopowych chloru $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ w celu określenia genezy jonu chlorkowego. Przeprowadzone analizy oraz uzyskane nowe dane hydrochemiczne i izotopowe pozwoliły Autorce na uszczegółowienie wieku i genezy analizowanych szczaw chlorkowych.

Kompleksowe rozpoznanie warunków hydrodynamicznych i hydrochemicznych w wodach podziemnych tego obszaru było zadaniem trudnym zważywszy na urozmaiconą budowę geologiczną oraz skomplikowane systemy krążenia wód. Przyjęty temat rozprawy doktorskiej oraz założenia badawcze są istotne z punktu widzenia rozpoznania warunków hydrogeologicznych. Temat ten jest także niezmiernie ważny dla oszacowania zasobów wód leczniczych na tym obszarze. Wielkość poboru tych wód musi być ściśle określona (racjonalna) i nie może powodować istotnych zmian w ich chemizmie, aby nie zakłócić działalności uzdrowisk z wielowiekowymi tradycjami.

Zgromadzone dane, w tym olbrzymia baza o chemizmie wód, zostały dobrze przeanalizowane przez doktorantkę. Dane te zostały zestawione w licznych tabelach oraz zaprezentowane na wielu wykresach czy diagramach.

Rozprawę otwiera wstęp, w którym po zarysowaniu problematyki analizowanej w pracy i uzasadnieniu wyboru tematyki badawczej, Autorka (w rozdziale drugim) omówiła cel, zakres oraz metodykę badań. Metodykę pracy należy ocenić pozytywnie – to kompleksowe podejście do rozwiązania tego zagadnienia. Realizacja celu pracy wymagała

także przeprowadzenia szeregu interdyscyplinarnych badań izotopowych, chemicznych oraz mineralogicznych.

W rozdziale 3 zatytułowanym „Historia badań” Autorka w sposób zwięzły prezentuje najważniejsze prace badawcze z analizowanego obszaru. Moim zdaniem należałoby dołączyć tu informacje dotyczące historii uzdrowisk zawarte w rozdziale 13, które niezbyt dobrze komponują się z końcowymi rozdziałami dysertacji, w których Autorka prezentuje dyskusję uzyskanych wyników i identyfikuje procesy wpływające na skład fizykochemiczny szcaw chlorkowych.

Rozdział 4 jest dobrze opracowany, z odpowiednimi odnośnikami do literatury. Pewnym mankamentem jest tu brak szczegółowego przekroju hydrogeologicznego z rejonu Krynicy czy Wysowej (np. według prac: Oszczytko, Zuchiewicz 2007 czy Oszczytko, Oszczytko-Clowes 2010). Dodatkowo na ryc. 2. warto zaznaczyć linie przekroju z ryc. 4 oraz ryc. 5.

W rozdziale 5 Autorka definiuje i omawia rozpatrywane szcawy i wody kwasowęglowe. Charakterystyka poszczególnych ujęć została dobrze przeprowadzona. Opis jest przemyślany, podparty fotografiami źródeł i odwiertów oraz mapami z ich lokalizacją, co znacznie ułatwia analizę tego rozdziału. W tabelach zestawione zostały podstawowe informacje hydrogeologiczne, co powoduje iż rozdział ten po prostu dobrze się czyta. Należy zwrócić uwagę Autorce, że świadectwa potwierdzające właściwości lecznicze surowców leczniczych wydają także inne instytucje poza PZH (str. 37).

Rozdział 6 zatytułowany „Chemizm badanych wód” to 78 stron tekstu, do którego na końcu pracy dodatkowo zostało zamieszczonych 16 załączników. W zasadzie, po nieznacznych uzupełnieniach rozdział ten mógłby stanowić osobną dysertację. Poza uchybieniem technicznym – brakuje podrozdziału o numerze 6.1. – stanowi on kompleksowe opracowanie hydrochemiczne badanych źródeł i ujęć wód mineralnych. Jest poparty analizą danych fizykochemicznych badanych wód na przestrzeni wieloletniej eksploatacji. Pani mgr inż. Paulina Dembska-Sięka przedstawiła przestrzenny rozkład stężeń poszczególnych parametrów analizowanych wód (np. mineralizacja, CO₂ w badanych wodach) oraz zależności jakie zachodzą dla poszczególnych parametrów.

Do interpretacji wyników badań fizykochemicznych poszczególnych próbek wód Autorka wykorzystwała także wskaźnikami hydrochemiczne. Dodatkowo przeprowadziła modelowanie hydrogeochemiczne z zastosowaniem programów *Phreeqc* i *Geochemist's*

Workbench Standard ver 8.0, które pozwoliło ocenić stan równowagi dla wybranych faz mineralnych (wskaźnik nasycenia SI - Saturation Index).

W dalszej kolejności, w celu oceny stabilności składu chemicznego analizowanych wód, doktorantka wykonała analizę statystyczną parametrów szczaw chlorkowych oraz przedstawiła rozkład zmienności analizowanych parametrów w poszczególnych ujęciach na histogramach (zał. 1-16). Pani Paulina Dembska-Sięka wykorzystała wyniki testów Kołmorowa-Smirnowa i Shapiro-Wilka do testowania podobieństwa rozkładu danej zmiennej. W dalszej części tego rozdziału Autorka przeprowadza analizę danych na podstawie kart kontrolnych wykonanych dla jonów głównych oraz składników swoistych badanych próbek wód, która posłużyła do oceny stabilności składu chemicznego wód leczniczych. Na kartach kontrolnych zaznaczone zostały linii referencyjne obrazujące wartości graniczne badanych parametrów.

Na podstawie przeprowadzonych analiz Autorka stwierdza występowanie zmian chemizmu wód, które to w szczególności dotyczą szczaw chlorkowych z Wysowej. Zaznacza się tam m.in. spadek mineralizacji w niektórych ujęciach, co może sugerować zwiększający się udział wód infiltracyjnych, kosztem wód diagenetycznych oraz ewentualne zmiany w obrębie rezerwuaru gazowego CO₂. Kierunki zmian typów hydrochemicznych wód z Wysowej zostały zamieszczone na ryc. 86.

W rozdziale 7 doktorantka omawia wyniki oznaczeń izotopów stabilnych wodoru i tlenu oraz stężeń trytu. Badania te mają na celu identyfikację genezy szczaw chlorkowych. Wyróżnione zostały wody: infiltracji współczesnej, holocenińskiej, tzw. wody „glacjalne” interglacjalne oraz diagenetyczne i wody mieszane. Dla analizowanego obszaru, przy ustalaniu wieku wód, Autorka uwzględniła tzw. efekt wysokościowy, który sprawia, że wody podziemne zasilane na obszarach położonych wyżej charakteryzują się bardziej ujemnym składem izotopowym.

W oparciu o dostępne dane izotopowe doktorantka stara się określić udział składowej diagenetycznej w szczawach z otworów „Zuber”. Zauważa także, że analizowane szczywy z rejonu Wysowej i rejonu Cigel’ki znajdują się na jednej linii mieszania wód.

Pani mgr inż. Paulina Dembska-Sięka określa wiek składowej infiltracyjnej w wodach z większości ujęć na kilkudziesiąt lat, co może powodować, iż ich mineralizacja i skład hydrogeochemiczny będzie się zmieniać (coraz niższa mineralizacja). Wody te mogą być także bardziej narażone na współczesne zanieczyszczenia.

Rozdział 8 poświęcony jest promieniotwórczości naturalnej badanych szczaw chlorkowych. Celem tych badań był pomiar stężeń naturalnych izotopów uranu (^{234}U i ^{238}U) i radu (^{226}Ra i ^{228}Ra) w celu wskazania rocznej dawki obciążającej wynikającej z konsumpcji tych wód. Zadanie to zostało przez doktorantkę w pełni zrealizowane. Dawki oszacowane zostały zgodne z wytycznymi WHO (tab. 19 i tab. 20).

Badania izotopowe chloru zaprezentowane zostały w rozdziale 9. Rozdział ten zamieściłbym zaraz po rozdziale nr 7, gdzie Autorka omawia badania izotopowe, a przed badaniami promieniotwórczości (zamiana kolejności). Badania te miały określić genezę jonu chlorkowego. Próby wyjaśnienia pochodzenia jonu Cl^- w chlorkowych szczawach karpackich podejmowane były już w przeszłości (np. Leśniak 1979; Dowgiałło 1980; Oszczykko i Zuber 2002; Bačova i in. al. 2009)

W analizowanych próbkach szczaw chlorkowych zaobserwowano zubożenie w izotop ^{37}Cl względem wody morskiej. Nie zaobserwowano żadnej zależności między zmierzoną wartością $\delta^{37}\text{Cl}$ a mineralizacją wód oraz stwierdzono słabą zależność między wartością $\delta^{37}\text{Cl}$ a głębokością. Należy zaznaczyć, iż po raz pierwszy wykonano analizy izotopowe chloru dla szczaw chlorkowych z tego obszaru. Przeprowadzona interpretacja jest poprawna. Na jej podstawie Autorka stwierdza, iż w żadnej z próbek nie odnotowano wzbogacenia w izotop ^{37}Cl , co pozwala wykluczyć procesy związane z odparowaniem wody czy ługowaniem osadów z pokładów soli jako źródła chlorków w analizowanych próbkach wód.

Autorka uważa, że chlorki w szczawach karpackich mogą być różnorodnego pochodzenia. W przypadku próbek wody, gdzie odnotowano najniższe wartości $\delta^{37}\text{Cl}$, (Zuber I, Zuber III, Z-3*), geneza chlorków, może być częściowo związana z roztworami powstającymi w strefach subdukcji. Badania te nie rozwiązały problemu pochodzenia jonu Cl^- , ale pozwoliły wykluczyć niektóre z hipotez i niewątpliwie ich wprowadzenie jest ważnym osiągnięciem w niniejszej dysertacji.

W pracy przedstawiono także wyniki badań mineralogicznych osadów wód z analizowanych szczawy (rozdział 10). Należy podkreślić, że tego typu badania nie są standardem w pracach hydrogeologicznych. Wyniki tych analiz potwierdzają dotychczasowe oznaczenia (np. Rajchel 2012) i wskazują także na znaczny udział mikroorganizmów mających wpływ na wytrącanie osadów. Wykazały one obecność rzadko spotykanych minerałów węglanowych (monohydrokalcyt, nesquehonite).

Rozdział 11 pt. „Identyfikacja procesów kształtujących skład fizykochemiczny szczaw chlorkowych” stanowi podsumowanie wyników badań przeprowadzonych w ramach dysertacji. Autorka wskazuje procesy wpływające na skład badanych wód, wykonując analizę paleohydrogeologiczną dla rejonu badań. Przeprowadza analizę stężeń jonów (w tym litu, baru, boru i jodu) oraz klasyfikuje poszczególne wody w trzy grupy, co dobrze obrazuje ryc. 104.

W rozdziale 12 analizowany jest dwutlenek węgla, który stanowi niejako osobny składnik. Omawiana jest jego geneza, co jest niezwykle istotne dla badanych wód. Autorka wydzieliła dwie grupy badanych szczaw na podstawie stosunku $\text{CO}_{2(\text{g})}$ do $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, mineralizacji oraz założeniu, że $\text{CO}_{2(\text{g})}$ pochodzi z odgazowania badanej wody co bardzo dobrze ilustruje ryc. 107.

Rozdział 13 pt. „Historia uzdrowisk zlokalizowanych w rejonie badań” jest ciekawy i dobrze napisany ale jak już wcześniej wspomniałem mógłby po odpowiednim skróceniu zostać dołączony do rozdziału trzeciego. W rozdziale 14, Autorka omawia stan wykorzystania wód mineralnych i dwutlenku węgla na analizowanym obszarze w oparciu o wyznaczone obszary górnicze. Podaje zastosowanie pobieranych wód oraz nawiązuje do lecznictwa uzdrowiskowego. Moim zdaniem, podobnie jak rozdział 13, mógłby on zostać znacznie skrócony lub nawet pominięty przy temacie niniejszej pracy.

Podsumowanie i wnioski w pracy Pani mgr inż. Pauliny Demskiej-Sięka pt. „Warunki formowania się składu chemicznego szczaw chlorkowych na obszarze płaszczowiny magurskiej w rejonie Krynicy-Wysowej-Cigel'ki” są dobrze sformułowane.

Przy czytaniu dysertacji nasuwają się także pewne pytania i uwagi dyskusyjne. Ważniejsze z nich to:

- ✓ co z zasobami wód na tym obszarze ? Jaka jest (jak zmienia się w czasie) wielkość poboru szczaw chlorkowych ? Doktorantka wykazała w pracy, że na przestrzeni lat w próbkach z Wysowej zachodzą znaczące zmiany w chemizmie wód. Niewątpliwie bardzo ciekawa byłaby analiza tych zmian w świetle wielkości poboru szczaw chlorkowych z poszczególnych ujęć. Autorka zwraca uwagę, że „Zaobserwowane zmiany chemizmu wód, a w szczególności spadki mineralizacji, mogą być wynikiem m.in. zwiększenia udziału wód infiltracyjnych, zmniejszenia ilości wód

diagenetycznych ...". Zdaję sobie sprawę, że mógłby to być temat na kolejną pracę doktorską ale chciałbym uzyskać chociaż krótką informację o tym zagadnieniu.

- ✓ w pracy analizowana jest długa seria obserwacyjna dotycząca chemizmu wód, a jak przedstawia się sprawa badań izotopowych ? Myślę, że ciekawie mogłaby wyglądać analiza zmian stężeń izotopów w czasie. Brak wszystkich danych archiwalnych oznaczeń izotopowych niestety nie pozwala na taką interpretację w tej dysertacji. Zdaję sobie sprawę z ilości pracy związanej z tym zagadnieniem – i równie dobrze jak w poprzedniej mojej uwadze – dla tego obszaru także mogłaby powstać osobna dysertacja związana z analizą wyników oznaczeń izotopowych na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat. Czy doktorantka rozpatrywała to zagadnienie ?
- ✓ czy była możliwość poboru próbek osadów do badań mineralogicznych z ujęć wód „Zuber”

Uwagi redakcyjne. Zauważyłem drobne błędy redakcyjne wymagające ewentualnych korekt, jak np.:

- Str. 31 – błąd redakcyjny: ... *We wschodniej części obszaru badań znajduje się transwersalna karta strefa dyslokacyjna Wysowa–Jasło–Sędziszów ...*
 - Str. 40 (i nie tylko) – na mapie warto dodać kierunek północy
 - Str. 41 – 57 – tab. 2.-tab. 9 błąd techniczny w nagłówku tabel
 - Str. 45 – błąd na mapie (ryc. 14) – oznaczenie ujęcia Z-3* (zbędne „a”)
 - Str. 67-70 (ryc. 38-41, ale uwaga dotyczy też innych wykresów) – moim zdaniem warto w pracy zastosować stałą numerację dla poszczególnych ujęć/odwiertów. Znacznie poprawiłoby to czytelność rycin i pozwoliło dokładnie zlokalizować dany punkt na wykresie poprzez wprowadzenie jego numeru przy oznaczeniu na rycinie
 - Str. 96-137 (ryc. 46-85) – w niektórych rycinach może warto zrezygnować z graficznego przedstawienia (linia) „wartości graniczna”. Wówczas można precyzyjniej dobrać skalę pionową, dzięki czemu niektóre z rycin byłyby bardziej czytelne.
- Opis, w miarę możliwości, także powinien zostać nieco przereklamowany. Jest on zbyt monotony i zawiera szereg powieleni z wcześniejszych akapitów.
- Str. 140 (i nie tylko) – w pracy ujednoczyć zapis cytowań: *i in., et al.*

- Str. 141 – zapewne chodzi o pracę Zbigniewa Nowickiego i pani Agnieszki Felter (nie Feltera)
- Str. 146 – na ryc. 89 warto wprowadzić oznaczenia dla poszczególnych szczaw chlorkowych. Czytelnik może się jedynie domyślać, który punkt odpowiada danej próbce
- Str. 156 oraz 158 – warto w pracy zastosować stałą numerację/nazwy dla przedstawionych punktów
- Str. 164 – jw.
- Str. 179 – pokazane zależności dają ogólny obraz, trudno natomiast zidentyfikować konkretną próbkę
- Str. 193 – na ryc. 107 warto wprowadzić oznaczenia dla poszczególnych szczaw

Doktorantka zrealizowała zakładane cele badawcze. Przedstawiła genezę wód i model warunków hydrogeologicznych występowania szczaw chlorkowych w obszarze Krynicy-Wysowej-Cigel'ki, ze szczególnym uwzględnieniem procesów i interakcji woda-skała-CO₂. Wyniki własnych badań i analiz oraz dane archiwalne są szczegółowo opracowane pod względem statystycznym i zostały przedstawione na licznych rycinach. Pod względem merytorycznym praca nie budzi żadnych zastrzeżeń. Na potrzeby niniejszej dysertacji wykonane zostały badania izotopowe, mineralogiczne oraz hydrochemiczne. Na podkreślenie zasługuje fakt, iż po raz pierwszy dla analizowanych szczaw wykonane zostały oznaczenia stosunków izotopowych chloru.

Opiniowana rozprawa doktorska ma charakter zarówno metodyczny jak i praktyczny. Wyniki badań posłużą zapewne uzdrowiskom eksploatującym te wody. Przeprowadzona analiza genezy wód jest także bardzo istotna z punktu widzenia gospodarki wodami leczniczymi. Wyniki badań oraz wnioski wynikające z tej dysertacji powinny służyć zrównoważonej racjonalnej gospodarce szczawami chlorkowymi na tym obszarze. Praca jest napisana jasnym, precyzyjnym językiem, co ułatwia jej czytanie. Na podkreślenie zasługuje dobrze dopracowana szata graficzna.

Recenzowana praca jest ciekawa, wymagała dużego zaangażowania doktorantki w badania terenowe i ich przygotowanie. Wykonana została też szczegółowa analiza danych hydrochemicznych z zebranych z wielu lat obserwacji. Szereg badań i analiz wymagało interdyscyplinarnego podejścia, odpowiedniej koordynacji prac terenowych oraz współpracy z laboratoriami o różnorodnej specyfice. Z zadania tego Doktorantka wywiązała się bardzo dobrze, co świadczy o umiejętności organizacji współpracy naukowej.

W umiejętny sposób opracowała także otrzymane wyniki pomiarów terenowych oraz prac laboratoryjnych. Praca ma aspekt użyteczny, i jest niezmiernie istotna z punktu widzenia funkcjonowania i racjonalnej gospodarki szczawami chlorkowymi. Dostrzeżone uchybienia nie umniejszają wartości naukowej omawianej dysertacji.

Wniosek końcowy

W konkluzji stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Pauliny Dembskiej-Sięka pt. „Warunki formowania się składu chemicznego szczaw chlorkowych na obszarze płaszczowiny magurskiej w rejonie Krynicy-Wysowej-Cigel'ki” jest oryginalnym osiągnięciem badawczym. Doktorantka osiągnęła założone cele pracy. Wykazała zdolność do samodzielnego rozwiązywania zagadnień badawczych i prawidłowej interpretacji uzyskanych wyników oraz logicznego wnioskowania na ich podstawie. Dowiodła, że bardzo dobrze opanowała warsztat badawczy zarówno z zakresu hydrogeologii, hydrogeochemii jak i statystyki.

Jestem przekonany, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia warunki stawiane w „Ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. 2003 Nr 65 poz. 595) z późniejszymi zmianami. Wniosuję zatem do Rady Wydziału Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie o dopuszczenie Pani mgr inż. Pauliny Dembskiej-Sięka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Arkadiusz Krawiec