

Recenzja
rozprawy doktorskiej mgr inż. Klaudii Korzec

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska Pani mgr inż. Klaudii Korzec p.t. „Charakterystyka hydrogeochemiczna wód termalnych w rejonie Bańskiej Niżnej”. Praca została napisana w Katedrze Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Promotorem rozprawy jest Pani dr hab. Ewa Kmieciak, prof. AGH.

Zasadniczym celem niniejszej pracy sformułowanym przez doktorantkę, jest charakterystyka hydrogeochemiczna wód geotermalnych eksploatowanych w Bańskiej Niżnej. Niecka Podhalańska to obszar dobrze rozpoznany pod względem budowy geologicznej, a także miejsce najintensywniejszej eksploatacji wód termalnych w Polsce. Autorka miała unikalną możliwość rozpoczęcia badań hydrogeochemicznych w momencie uruchamiania nowego otworu Bańska PGP-3, co pozwoliło na określenie wpływu eksploatacji nowego otworu na skład chemiczny wód w otworach czynnych od co najmniej kilkunastu lat (Bańska PGP-1 i Bańska IG-1). Zakres badań zrealizowanych w ramach niniejszej pracy obejmował również ocenę potencjalnych właściwości leczniczych wód termalnych w Bańskiej Niżnej.

Kompleksowe rozpoznanie warunków hydrogeochemicznych w intensywnie eksploatowanym systemie wodonośnym oraz rozpoznanie wzajemnych relacji między warunkami krążenia wód podziemnych i kształtowaniem się ich chemizmu jest ambitnym i niełatwym w realizacji celem badawczym. Przyjęty temat rozprawy doktorskiej oraz zrealizowane założenia badawcze należy uznać za istotne z punktu widzenia rozpoznania warunków hydrogeochemicznych na obszarze centralnej części Niecki Podhalańskiej. Wykonane prace pozwoliły na stworzenie bazy danych hydrochemicznych wód termalnych. Zgromadzone dane zostały szczegółowo przeanalizowane w aspekcie procesów kształtujących skład chemiczny wód podziemnych w rejonie Bańskiej Niżnej.

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Klaudii Korzec zawiera 141 stron tekstu, w tym 41 rysunków, 33 tabele oraz 3 załączniki (jeden w wersji cyfrowej). Treść pracy podzielona została na 6 rozdziałów, a także wydzielony wstęp oraz podsumowanie i wnioski. Bibliografia zawiera 212 pozycji, co świadczy, że doktorantka gruntownie przestudiowała literaturę dotyczącą recenzowanej dysertacji. Praca jest dobrze udokumentowana wynikami badań polowych i laboratoryjnych.

Opiniowaną rozprawę otwiera wprowadzenie, w którym po zarysowaniu problematyki analizowanej w pracy i krótkim uzasadnieniu wyboru obszaru badań, Autorka scharakteryzowała cel i zakres swoich prac oraz zaprezentowała metodykę badań. Metodykę pracy należy ocenić pozytywnie. Realizacja celu pracy wymagała bowiem zarówno przeprowadzenia własnych prac terenowych, przeanalizowania danych archiwalnych, a także wykonania analiz laboratoryjnych oraz przeprowadzenia szeregu analiz kameralnych (w tym badań modelowych).

W rozdziale pierwszym Autorka dokładnie omówiła aktualnie obowiązujące przepisy prawne regulujące poszukiwanie oraz wydobywanie wód termalnych w Polsce. Przedstawiła aspekty wykorzystania wód termalnych jako odnawialnych źródeł energii oraz możliwości wykorzystania tych wód w balneologii. W rozdziale drugim doktorantka przedstawiła charakterystykę obszaru badań. Poszczególne elementy opisu są dosyć bogato ilustrowane w postaci map i tabel. Charakterystyka obszaru badań przedstawiona jest wystarczająco szczegółowo. Nieco więcej miejsca (np. w rozdziale 2.4.2) należy poświęcić dynamice wód podziemnych i wspomnieć o badaniach znacznikowych prowadzonych przez Chowańca i in. (2009, 2010). W poszczególnych podrozdziałach warto by było nieco lepiej dobrać cytowaną literaturę, np. przy opisie budowy geologicznej przytaczać prace geologów (Mastela, 1975; Sokołowski, 1992; Małecka 1981) a przy warunkach klimatycznych prace klimatologów (np. Lorenc, red. 2005). Brakuje tutaj dobrej mapy lokalizacyjnej z nazwami wszystkich otworów ujmujących wody geotermalne na obszarze Niecki Podhalańskiej. Rysunek 2.7 należy uzupełnić o najbardziej aktualne dane (Chochołów PIG-1 – pojawia się na rysunku w 2 różnych miejscach, odwiert ten jest czynny od maja 2016 r. a od 2011 r. był wielokrotnie uruchamiany do celów badawczych; ujęcia Szymoszkowa GT-1, Bukowina Tatrzańska PIG/PNiG-1 oraz Białka Tatrzańska GT-1 są także czynne od wielu lat). Rycinę tą warto także uzupełnić o nowsze dane o kierunkach przepływu wg. Chowańca i in. (2010).

Przy charakterystyce hydrogeochemicznej doktorantka powołuje się na opracowanie Bujakowskiego i in. (2014), w którym Autorzy piszą, że: ... „*Badania bakteriologiczne próbek wody termalnej eksploatowanej otworem Bańska PGP-3 wykazały, iż analizowana woda jest czysta bakteriologicznie i nie występują w niej żadne z oznaczanych typów bakterii (bakterie z grupy coli, Escherichii coli, Pseudomonas aeruginosa oraz enterokoki kałowe)*”. Chciałbym tutaj wyjaśnić, i nie jest to zarzut do Autorki dysertacji, że woda ta musi być czysta od tych bakterii. Wymienione szczepy giną w temperaturze znacznie poniżej 60°C. Z założenia nie było większego sensu badać na te szczepy bakterii wód, które na wypływie mają ponad 50-60°C.

W rozdziale trzecim scharakteryzowano badania składu chemicznego wód termalnych w rejonie Bańskiej Niżnej, w świetle wyników badań archiwalnych oraz badań własnych Autorki. Jest to jeden z najlepszych rozdziałów tej pracy. Autorka szczegółowo opisuje metodykę poboru próbek normalnych i kontrolnych. Zamieszcza opis przyjętych rozwiązań technicznych, skonstruowanych na potrzeby niniejszej pracy. Zaproponowane rozwiązania z powodzeniem mogą być stosowane w przypadku poboru próbek wód podziemnych z głowic innych otworów. Doktorantka przeprowadza także eksperyment pomiarowy, polegający na skonstruowaniu schematu chłodzenia badanych wód bez ich kontaktu z powietrzem atmosferycznym, w celu zastosowania przy pomiarach terenowych mniej kosztownych mierników i elektrod dostosowanych do pomiarów w niższych temperaturach. Należy podkreślić, że eksperyment zakończył się sukcesem, a różnice pomiędzy pomiarami nie przekraczały 3,4 %.

W dalszej części tego rozdziału Doktorantka prezentuje sposób weryfikacji jakości wykonanych analiz fizykochemicznych. Weryfikację tę przeprowadza dwuetapowo, oceniając poprawność wykonania analiz w oparciu o błąd bilansu jonowego oraz szacuje wiarygodność uzyskiwanych danych na podstawie wyników analiz próbek kontrolnych. Próbki te pobrane są w ramach zaprojektowanego terenowego programu zapewnienia jakości/kontroli jakości QA/QC według schematu przedstawionego w pracy Kmiecik (2016). Należy podkreślić, iż metodyka ta nie była dotychczas stosowana przez inne laboratoria w Polsce.

Autorka przeprowadza także statystyczną analizę danych analiz fizykochemicznych z wykorzystaniem programu PS Imago. Z powodzeniem stosuje procedurę eksploracji danych, w ramach której m.in. wykonała histogramy rozkładu, wykresy normalności rozkładu czy test Kołmogorowa-Smirnowa. Do identyfikacji obserwacji odstających w próbkach kontrolnych

i dublowanych stosuje testy graficzne, takie jak: wykres rozrzutu, kartę różnic czy kartę rozstępu. Wyniki przeprowadzonych testów zamieszczone zostały jako załącznik na płycie CD. Do oceny niepewności doktorantka zastosowała program ROBAN. Wyniki tych obliczeń szczegółowo zaprezentowane zostały na rysunkach oraz tabelach w rozdziale 3.3.2., natomiast statystyki wszystkich oznaczanych w analizowanych próbkach wód termalnych wskaźników przedstawione zostały w tab. 3.18. Na ich podstawie Doktorantka przeprowadza ocenę potencjalnych właściwości leczniczych badanych wód. Analizuje średnie, minimalne i maksymalne stężenia wybranych wskaźników w odniesieniu do wymagań dla składników swoistych podanych w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 2006 r. Dodatkowo przeprowadza porównanie stężeń składników potencjalnie toksycznych naturalnego pochodzenia, które mogą występować w naturalnych wodach mineralnych, z maksymalnymi stężeniami niestanowiącymi jeszcze zagrożenia dla zdrowia, określonymi w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z 2011 r.

Należy podkreślić, że przeprowadzona analiza statystyczna oraz weryfikacja jakości analiz fizykochemicznych są mocną stroną recenzowanej pracy i zagadnieniem rzadko prezentowanym w polskiej literaturze hydrogeochemicznej.

W rozdziale czwartym doktorantka przedstawia wyniki modelowania geochemicznego z zastosowaniem programu PHREEQC. W procesie modelowania Autorka wykorzystuje trzy warianty danych zależne od wielkości eksploatacji ujęć wód termalnych z Bańskiej. Wybrane wyniki analizy charakteryzują się małym błędem liczonym wg bilansu jonowego a analizy z 2012 r. były wykonane przed rozpoczęciem wiercenia otworu Bańska PGP-3.

W pierwszym etapie badań Autorka wykonała modelowanie nasycenia roztworu względem poszczególnych faz mineralnych skał zbiornikowych dla wód termalnych w rejonie Bańskiej Niżnej. Pozwoliło to na ocenę wpływu litologii skał na skład chemiczny eksploatowanych wód. Następnie Autorka przeprowadziła analizę specjacji jonów głównych dla próbek wód z analizowanych ujęć. Doktorantka wykonała również modelowania specjacji krzemu, aby określić formy jego występowania w wodach termalnych Bańskiej Niżnej. Jest to istotne zagadnienie ze względu na zawartości składnika potencjalnie swoistego jakim jest kwas metakrzemowy.

Z przeprowadzonych analiz wynika, iż suma specjacji siarki (VI) osiąga podobne wartości we wszystkich badanych próbkach wody. Zaznacza się wyższa wartość stężenia siarki

(VI) podczas wzmożonej eksploatacji otworów, a spada w okresie letnim, gdy eksploatacja jest mniejsza. Wyniki modelowania składu chemicznego wód termalnych w układzie woda-skała wskazują, że przyczyną może być rozpuszczanie niektórych faz mineralnych budujących skały zbiornikowe (gips i anhydryt). Podobna sytuacja dotyczy sodu, gdzie stężenia rosną wraz z większą eksploatacją wód termalnych. Wartość stężenia wapnia jest także nieznacznie wyższa, gdy eksploatacja odbywa się z użyciem trzech otworów a spada w okresie letnim, podczas zmniejszonej eksploatacji. Autorka zauważa, że w okresie wzmożonej eksploatacji zmniejsza się stężenie jonu wapnia na rzecz CaSO_4 , a przeprowadzone modelowanie woda-skała wykazało, że badane wody są w stanie równowagi z minerałami węglanowymi.

Suma wszystkich specjacji chloru (gdzie zdecydowanie dominuje jon chlorkowy) osiąga podobne wartości w analizowanych próbkach i nie zależy od wielkości poboru. Rozkład specjacji krzemu jest także stały, bez względu na okres i miejsce pobranej próbki. Wśród specjacji krzemu dominuje kwas krzemowy H_4SiO_4 (ponad 99%).

W rozdziale piątym Autorka przedstawiła analizę zmienności składu chemicznego wód termalnych w rejonie Bańskiej Niżnej w układzie przestrzennym. Rozdział ten jest bardzo skromny i można zastanawiać się nad sensem jego wydzielenia. Moim zdaniem z powodzeniem można go włączyć do kolejnego rozdziału (np. pod wspólnym tytułem: Analiza zmienności składu chemicznego wód w Bańskiej Niżnej) i zaprezentować w niższej randze. Na poszczególnych polach na wykresach Udlufta (rys. 5.1), powinny znaleźć się wartości prezentowanych składników, bo z samych wykresów niewiele można odczytać.

Autorka podkreśla, iż zauważalna jest nieco większa mineralizacja w próbkach wody podczas większej eksploatacji ujęć (w sezonie grzewczym). Moim zdaniem może to wskazywać na dopływ wód o wyższej mineralizacji, np. z głębszych partii złoża czy też z obszarów, gdzie był znacznie dłuższy czas przebywania wody w systemie (dłuższy kontakt woda/skała).

W rozdziale szóstym przeprowadzona została ocena zmienności składu chemicznego wód termalnych w rejonie Bańskiej Niżnej w układzie czasowym. Autorka przeprowadziła analizę trendów zmian jakości wód termalnych eksploatowanych w Bańskiej Niżnej za pomocą programu GWSDAT v. 2.1 na podstawie wyników badań archiwalnych (w zakresie jonów głównych) oraz badań własnych (w odniesieniu do składników głównych, mineralizacji i kwasu metakrzemowego). Szkoda, że ze względu na brak danych nie można było przeprowadzić takiej analizy w odniesieniu do innych wskaźników swoistych jak: H_2S czy F. Autorka

przeprowadziła również analizę trendów zmian jakości wód termalnych w otworach Bańska PGP-1 i Bańska IG-1 w zależności od wielkości eksploatacji. Jej celem była także ocena wpływu uruchomienia nowego otworu PGP-3 na skład chemiczny wód w istniejących otworach eksploatacyjnych.

Przeprowadzona analiza jest wartościowa, a Autorka wyciąga właściwe wnioski. Zauważalne są niższe wartości stężeń w zależności od badań prowadzonych w różnych laboratoriach (np. obserwuje się nieco mniejsze stężenia jonu Ca w wynikach otrzymywanych z laboratorium SGS w Pszczynie). Jest to niewątpliwie kolejny problem badawczy, warto bowiem porównać odpowiednie dane równoczesne wykonane w różnych laboratoriach (czyli wyniki badań Autorki i dane z laboratorium SGS).

Analiza danych archiwalnych dla próbek wód z ujęcia PGP-1 nie wykazała istotnego statystycznie trendu monotonicznego. Uzyskiwane niewielkie różnice w stężeniach wynikają zatem z samej metodyki oznaczeń w obu laboratoriach. Brak istotnych statystycznie trendów stężeń wybranych wskaźników chemicznych obserwowany jest także w próbkach z nowego ujęcia Bańska PGP-3, co oznacza stabilność składu chemicznego tych wód.

W próbkach wody z ujęcia Bańska IG-1 nie występują istotne statystycznie trendy monotoniczne dla Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , co wskazuje na stabilność tych wskaźników. Analiza trendów zmian stężeń jonów wapnia Ca^{2+} przeprowadzona na podstawie wyników z lat 2001–2014 wykazała istotny statystycznie trend malejący. Jak już wcześniej wspomniałem warto dodatkowo porównać wyniki badań własnych z wynikami wykonanymi przez laboratorium SGS Polska Sp. z o.o. w Pszczynie. Widoczne są różnice choćby w przypadku Ca (wg danych za rok 2014 stężenie Ca nie przekracza 160-190 mg/dm^3 w wynikach pochodzących z SGS a w wynikach własnych badań Autorki stężenia te są wyższe i wynoszą przeważnie 190-220 mg/dm^3).

Analizując wielkość eksploatacji ujęć wód termalnych w Bańskiej Niżnej stwierdzono, że otwory Bańska PGP-1 oraz Bańska PGP-3 w miesiącach letnich eksploatowane są z dużo mniejszą wydajnością niż zwykle, zaś eksploatacja otworu Bańska IG-1 w tych miesiącach jest całkowicie wstrzymywana. Aby sprawdzić czy zmiany wydajności ujęć wpływają na skład chemiczny badanych wód, Autorka dokonała korelacji pomiędzy wielkością eksploatacji a wartością mineralizacji oraz stężeń jonów sodu, chlorkowych, siarczanowych, wapniowych i kwasu metakrzemowego. Analiza przeprowadzona została z wykorzystaniem procedury

korelacji parami za pomocą programu PS Imago. Można stwierdzić, iż generalnie wydajność z jaką eksploatuje się ujęcia nie wpływa na stabilność ich składu chemicznego. Jak wynika z analiz Autorki w momencie zwiększenia eksploatacji w badanych wodach wzrosło stężenie jonów chlorkowych Cl⁻. Po włączeniu nowego otworu zauważalny jest również niewielki spadek stężeń jonów wapnia oraz sodu (zagadnienie to wymaga lepszego wyjaśnienia), co jak uważa doktorantka należy raczej upatrywać w czynnikach zewnętrznych, jak np. zmiana laboratorium wykonującego analizy czy zmiana próbobiorców. Zagadnienie to wydaje się być interesujące i moim zdaniem wymaga dalszych badań i obserwacji w przeciągu najbliższych kilku lat.

Doktorantka zrealizowała wszystkie zakładane cele badawcze. Pod względem merytorycznym praca nie budzi żadnych zastrzeżeń. Opiniowana rozprawa doktorska ma charakter metodyczny oraz praktyczny. Napisana została jasnym, precyzyjnym językiem, co ułatwia jej czytanie. Dodatkowo na podkreślenie zasługuje dopracowana szata graficzna.

Przy czytaniu dysertacji nasuwają się pewne uwagi dyskusyjne, których część przytoczyłem w powyższym opisie. Zauważyłem także drobne błędy redakcyjne i korekty. Ważniejsze z nich wymieniam poniżej.

Uwagi dyskusyjne (ogólne):

- zbyt skromnie zostały zaakcentowane tezy pracy;
- podczas przygotowania pracy do druku lepiej można opracować część środowiskową, w której należy cytować właściwe prace (pierwotne), które Autorka niewątpliwie zna i są zamieszczone w spisie literatury;
- należy poprawić/ujednolicić sposób cytowań (powołań) literatury;
- na przerój geologiczny warto wprowadzić najnowsze dane np. otwór PGP-3;
- z rysunku 4.1 wynika szereg zależności o czym warto napisać, np. opróbowanie z 2012 r. daje niemal identyczne rezultaty jak z maja 2015 r.;
- jak zachowuje się ciśnienie w poszczególnych otworach przy wzmożonej eksploatacji a jak przy niewielkim poborze (rozdz. 4.2) ?;
- czas przebywania wody w ośrodku skalnym - wiem, że modelowanie przepływu wód nie było tematem pracy i wykracza poza jej zakres ale wydaje się, że warto rozważyć przy wzmożonej eksploatacji doływ wód np. z miejsc gdzie jest dłuższy kontakt woda/skała.

Podczas czytania dysertacji nasuwają się pytania związane z realizowaną pracą, ale także z nabytym przez Autorkę własnym doświadczeniem podczas prac polowych:

- jaki ma sens zdaniem Autorki chłodzenie próbek (np. z ponad 80°C do 4°C) przy szybkim transporcie do laboratorium np. w ciągu 4-6 godzin ?
- jak odbywał się pobór próbek do butelek z PVC przy temperaturze ponad 80°C ? – czy nie lepiej wówczas korzystać z pojemników szklanych ?

Uwagi redakcyjne:

- Str. 10, 20 – „wody posiadają”; „utwory paleogenu posiadają” - w tym kontekście lepiej użyć słowa mają. Posiadać, to być właścicielem czegoś; mieć jakąś wiedzę, umiejętności.
- Str. 13, 17 (i inne miejsca w pracy) – ujednolicić zapis cytowani. Jest używany zarówno zapis Skrzypczyk, Sokołowski, 2015 jak i Kępińska & Ciągło, 2008; błąd w dacie – powinno być Krawiec, 2012; obecna nazwa miasta to Stargard (od 2015 r.).
- Str. 14 (i inne mapy) – warto dodać kierunek północy.
- Str. 23 – Styl zdania: „*Posiada (Ma) ona dobre właściwości izolacyjne, cechując się słabą wodonośnością, ograniczoną do maksymalnie 80–100 m w partiach przypowierzchniowych*”. Bo z niego wynika, że Autorka podaje wodonośność w metrach.
- Str. 27 – rysunek 2.5. niewiele wnosi do pracy, może lepiej by było przedstawić mapę z regionalizacją hydrogeologiczną tego obszaru (np. Paczyński, 1995).
- Str. 28 – moim zdaniem podrozdział 2.4.2 powinien zaczynać jego drugi akapit : „ *Na obszarze Niecki*”
- Str. 29 – myślę, że na rys. 2.6. warto nanieść nazwy otworów oraz kierunki przepływu wód (np. wynikające z badań Chowańca i in. w 2009/2010 r.). Wówczas rysunek 2.7 (gdzie jest sporo błędów) wydaje się być zbyteczny.
- Str. 31 – powołanie na Kępińska, 2009 - czy autorem cytowanych badań nie był zespół pod kierunkiem J. Chowańca opracowujący wówczas dokumentację zasobową ?
- Str. 49 – na rys.3.5. (przykładowa karta analizy) widnieje temperatura 63,7°C – proszę sprawdzić zapisy temperatur w części tekstowej, bo są one nieco rozbieżne.
- Str. 109-110 – mało czytelne opisy na rysunkach.
- Str. 116 – 117 – występują powtórzenia z rozdziału „Wstęp – cel i zakres pracy”.
- Str. 123-125– ujednolicić cytowanie – małe/duże litery.

Wniosek końcowy

W konkluzji stwierdzam, że opiniowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Klaudii Korzec jest oryginalnym osiągnięciem badawczym. Autorka pracy wykazała, że posiada zdolność do samodzielnego rozwiązywania zagadnień badawczych. Dowiodła, że opanowała warsztat badawczy i wykazała zdolność do samodzielnego rozwiązywania problemów naukowych oraz logicznego wnioskowania na podstawie uzyskanych wyników badań. Uwagi dyskusyjne i dostrzeżone uchybienia nie umniejszają wysokiej wartości naukowej omawianej dysertacji.

W podsumowaniu stwierdzam, 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 i w związku z tym przedkładam Radzie Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie wniosek o dopuszczenie Pani mgr inż. Klaudii Korzec do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Antoniuse Krawiec