

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

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 niniejsza powstała na podstawie zlecenia Dziekana Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie prof. dr. hab. inż. Jacka Matyszkiewicza z dn. 4.02.2019 r. (pismo nr WGGiOŚ-dz.0154-37/2019).

Jednym 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.

Na przygranicznym obszarze Polski i Słowacji występują specyficzne wody podziemne, tzw. szczawy chlorkowe, które mają nawet własną nazwę – zubery. Wody te są szczególnie tak ze względu na nie do końca poznane pochodzenie, jak i skład chemiczny, który powoduje, że są one cennym surowcem stosowanym w lecznictwie uzdrowiskowym.

I właśnie te wody – tytułowe szczawy chlorkowe - są przedmiotem dociekań naukowych Doktorantki w recenzowanej rozprawie, i to dociekań zakończonych z powodzeniem.

I. Ogólna charakterystyka pracy

Recenzowana praca liczy sobie 252 strony, na które składa się *Wstęp*, cztery rozdziały wprowadzające, siedem rozdziałów merytorycznych oraz *Podsumowanie i wnioski*, a także *Spis literatury* (w sumie 230 stron); dodatkowo dołączono do pracy spisy 115. rycin, 22. tabel i 16. załączników (łącznie 5 stron) oraz szesnaście załączników.

Po *Wstępie* oraz rozdziale pt. *Cel pracy i metodyka badań*, w którym przedstawiono także rodzaje przeprowadzonych badań, trzy kolejne rozdziały mają charakter wprowadzający. W rozdziale 3. krótko zaprezentowano historię dotychczasowych badań szczaw karpackich, w rozdziale 4. scharakteryzowano geograficzne, geologiczne i hydrogeologiczne warunki obszaru badań, a w rozdziale 5. zdefiniowano pojęcia wód leczniczych i szczaw oraz opisano poszczególne ujęcia badanych wód.

Siedem następných rozdziałów stanowi podstawową merytoryczną część pracy. Po przedstawieniu w rozdziale 6. wyników własnych oznaczeń składu chemicznego analizowanych szczaw, a także rezultatów modelowania hydrogeochemicznego i rozpatrzeniu stabilności w czasie zawartości poszczególných składników, w rozdziale 7. na podstawie częściowo własnych wyników badań zinterpretowano skład izotopów trwałých tlenu i wodoru tytułowych szczaw chlorkowych w kontekście ich genezy i położenia obszarów zasilania. Dwa kolejne rozdziały dotyczą również badań izotopowych. W rozdziale 8. zaprezentowano wyniki badań naturalnej promieniotwórczości wód poprzez oznaczenie w nich stężeń dwóch izotopów uranu (^{234}U i ^{238}U) oraz dwóch izotopów radu (^{226}Ra i ^{228}Ra), natomiast w rozdziale 9. rozpatrzono po raz pierwszy uzyskane wyniki badań składu izotopowego chloru (^{35}Cl i ^{37}Cl). Po przedstawieniu w kolejnym rozdziale 10. wyników badań osadów wytrącających się z wypływających wód Doktorantka w rozdziale 11. – jednym z ważniejszych w pracy – na podstawie dotychczasowych rozważań identyfikuje procesy, które kształtują skład fizykochemiczny tytułowych szczaw chlorkowych. Ostatni z merytorycznych rozdziałów, rozdział 12., poświęcony jest występowaniu i genezie dwutlenku węgla badanych wód.

Dwa następne rozdziały mają charakter uzupełniający, prezentując historię uzdrowisk, w których wypływają szczawy chlorkowe (rozdział 13.), a także wykorzystanie wód typu zuber i dwutlenku węgla tak w lecznictwie, jak i rozlewnictwie wód (rozdział 14).

W ostatnim rozdziale 15., zatytułowanym *Podsumowanie i wnioski*, zestawiono najważniejsze efekty rozprawy.

Spis literatury obejmuje 259 prac publikowanych i niepublikowanych, z których jednej (Pelc & Hałas, 2008) recenzent nie zauważył jako powołanej w rozprawie.

II. Cel pracy i zastosowane metody badań

Celem pracy było „rozpoznanie procesów hydrogeochemicznych, w tym procesów związanych z interakcjami woda-skała- CO_2 , odpowiedzialnych za współczesny skład chemiczny szczaw chlorkowych w transgranicznym obszarze Krynicy-Wysowej-Cigel'ki”.

Do osiągnięcia tego celu Doktorantka dochodziła kilkoma krokami. Na początku

- a) uzyskała w latach 2014-2015 własne wyniki badań:
 - 41 pełnych analiz fizyczno-chemicznych,
 - 16 oznaczeń trwałých izotopów tlenu i wodoru wód,
 - 40 oznaczeń izotopów radu i uranu,
 - 11 oznaczeń izotopów chloru,
 - 11 analiz składu mineralnego osadów wytrącających się z poszczególných ujęć, a także
- b) zebrała archiwalne wyniki:
 - około 470 wcześniejszych analiz (z lat 1916-2014) oraz
 - 14 analiz izotopów trwałých tlenu i wodoru (lata 1994-2012).

Dysponując już licznymi wynikami Doktorantka przeprowadziła:

- c) analizę zależności pomiędzy poszczególnymi stężeniami jonów i/lub mineralizacją wód,
- d) modelowanie geochemiczne równowag roztworów wodnych z wybranymi substancjami mineralnymi,
- e) analizę zmienności składu chemicznego wód zarówno w układzie przestrzennym, jak i czasowym (trendy zmian),
- f) analizę dopuszczalnych wahań badanych parametrów wód, zwłaszcza tych mających znaczenie w balneoterapii,

- g) własną identyfikację genezy i wieku tytułowych szczaw chlorkowych na podstawie badań izotopowych tlenu i wodoru,
 - h) własną hipotezę o pochodzeniu chloru ze stref subdukcji w wodach na podstawie jego składu izotopowego,
 - i) analizę wpływu składu mineralogicznego osadów wytrącających się z wód na wyjaśnienie procesów odpowiedzialnych za formowanie się składu chemicznego szczaw,
 - j) określenie dopuszczalnej dawki obciążającej wynikającej z obecności radionuklidów w spożywanych wodach,
- i w końcu przeprowadziła wszechstronną
- k) identyfikację procesów kształtujących skład chemiczny i właściwości fizyczne tytułowych szczaw chlorkowych oraz
 - l) zaprezentowała zagadnienia związane z genezą dwutlenku węgla.

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

III. Zalety pracy

Recenzowana praca po raz pierwszy tak szczegółowo i wieloaspektowo przedstawia studium hydrogeochemiczne karpackich szczaw chlorkowych, znacznie rozwijając i poszerzając wcześniejsze prace Świdzińskiego (1972), Zuberka (1987) oraz Rajchel (2012 i 2013) i inne. Wielką zaletą pracy jest to, że Doktorantka zrealizowała temat podchodząc do niego w sposób kompleksowy i interdyscyplinarny, klasyczne metody hydrogeologiczne uzupełniając metodami z zakresu chemii, fizyki, mineralogii i modelowania komputerowego.

Doktorantka:

- a) wykazała, że szczawy chlorkowe należą do różnych typów hydrogeochemicznych – przechodzą one od typu $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na}$, przez $\text{HCO}_3\text{-Cl-Na-(Ca)-(Mg)}$ i $\text{HCO}_3\text{-Na-(Ca)-(Mg)}$ po $\text{HCO}_3\text{-Na}$;
- b) stwierdziła istnienie liniowej zależności mineralizacji wód z głębokością do ok. 1000 m oraz logarytmicznej zależności pomiędzy pH a mineralizacją wód;
- c) przeprowadziła skrupulatną analizę składu chemicznego wód (jony główne, składniki swoiste, mineralizacja, odczyn) zwracając uwagę m.in. na obecność tzw. składników niepożądanych w nadmiernych ilościach i toksycznych występujących w ilościach ponadnormatywnych – bar, nikiel, arsen, chrom, rtęć.
- d) wykazała, stosując wskaźniki hydrochemiczne, że szczawy chlorkowe:
 - wzbogacone są w brom pochodzący z diagenetyzacji osadów organicznych (wskaźnik $\text{Cl}^-/\text{Br}^- < 288$),
 - zawierają składową diagenetyczną ($r \text{Na}^+/\text{Cl}^- > 1$),
 - są wodami występującymi głęboko pod powierzchnią Ziemi ($r \text{SO}_4^{2-} \cdot 100/\text{Cl}^- < 1$), a część wód ma znaczący udział składowej infiltracyjnej ($r \text{SO}_4^{2-} \cdot 100/\text{Cl}^- > 10$),
- e) dzięki przeprowadzonemu modelowaniu hydrogeochemicznemu z wykorzystaniem programu Phreeqc określiła stany równowagi (SI – Saturation Index) pomiędzy roztworem wodnym a pewnymi substancjami mineralnymi. Wykazała Ona dla większości wód istnienie równowagi roztworu względem syderytu i chalcedonu oraz jego przesylenie względem kalcytu, aragonitu, magnezytu i dolomitu.
- f) przeprowadziła indywidualnie dla każdego z ujęć analizę zmian w czasie stężeń poszczególnych jonów głównych, składników swoistych oraz mineralizacji, stwierdzając, że w zbiorach danych analitycznych (ponad 450 analiz chemicznych z okresu lat 1916-2014) tylko w pojedynczych przypadkach wykazano istotne statystycznie zmienności stężeń; tak więc badane wody charakteryzują się dużą stabilnością ich

składu nie przekraczając zakresu dopuszczalnych wahań. Najmniejszymi wahaniami charakteryzowały się stężenia jonów głównych, większymi zaś stężenia składników swoistych i mineralizacja wód;

- g) stwierdziła, opierając się na składzie stabilnych izotopów tlenu i wodoru wód, że na badanym obszarze występują szczawy chlorkowe trzech typów genetycznych: a) diagenetyczne, b) infiltracyjne i c) mieszane, a w niektórych z tych ostatnich (ujęcia Zuber I, II, III i IV w Krynicy-Zdroju oraz Z-6 w Złockiem) widoczne jest przesunięcie w składzie izotopowym tlenu wynikające z wymiany izotopowej wody z CO₂;
- h) podała stężenia radu i uranu w wodach wskazując, że wzrost stężeń radu zależy od głębokości ujęcia wód i wzrostu mineralizacji, uranu zaś od wartości Eh, pH i zawartości CO₂. Autorka zwróciła też uwagę na stosunkowo wysokie stężenia izotopów radu w części ujęć oraz uranu tylko w jednym z nich, a także na fakt, że stężenia te nie stanowią zagrożenia radiologicznego dla ludzi;
- i) wykonała innowacyjne w przypadku szczaw chlorkowych analizy izotopowe chloru przydatne w określeniu jego genezy. Autorka wprowadza tu do dyskusji nad genezą wód nowy pogląd o pochodzeniu w nich chlorków, przynajmniej częściowo, ze stref subdukcji;
- j) szczegółowo zbadała osady autogeniczne tworzące się w wypływach szczaw chlorkowych i na podstawie analiz mineralogicznych wydzieliła trzy ich typy – żelaziste, węglanowo-żelaziste i – nowy typ osadów - czyste węglanowe. W osadach dominują wodorotlenki żelaza (ferrihydryt i goethyt) oraz minerały węglanowe (kalcyt, aragonit, dolomit, syderyt), choć w nowo wydzielonym typie pojawiają się rzadziej spotykane monohydrokalcyt i nesquehonite;
- k) przeprowadziła obliczenia stężeń rozpuszczonego w wodach dwutlenku węgla (CO_{2(aq)}) wykorzystując program Geochemist's Workbench ver 8.0 i na podstawie wielkości stosunku CO_{2(g)}/CO_{2(aq)} zwróciła uwagę, że stosunek ten jest wyższy w szczawach, w których obecna jest składowa infiltracyjna, a niższy w szczawach, w których dominuje składowa diagenetyczna. Autorka przychyliła się do poglądów o subdukcyjnym pochodzeniu tego gazu, tworzącego się w warunkach wysokotemperaturowego przeobrażania lub przetapiania skał węglanowych;
- l) na podstawie dotychczasowej wiedzy, znacząco przez Nią uzupełnionej i poszerzonej, przedstawiła procesy kształtujące skład karpackich szczaw chlorkowych i warunki, w których one zachodzą, dochodząc w końcu do konkluzji, że skład szczaw mógł formować się nie tylko z wód pochodzenia diagenetycznego i infiltracyjnego, ale mogły w nim brać udział inne wody typu Cl-Na pochodzące z: - podłoża płaszczowiny magurskiej, - roztworów hydrotermalnych, a także - wód uwolnionych ze strefy subdukcji.

Praca ma znaczenie zarówno naukowe, jak i praktyczne – pozwala na określenie kierunków i zasad ochrony tych specyficznych głębokich wód. 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 niezwykle sumiennie adiustacja językowa oraz staranna szata graficzna.

W efekcie powyższych prac i interdyscyplinarnego podejścia do postawionego celu powstała dysertacja przedstawiająca spójny obraz formowania się rzadkich w przyrodzie tzw. szczaw chlorkowych. Jest to niekwestionowane osiągnięcie pracy.

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

IV. Uwagi krytyczne

a) Uwagi merytoryczne

- 1) Szczawy chlorkowe, będące przedmiotem niniejszej dysertacji, są wodami występującymi w obrębie płaszczowiny magurskiej na obszarze od Szczawy na zachodzie, poprzez Krościenko, Szczawnicę, Żegiestów, Muszynę, Krynicę, Wysową po Bardejovské Kupele po słowackiej stronie granicy państwa. Dlaczego w pracy zajęto się tylko transgranicznym obszarem pomiędzy Zubrzykiem a Bardejovskimi Kupelami, pomijając wody trzech pierwszych z wymienionych miejscowości?
- 2) Badając stabilność składu chemicznego wód z wielu ujęć (rozdz. 6.2), sprawdzano czy wartości pojedynczych oznaczeń nie wychodzą poza pewne dopuszczalne granice, mniej zwracając uwagę na:
 - spadek zawartości niektórych jonów (np. jony jodkowe w ujęciach Zuber III i IV – ryc. 52 i 53),
 - chwilowe zmiany zachodzące w ujęciach (np. ok. 1989 r. w ujęciu Zofia II w Żegiestowie – ryc. 59, czy po 1987 r. w ujęciu Anna (W-13) w Wysowej – ryc. 64),Przed poddaniem analizie zmian czasowych poszczególnych parametrów wód ważnym krokiem – brakującym jednak w pracy - jest analiza funkcjonowania rozpatrywanych ujęć na przestrzeni lat. Zmiany techniczne w konstrukcji ujęć, awarie złoża, prace ziemne wykonywane w pobliżu mogą znacząco wpływać na obserwowane zmiany w składzie chemicznym wód, a tym samym na ich stabilność.
- 3) s. 148¹¹ i nast. oraz s. 214¹³ – w zamieszczonym tu tekście podano, że przesunięcie składu izotopowego wód z otworów Zuber spowodowane jest wymianą izotopową pomiędzy cząsteczkami wody a CO₂, co ma ilustrować dodatkowo wykres na ryc. 89. Jednakże wymiana izotopowa tlenu pomiędzy wodą a CO₂ powoduje na wykresie $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{H}$ poziome przesunięcie składów wód w lewo od światowej linii opadów, natomiast na ryc. 89 widzimy przesunięcie składów zuberów w prawo – proszę o wyjaśnienie tej niezgodności.
- 4) Praca zawiera zgrabnie poprowadzone interdyscyplinarne podejście do tytułowego zagadnienia określenia warunków formowania się składu chemicznego karpackich szczaw chlorkowych. I choć praca - oparta w większości na własnych wynikach - stanowi klarowne dzieło, daje się odczuć wrażenie pewnego jej zawieszenia w przestrzeni naukowej – brakuje tu odniesień uzyskanych wyników do rezultatów wcześniejszych badań różnych autorów – tytuły ich prac są skrzętnie wymienione, ale aż prosi się o naświetlenie uzyskanych wyników własnych w świetle istniejącej wiedzy. Dotyczy to np.:
 - a) mineralogicznego badania osadów wytrącających się na wypływach szczaw; na początku rozdziału 10 (s. 168) stwierdzono, że zagadnieniem tym zajmowało się wielu wymienionych tu autorów już od 1984 r., ale ani w tym rozdziale, ani we wnioskach (s. 215) nie ma odniesienia do efektów wcześniejszych prac, np. Rajchel (2012);
 - b) identyfikacji procesów kształtujących skład fizykochemiczny szczaw chlorkowych (rozdział 11); które z procesów są efektem rozważań Doktorantki, a które tylko przytacza i rozwija, jak one się mają do wcześniejszych poglądów np. Świdzińskiego (1972), Zuber (1987) i innych?
 - c) pochodzenia dwutlenku węgla; w rozdziale 12 na s. 189¹³ czytamy „Według autorki wody w rejonie badań zasilane są CO₂ powstającym w wyniku procesów zachodzących w głębi Ziemi”. Jak ten pogląd ma się do omówionych na wcześniejszych

stronach sześciu różnych propozycji kilkunastu innych autorów? Dopiero we wnioskach na s. 213 dowiadujemy się, że „Autorka przychyliła się” do jednej z nich.

- d) składu izotopów trwałych tlenu i wodoru badanych wód oraz zawartości w nich trytu; do rozważań przyjęto tylko po jednym ich oznaczeniu w poszczególnych ujęciach. Jak te wyniki mają się jednak do licznych oznaczeń publikowanych i niepublikowanych już od 1980 r.? Ich zmienność w czasie może walcie wpłynąć na poglądy o genezie wód.
- e) zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w wodach; do rozważań przyjęto również pojedyncze wyniki własnych badań izotopów uranu i radu. Jak one się mają do oznaczeń wcześniejszych, jak do wcześniejszych dawek obciążających mają się wartości zawarte w pracy?

b) Uwagi natury ogólnej

- 1) Jakie były kryteria doboru ujęć wód pobranych do analiz izotopów radu i uranu, chloru oraz tlenu i wodoru?
- 2) s. 69 – w równaniach (5) i (6) powinno zamienić się zmienne zależne i niezależne; na osi pionowej powinna znaleźć się mineralizacja wody, a równania powinny mieć postać
$$M = f(\text{HCO}_3^- \text{ lub } \text{Cl}^-).$$
- 3) s. 83₂ i od 237 – czy podział zbiorów danych na 5-6 klas jest wystarczający przy badaniu normalności ich rozkładu?
- 4) s. 88 – stwierdzono, że rozkład dwumodalny zawartości jakiegoś jonu w przypadku badanych wód może „sugerować, że jony pochodzą z dwóch różnych procesów np. chemicznych i mikrobiologicznych”. Zdaniem recenzenta bardziej odpowiada to mieszanin się dwóch wód różnych pod względem składu chemicznego.
- 5) W pracy odczuwa się brak interpretacji wykazanych zjawisk – np. odwrotna zmienność stężeń jonów (np. Na^+ i Ca^{2+} w ujęciu Józef I – ryc. 72, czy Cl^- i HCO_3^- w ujęciu Józef II w Wysowej – ryc. 74).
- 6) s. 146⁷ – brak trytu w wodzie może oznaczać, że woda w całości pochodzi sprzed ok. 60. lat – jak zostało napisane, ale może też oznaczać, że obecna w wodzie składowa młodsza też zawiera wodę o takim wieku.

c) Uwagi natury technicznej

- 1) Brak tytułu rozdziału 6.1 tak w tekście, jak i w spisie treści.
- 2) Nazwy miejscowości uzdrowiskowych powinno pisać się w pełnej formie – Krynica-Zdrój, Żegiestów-Zdrój itd. W rozdziale 14 zapisy te są prawidłowe.
- 3) Nazwy ujęć otworowych *Zuber* pisze się przez duże *Z*, nazwy typu wody zaś przez małe *z* – *zuber*y.
- 4) s. 68⁵, 72¹, 212₁₀, 213₁ – *mineralizacja* wody nie jest *składnikiem swoistym*.
- 5) tab. 13 i 14 – w podpisie tabel zapisać co oznaczają pogrubione liczby.
- 6) Objąć w podpisach tabel 15 i 16 co oznaczają odpowiednio wartości N^* i df^* .
- 7) s. 141¹ – powinno być *Felter*, nie *Feltera*.
- 8) s. 145 – ryc. 87 i 88 – zamieszczone tu wartości nie są wielkościami efektu wysokościowego; brak również jednostek.
- 9) s. 146 – ryc. 89 – wykres wiele by zyskał, gdyby zamieścić na nim nazwy ujęć.
- 10) Nie ma *najniższego* (s. 147³) i *wyższego* (s. 148¹¹) składu izotopowego wód.

- 11) s. 163 – ryc. 93 – brak oznaczenia tu podgrup 1a i 1b wód.
- 12) s. 169 – ryc. 96 – brak skal obrazów.
- 13) s. 206⁴ – wymieniono tu sześć obszarów górniczych - w bazie MIDAS znajduje się ich je-denaście.
- 14) s. 208 – ryc. 114 nie przedstawia rozlewni wody mineralnej w Krynicy, a budynek uzdro-wiskowej ciepłowni z reklamą rozlewni.
- 15) s. 220 – w piątej pozycji od góry powinno być *Przylibski T. A.*
- 16) Spis literatury – przedstawiając prace danego autora na początku zestawia się w kolej-ności chronologicznej prace jednoautorskie, potem dwuautorskie, a w końcu wieloau-torskie; p. np. prace Oszczycki (s. 225-226).
- 17) Brak w wykazie literatury pracy Baco (1996) powołanej na s. 31₄.
- 18) s. 231 – Doktorantka powinna tu umieścić swoje nazwisko, jako autorki fotografii.

V. Zakończenie

Pomimo szeregu uwag, głównie nie merytorycznych, uważam, że praca mgr inż. Pauliny Dembskiej-Sięka 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 kilka uzdrowisk w Polsce i w Słowacji uzyskało znaczący materiał naukowy i promocyjny.

Reasumując, otrzymane w recenzowanej rozprawie rezultaty stanowią znaczny wkład w rozpoznanie warunków formowania się cennych w lecznictwie uzdrowiskowym szczaw chlorkowych występujących w centralnej części Karpat polskich. Po uwzględnieniu przedsta-wionych uwag powinna ona zostać jak najszybciej opublikowana.

Uważam, że recenzowana praca spełnia ustawowe wymogi stawiane pracom doktorskim i wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Pauliny Dembskiej-Sięka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

