

Politechnika Wrocławska  
Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii  
Zakład Geologii i Wód Mineralnych

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr inż. Klaudii Korzec pt.  
**„Charakterystyka hydrogeochemiczna wód termalnych w rejonie Bańskiej Niżnej”**

We współczesnej hydrogeologii z kilku jej priorytetowych kierunków rozwoju wymienić można hydrogeotermię. Wody termalne – a ściślej geotermalne - są wdzięcznym obiektem badań. Podhale jest w tym zakresie obszarem szczególnym w Polsce – budująca je jednostka geologiczna, niecka podhalańska, tworzy wyraźny system geotermalny, rozpoznany już wierceniami w wielu miejscach. Jednym z nich jest rejon Bańskiej

Innym z priorytetowych kierunków obecnie realizowanych prac hydrogeologicznych jest hydrogeochemia. 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 izotopowe, metody statystyki matematycznej, i inne.

Oba wymienione wyżej kierunki połączone zostały przez Doktorantkę w recenzowanej rozprawie, i to połączone z pełnym powodzeniem.

### I. Ogólna charakterystyka pracy

Recenzowana praca liczy sobie 140 stron, na które składa się główna część pracy zawierająca nienumerowany *Wstęp*, sześć rozdziałów merytorycznych oraz *Podsumowanie i wnioski*, a także *Spis literatury* (w sumie 135 stron); dodatkowo dołączono do pracy spisy 41. rysunków i 32. tabel (5 stron) oraz trzy załączniki (mapa i przekrój geologiczny oraz na płycie CD wyniki różnych analiz statystycznych).

Po *Wstępie*, w którym przedstawione zostały m.in. cel i zakres pracy, dwa kolejne rozdziały mają charakter wprowadzający. W rozdziale 1. krótko zaprezentowano wody termalne w świetle aktualnych przepisów krajowych i europejskich, w rozdziale 2. zaś scharakteryzowano geograficzne, geologiczne i hydrogeologiczne warunki obszaru badań.

Cztery następne rozdziały stanowią podstawową merytoryczną część pracy. Po przedstawieniu w rozdziale 3. zakresu i metodyki prowadzonych badań, w rozdziale 4. zaprezentowano wyniki analizy specjacji wybranych tytułowych wskaźników wód termalnych, w rozdziale 5. przedstawiono analizę zmienności ich składu chemicznego w układzie przestrzennym, w rozdziale 6. zaś w układzie czasowym. W ostatnim nienumerowanym rozdziale zatytułowanym *Podsumowanie i wnioski* zestawiono najważniejsze efekty rozprawy, przy czym nie sformułowano tu wniosków w tradycyjnej formie.

Spis literatury obejmuje 211 prac publikowanych i niepublikowanych, z których dwanaście nie było powołanych w rozprawie.

## II. Cel pracy i zastosowane metody badań

Celem pracy było „scharakteryzowanie pod względem hydrogeochemicznym wód termalnych eksploatowanych w Bańskiej Niżnej” (s. 5) trzema otworami – Bańska PGP-1 (o głębokości 2709 m), Bańska PGP-3 (2630 m) i Bańska IG-1 (2656 m).

Do osiągnięcia tego celu Doktorantka dochodziła kilkoma krokami. Na początku

a) uzyskała własne wyniki badań (66 pełnych analiz fizyczno-chemicznych z lat 2013-2015), a także

b) zebrała archiwalne wyniki 105 wcześniejszych analiz (z lat 2001-2014).

Dysponując już licznymi wynikami Doktorantka przeprowadziła:

c) modelowanie geochemiczne równowag roztworów wodnych z wybranymi substancjami mineralnymi,

d) analizę specjacji obejmującej jony główne oraz krzem,

e) analizę zmienności składu chemicznego wód zarówno w układzie przestrzennym, jak i czasowym (trendy zmian).

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

## III. Zalety pracy

Recenzowana praca po raz pierwszy tak szczegółowo przedstawia studium hydrogeochemiczne części podhalańskiego systemu geotermalnego. Wielką zaletą pracy jest to, że Doktorantka zrealizowała temat, w ramach którego mogła wykonać badania bezpośrednio po uruchomieniu nowego odwiertu Bańska PGP-3, uwzględniając rezultaty dwóch już istniejących wierceń w tym rejonie niecki.

Doktorantka:

a) wykazała i udowodniła poprawność wykonania, a stąd wiarygodność analiz fizyczno-chemicznych wód w dwóch akredytowanych laboratoriach (Laboratorium Hydrogeochemicznym KHiGI AGH w Krakowie oraz laboratorium SGS Polska Sp. z o.o. w Pszczynie), a również badań własnych wykonanych w pierwszym z nich, a także w terenie, przy zachowaniu programu QA/QC kontroli jakości/zapewnienia jakości;

b) dzięki przeprowadzonemu modelowaniu geochemicznemu z wykorzystaniem programu PHREEQC Interactive v. 3.3.7 określiła stany równowagi pomiędzy roztworem wodnym a pewnymi substancjami mineralnymi. Wykazała Ona niedosycenie roztworu względem opalu, albitu, anhydrytu, anortytu i gipsu, istnienie równowagi roztworu względem dolomitu i chalcedonu oraz jego przesylenie względem kalcytu i kwarcu;

c) w kolejnym etapie modelowania geochemicznego określiła specjacje jonów głównych i krzemu stwierdzając, że są one prawie takie same w wodach wszystkich trzech otworów w Bańskiej;

d) wykazała, używając wykresów Udlufta, że składy chemiczne wód z poszczególnych otworów nie różnią się między sobą, a ulegają tylko niewielkim zmianom przy zmianie wydajności eksploatacji;

- e) przeprowadziła indywidualnie dla każdego z otworów analizę zmian w czasie (trendów) stężeń poszczególnych jonów głównych, kwasu metakrzemowego oraz mineralizacji, stwierdzając, że w zbiorach danych analitycznych poszczególnych wykonawców nie wykazano istotnych statystycznie zmienności stężeń;
- f) wykazała możliwość uznania wód termalnych Bańskiej za wody lecznicze, biorąc pod uwagę ich temperaturę, mineralizację i zawartość kwasu metakrzemowego oraz wykazując stabilność tych parametrów w czasie. Mogą więc one zostać uznane za lecznicze 0,2-0,3% wody siarczanowo-chlorkowo-sodowo-wapniowe krzemowe, termalne.

Praca ma znaczenie zarówno naukowe, jak i praktyczne – pozwala na określenie kierunków i zasad ochrony wód, a także przedstawia mocne uzasadnienie o staranie się o uznanie ich za wody lecznicze. Wszystko to możliwe było dzięki umiejętnej interpretacji danych hydrochemicznych, umiejętnemu wykorzystaniu metod statystyki, modelowania hydrogeochemicznego, a także metod analitycznych. Podział pracy na rozdziały jest przejrzysty, praca napisana jest bardzo ładnym stylem i łatwo się ją czyta. Uwagę zwraca wykonana adiustacja językowa oraz staranna szata graficzna.

W efekcie powyższych prac i interdyscyplinarnego podejścia do postawionego celu powstała dysertacja przedstawiająca spójny obraz hydrogeochemii wód termalnych Bańskiej. Jest to niekwestionowane osiągnięcie pracy.

Nie oznacza to jednak, że nie mam do pracy uwag.

#### IV. Uwagi krytyczne

- a) Ponieważ praca jest poprawnie wykonana, znalazłem w niej tylko jeden problem **natury merytorycznej**, który wzbudził moje wątpliwości, a związany jest on z analizą trendów zmian stężeń wybranych wskaźników oraz wpływu na nie wielkości eksploatacji.

W rozdziale 6.1. przeprowadzono analizę zmian w czasie czterech jonów, mineralizacji wody oraz zawartości kwasu metakrzemowego, zaś w rozdziale 6.2 korelację tych wskaźników z wydajnościami otworów. W analizie tej jest kilka niejasności:

- a) do obliczeń trendów na danych archiwalnych z lat 2001-2014, przyjęto dane z laboratorium KHGI – lata 2001-2012 i dane z laboratorium SGS – lata 2013-2014. Dlaczego do obliczeń wzięto pod uwagę tylko część danych tego drugiego laboratorium (porównaj jon wapniowy rys. 6.1.d i 6.2.b oraz rys. 6.5.d i 6.6.b)?
- b) na wykresach przedstawionych na rys. 6.9 i 6.10 osie poziome nie są osiami czasu, a zestawieniem kolejnych wyników analiz. Wprowadzenie tu osi rzeczywistego czasu (jak na rys. 6.1-6.7) może dać interesujący obraz w kontekście zależności składu wód od wydajności otworów;
- c) analiza wpływu wielkości eksploatacji na skład chemiczny wód obejmuje korelację wydajności otworów i składu wody z tego samego dnia. Jest to uproszczone podejście do zagadnienia gdyż:
  - w pracy nie przedstawiono „historii” warunków eksploatacji poszczególnych otworów (okresowe zmiany wydajności, ciśnienia na głowicy, awarie, inne prace przy ujęciu, itp.). Wydzielenie takich okresów znacząco może wpłynąć na określenia badanej korelacji,
  - nie uwzględniono istnienia ewentualnego opóźnienia reakcji (tzw. retardacji) składu wody na zmiany jej wydajności;
- d) w pracy nie skomentowano również ewentualnego wpływu zatłaczania wód do otworów Biały Dunajec PGP-2 i Biały Dunajec PAN-1 na skład wód w badanych ujęciach.

## b) Uwagi natury ogólnej

- 1) Choć praca wykonana jest wręcz perfekcyjnie w założonym zakresie, to odczuwa się pewien niedosyt w przedstawionej dysertacji. Doktorantka bardzo skupiła się na metodyce badań oraz opisie wód, i zdaniem recenzenta, pominęła – chociażby zdawkowo – zagadnienia, które jeszcze bardziej podniosłyby rangę pracy:
  - szczególnie miejsce pod względem hydrochemicznym bańskich wód, stanowiących ostatni człon w procesie ewolucji wód podziemnych w systemie podhalańskim (p. np. Witczak, 1999),
  - próby interpretacji niezwykle ważnego stwierdzenia (s. 111<sup>4</sup>) - ...w momencie zwiększenia eksploatacji [po włączeniu nowego otworu Bańska PGP-1] w badanych wodach wzrosło stężenie jonów chlorkowych. ...widoczny jest również spadek stężeń jonów wapnia oraz sodu” – z czego te zmiany mogą wynikać?, co się może dzieć w złożu wód?
  - prognozę trwałości składu chemicznego wód w skali rejonu Bańskiej, a także w skali całej niecki podhalańskiej w kontekście ich genezy,
  - nawiązanie do wyników badań izotopowych (np. Nowicki, 1992; Chowaniec i in., 2009).
- 2) W rozdz. 1.3 zatytułowanym *Wody termalne a wody lecznicze* pisze się, że wody posiadające właściwości lecznicze powinny spełniać warunki:
  - ustawy Prawo geologiczne i górnicze,
  - rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych..., a także
  - rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródlanych i wód stołowych.To ostatnie rozporządzenie dotyczy zupełnie innej sfery - przemysłu rozlewniczego – i nie powinno się tu znajdować. Stąd nie powinno znaleźć się w pracy na s. 12 także zestawienie składników potencjalnie toksycznych w wodach butelkowanych, ani powołanie na to rozporządzenie na s. 115g.
- 3) w tym samym rozdz. 1.3 Doktorantka pisze, że graniczne wartości stężeń poszczególnych składników swoistych podane w ustawie Prawo geologiczne i górnicze oraz w rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych... są analogiczne. Niezupełnie – wodami kwasowęglowymi w ustawie są wody o zawartości do 1000 mg CO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, w rozporządzeniu zaś do 999 mg CO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>.
- 4) w zakończeniu rozdz. 1 wyraźnie brakuje przedstawienia odrębności (typy chemiczne, mineralizacja, geneza) wód termalnych Bańskiej względem tak innych wód termalnych Podhala, jak i wód termalnych innych regionów Polski,
- 5) w rozdz. 2.3.3. *Tektonika* brak jest odpowiedniej mapy (co oznacza stąd np. zapis *Dyslokacja BD-F?* s. 26<sup>13</sup>).

## c) Uwagi natury technicznej

- 1) Ujednolicić zapisy:
  - a. *pieniński pas skalowy* (np. s. 2<sup>15</sup> i in.) czy *Pieniński Pas Skalowy* (np. s. 24<sup>14</sup> i in.),
  - b. *niecka podhalańska* (s. 27<sup>13</sup> i in.) czy *Niecka Podhalańska* (s. 28<sup>18</sup> i in.),
  - c. powoływania co najmniej dwóch autorów, np. *Kmiecik & Korzec* czy *Kmiecik, Korzec*,

- 2) pisząc dwa równoważne słowa łączy się je kreską, np. *północny-zachód* i *północny-wschód* (s. 28<sub>8</sub>)
- 3) omawiając przypadki, w których wymienia się pewne zakresy przepisów Prawa geologicznego i górniczego lepiej powołać się bezpośrednio na odpowiedni w nim artykuł, niż na wtórną publikację (tu: Tomaszewska, 2012); dotyczy to:
  - a. - s. 9<sub>11</sub> – wymienienia przypadków, kiedy konieczne jest sporządzenie planu ruchu zakładu wykonującego roboty geologiczne (art. 105),
  - b. - s. 109 – określenia zakresu koncesji (art. 30 i 32),
- 4) s. 7<sub>8</sub> – „... składnik potencjalnie swoisty – kwas metakrzemowy.” – dlaczego potencjalnie swoisty, a nie wprost swoisty?
- 5) s. 9<sup>17</sup> – jest *prac geologicznych*, powinno być *robót geologicznych*,
- 6) s.10, rozdz. 1.1 i 1.2 – Autorka wymienia tu dokumenty potrzebne do uzyskania koncesji i rozpoczęcia wydobywania wód; warto dodać tu jeszcze ostatni z nich – projekt zagospodarowania złoża (PZZ),
- 7) s. 13<sup>4</sup> – Kępińska (2011) – *a* czy *b*?
- 8) s. 13<sup>5</sup> – powinno być Felter (nie Feltera),
- 9) s. 13<sup>6</sup> – *raportach* czy *raporcie*?
- 10) s. 13<sup>9</sup> – powinno być chyba – (Krawiec, 2005, 2012;...,
- 11) s. 15 – ostatni wiersz w tabeli - powinno być: *uzyskanie koncesji na wydobywanie*, nie eksploatację,
- 12) s. 15<sub>2</sub> – powinno być *Gorący Potok*,
- 13) *pozytywna anomalia termiczna* (s. 27<sup>1</sup>) czy *dodatnia anomalia termiczna*?
- 14) s. 31<sub>15</sub> - praca z 2014 r. powinna być chyba przy Chowańcu, a nie przy Chowańcu i in.,
- 15) s. 33 – w pierwszej kolumnie tabeli powinno być: *jon sodowy* oraz *jon wapniowy*,
- 16) s. 34<sup>9</sup> oraz wiele innych miejsc w pracy – zastosowany sposób (sposoby?) powoływania PN i ISO jest nieprzejrzysty,
- 17) s. 35<sub>1</sub> – powinno być *próbek normalnych*?
- 18) s. 43 – powołania *Numerów norm/procedur* w trzeciej kolumnie tabeli nie są przejrzyste,
- 19) s. 44<sub>8</sub> – ISO 5667-11, 2004 – a czy b?
- 20) s. 49 – czy w tabeli nie powinno być I zamiast J?
- 21) s. 521 – powinno być: Szczepańska i Kmiecik 1998<sub>a</sub>?
- 22) s. 54<sub>1</sub>, 55 podpis pod schematem – *Eurachem* czy *EURACHEM*, jak jest w Spisie?
- 23) s. 55<sup>2</sup> – ISO, 2004 – a czy b?
- 24) s. 60, podpis pod rysunkiem – Szczepańska & Kmiecik, 1988 – a czy b?
- 25) s. 68 i 97 – w tabelach przydałoby się dodać sumaryczne liczby poszczególnych oznaczeń oraz przedział lat ich wykonywania,
- 26) s. 69<sup>19</sup> – powinno być: Zhu, 2001; Zhu, Burden, 2009?
- 27) s. 98, rys. 6.1.d oraz s. 103, rys. 6.5.d, a także s. 107, rys. 6.8 – jeżeli zależność jest statystycznie istotna można na wykresie nanieść odpowiednią linię oraz opisać ją równaniem,
- 28) s. 104<sub>7</sub> – jeżeli brak obliczonych istotnych statystycznie trendów to nie można dalej rozpatrywać spadku czy wzrostu parametru w czasie na podstawie wizualnej oceny wykresu,
- 29) s. 106, tab. 6.2 oraz s. 107, tab. 6.3:
  - warto byłoby dodać liczbę korelowanych danych,
  - brak zaznaczenia w tabeli dwóch gwiazdek, których objaśnienie znajduje się pod tabelą,

- 30) s. 132 – brak znaków diakrytycznych w nazwiskach autorów pozycji Sracek i in. (2011).
- 31) brak w *Spisie literatury* prac: Bujakowski & Tomaszewska, 2009 (s. 17<sub>16</sub>), Bujakowski, 2015 (s. 26<sub>8</sub>), ISO 5667-1, 2006 (s. 44<sub>10</sub>), ISO, 2005 (s. 45<sub>6</sub>, 47<sub>5</sub>), PN-EN ISO/IEC 17025 (s. 47<sub>4</sub>), PN-ISO 9297:1994 (drugi wiersz tabeli), ISO, 2008 (s. 54<sub>16</sub>),
- 32) brak powołania się w tekście na prace: Bujakowski i Tomaszewska (2012), Ciężkowski i in. (2011), ISO (1989), ISO (1994), ISO (2009), ISO (2013), Korzec i Kmiecik (2015), Krawiec (2012), Uchwała Nr XVIII/299/12, Walczak i in. (2011), Wątor (2012) oraz Wątor i Kmiecik (2015).
- 33) na zał. 1a granica terenu górniczego powinna być przedstawiona odrębnie znormalizowaną żółtą linią biegnącą na zewnątrz linii granicy obszaru górniczego; w ostatniej linii objaśnień powinno być „...utworzonych dla złoża wód termalnych”,
- 34) przekrój geologiczny przez nieckę podhalańską (zał. 2) zaczerpnięto z pracy Chowańca i in. (2009). Przekrój taki znajduje się już we wcześniejszych pracach J. Chowańca. Czy powołanie to jest zatem właściwe?

### c) Uwaga specjalna

Proponuję, aby przygotowując pracę do druku Doktorantka wzbogaciła ją o element, który ma duże znaczenie praktyczne. Rzadko zdarza się, aby w jednej pracy zebrano tak liczne oznaczenie przewodności elektrolitycznej właściwej i składników chemicznych wód z pojedynczego regionu. Warto tu byłoby sformułować zatem zależność  $M = PEW_{25} \cdot f_M$ . Cennym dla różnych dalszych badaczy będzie tu podanie regionalnej wartości przeliczeniowego współczynnika  $f_M$ .

## V. Zakończenie

Pomimo szeregu uwag, głównie nie merytorycznych, uważam, że praca mgr inż. Klaudii Korzec jest dysertacją, w której Doktorantka osiągnęła z powodzeniem założony cel. Wykazała się ona przygotowaniem do prowadzenia badań naukowych oraz opanowaniem zastosowań w hydrogeologii chemicznych metod analitycznych, metod modelowania hydrogeochemicznego, a także zastosowań metod statystyki opisowej i matematycznej. Praca stanowi kolejny chlubny element w działalności krakowskiej szkoły hydrogeochemicznej, a równocześnie centrum geotermalne w Bańskiej uzyskało znaczący materiał naukowy i promocyjny.

Reasumując, otrzymane w recenzowanej rozprawie rezultaty stanowią cenny wkład w rozpoznanie warunków hydrogeochemicznych niecki podhalańskiej. Po uwzględnieniu przedstawionych uwag powinna ona zostać jak najszybciej opublikowana.

Uważam, że recenzowana praca spełnia ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Klaudii Korzec do dalszych etapów przewodu doktorskiego.