



AGH AKADEMIA GÓRNICZO – HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

Dr hab. inż. Alicja Kicińska, prof. AGH
Katedra Ochrony Środowiska
kicinska@agh.edu.pl

Kraków 15 grudnia 2020r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Weroniki Nadłonek

Podstawa Prawna

Recenzję rozprawy doktorskiej mgr Weroniki Nadłonek pt. „*Metale ciężkie i metaloidy (Zn, Pb, Cd, As, Sb) w glebach i odpadach na terenach hutnictwa rud Zn-Pb*” przygotowano na prośbę Dziekana Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach prof. dr. hab. Leszka Marynowskiego, na podstawie uchwały Rady Naukowej Instytutu Nauk o Ziemi, Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, podjętej w dniu 24 listopada 2020r.

Struktura pracy

Przedstawiona do recenzji dysertacja została zrealizowana pod kierunkiem Pana dr hab. Jerzego Cabały, prof. UŚ, w Instytucie Nauk o Ziemi, na Wydziale Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego. Praca zbudowana jest ze 120 stron maszynopisu oraz 15 załączników, na których znajduje się: 51 rysunków, 2 fotografie, 14 tabel oraz 222 pozycji literaturowych.

Rozprawa zbudowana jest z 8 rozdziałów zasadniczych, do których zaliczam: *Cel i przedmiot badań*, przegląd literaturowy dokonany w dwóch rozdziałach zatytułowanych – *Mobilność i biodostępność wybranych pierwiastków w środowisku* oraz *Geologia obszaru badań*, kolejnymi rozdziałami zasadniczymi są: *Metody badań*, *Wyniki badań*, *Statystyczna analiza wyników badań chemicznych* oraz *Dyskusja Wyników* i *Wnioski*. Do rozdziałów uzupełniających pracę zaliczam: krótkie *Wprowadzenie*, jak również znajdujące się w na początku pracy *Streszczenia* (napisane w języku polskim i angielskim). Dodatkowo na końcu rozprawy umieszczony został *Spis literatury*.

Pierwszy rozdział pracy zatytułowany «*Wprowadzenie*» jest krótkim uzasadnieniem podejmowanego w doktoracie tematu badawczego. W rozdziale drugim «*Cel i przedmiot badań*» Autorka rozprawy przedstawiła dwa główne i cztery szczegółowe cele podjętych przez siebie badań. Rozdział trzeci pracy, zatytułowany «*Mobilność i biodostępność wybranych pierwiastków w środowisku*» jest 23 stronicowym przeglądem literatury krajowej oraz światowej dotyczącym podejmowanego w doktoracie tematu badawczego. Doktorantka zapoznaje czytelnika z podstawowymi pojęciami naukowo-badawczymi podejmowanymi w pracach naukowych związanych z właściwościami i zachowaniem pierwiastków potencjalnie toksycznych (w tym metali ciężkich i wybranych metaloidów), ich źródeł, zawartości całkowitej oraz czynników wpływających na migrację metali ciężkich w środowisku oraz ich biodostępność. Autorka na podstawie danych literaturowych scharakteryzowała w sposób szczegółowy 14 wybranych pierwiastków (Ag, As, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, S, Sb, Sr oraz Zn), skupiając się na opisie ich form występowania w środowisku glebowym i oddziaływaniu na organizmy. Rozdział czwarty pracy «*Geologia obszaru badań*» to 4-stronicowy, zwięzły szkic geologiczny, na który składają się 3 rysunki (dwa przekroje i fragment mapy) oraz informacje zaczerpnięte z literatury dotyczącej geologii obszarów, z których pobrano próbki. W rozdziale piątym «*Metody badań*» Doktorantka w 3 podrozdziałach przedstawiła sposób przeprowadzenia badań terenowych i laboratoryjnych (oznaczenie całkowitej zawartości wybranych pierwiastków metodą jednostopniowej ekstrakcji chemicznej w stężonych kwasach, pomiarów pH i oznaczenie składu mineralnego metodą skaningowej mikroskopii elektronowej). W podrozdziale trzecim omówiona została metodyka wykonanych obliczeń statystycznych. Kolejny rozdział dysertacji «*Wyniki badań*» jest najobszerniejszym w całej pracy rozdziałem i liczy sobie 31 stron (tj. ok. ¼ objętości pracy). W trzech jego podrozdziałach Doktorantka przedstawia: zawartości 14 analizowanych pierwiastków w 86 pobranych próbkach materiału badawczego, wyniki oznaczeń kwasowości czynnej i potencjalnej dla 12 wybranych próbek oraz dla 10 wybranych próbek glebowych oznaczony został skład mineralny w oparciu o badanie SEM. «*Statystyczna analiza wyników badań chemicznych*» to siódmy rozdział pracy, liczący 8 stron, w którym zostały przedstawione wyniki obliczeń wskaźnika zanieczyszczenia wierzchniej warstwy gleby (CF), wskaźnika geoakumulacji (I_{geo}), współczynnika korelacji (r) oraz analizy czynnikowej. Kolejny rozdział «*Dyskusja wyników*» mieści się na 15 stronach. Autorka przedstawia w nim ocenę: odczynu badanych gleb, składu

mineralnego oraz statystyczną analizę uzyskanych przez siebie wyników badań. Doktorantka w tymże rozdziale dokonała oceny każdego z analizowanych obszarów badań (tj. Katowic, Rudy Śląskiej, Świętochłowic, Bytomia oraz rejonu Olkuskiego) pod kątem oznaczonych zawartości analizowanych pierwiastków. Dysertację podsumowuje rozdział «Wnioski» zajmujący 3 strony maszynopisu. Na końcu dzieła znajdują się: dziesiąty rozdział «Literatura» obejmujący 222 pozycje piśmiennictwa i 4 źródła internetowe oraz załączniki, na których umieszczono szkic z lokalizacją obszarów pobierania próbek, dokumentację fotograficzną z każdego opróbowanego obszaru, krótką charakterystykę miejsc pobrania próbek i zbiorczą tabelę wyników oznaczeń analizowanych pierwiastków.

Ocena merytoryczna dysertacji

Z uwagi na charakter pracy i specyfikę materiału badawczego, pozwolę sobie sformułować szczegółowe uwagi, a na końcu recenzji przedstawić ocenę całego dzieła.

Podjęta tematyka badawcza w przedłożonej do recenzji dysertacji była i jest nadal podejmowana przez wielu badaczy, reprezentujących różne ośrodki naukowe, co wynika z mnogości i złożoności przemian geochemicznych zachodzących w najbliższym środowisku (biotycznym i abiotycznym) sąsiadującym z terenami przemysłowymi, związanymi z wydobyciem i przeróbką rud Zn-Pb. Niewątpliwie do grona tychże badań należy zaliczyć pracę Pani mgr Weroniki Nadłonek. Cele sformułowane przez Doktorantkę na wstępie dzieła związane z: 1) rozpoznaniem stopnia akumulacji toksycznych metali ciężkich i metaloidów, 2) wykonaniem badań SEM/EDS metalonośnych faz i agregatów mineralnych dla poznania ich wtórnych przemian oraz składu chemicznego oraz 3) oceną poziomu zanieczyszczenia gleb zostały zrealizowane. Natomiast cel czwarty - określenie sposobu i dróg migracji badanych pierwiastków niewątpliwie może stanowić podstawę do dalszej dyskusji naukowej.

Tytuł dysertacji dość jednoznacznie sugeruje, że w treści dzieła Autorka odniesie się do 5 wybranych pierwiastków, którymi są: Zn, Pb, Cd, (zwane przez Doktorantkę metalami ciężkimi) oraz As i Sb (zaliczane do grupy metaloidów). Podczas gdy jej zawartość obejmuje znacznie szersze spektrum (aż o 11 dodatkowych) pierwiastków, jakimi są: Ag, Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, S, Sr. W rozdziale 5. *Metody badań*, w podrozdziale 5.2.1. *Analizy chemiczne* ilość ta jest jeszcze większa, bo obejmuje dodatkowo Ni, którego oznaczeń jednak nie przedstawiono i omówiono w pracy. Skąd wynikają takie różnice? Dlaczego Doktorantka dokonała tak

znaczącego rozszerzenia zakresu analizowanych pierwiastków? I na podstawie jakich przesłanek do tej grupy włączyła S, skoro nie jest ani metalem ciężkim ani metaloidem?

Badany materiał był dość zróżnicowany, stanowiły go gleby i odpady (powydobywcze oraz pohutnicze). Pewnym mankamentem przeprowadzonych analiz jest fakt, że nigdzie w pracy Autorka wyraźne nie dokonała podziału i nie omówiła uzyskanych wyników dla obu tych grup oddzielnie, co byłoby niewątpliwie korzystniejsze dla przejrzystości pracy i uzyskanych z przeprowadzonych badań wyników. Zdaniem recenzenta nie można traktować odpadów wydobywczych (poflotacyjnych) jako gleby, tym bardziej żużli. Geneza tych materiałów jest zdecydowanie inna, podobnie jak i ich obecność oraz funkcja w środowisku. Nasuwa się również pytanie, jaki jest sens liczenia CF lub I_{geo} dla żużli? Albo dla odpadów wydobywczych? Obowiązujące prawo jednoznacznie determinuje miejsce składowania poszczególnych grup odpadów (w tym żużli, które ze względu na swoje właściwości mogą nawet być zaliczane jako odpady niebezpieczne), jednoznacznie też określone są metody zabezpieczania transmisji zanieczyszczeń na tereny sąsiadujące ze składowiskami tego typów odpadów.

Liczba pobranych próbek gleb przez Doktorantkę wynosi 70 (z ogólnej ilości 86 pobranych prób), co wskazuje na wystarczającą liczebność, pozwalającą na prawidłowe wnioskowanie geochemiczne. Ale jeśli tę ilość rozbijemy na poszczególne obszary, to ich zakres waha się od 4 do 13? Co zatem było podstawą (przesłanką) do tak zróżnicowanej ilości pobranego materiału badawczego? I czy taka ilość jest wystarczająca by móc wiarygodnie ocenić stan środowiska glebowego, na obszarach mocno zróżnicowanych pod kątem rodzaju eksploatowanych i przetwarzanych rud metali?

Wykorzystane narzędzia statystycznej analizy (współczynnik korelacji, PCA) niewątpliwie są powszechnie stosowane i mogą być pomocne przy „określanu sposobu i dróg migracji badanych pierwiastków” (cel 4 rozprawy), ale zdaniem recenzenta należałoby się w tym względzie posłużyć dodatkowo określeniem form związania kationów metali (poprzez chemiczne ekstrakcje jedno- i wielostopniowe), jak również uwzględnić pozostałe istotne czynniki (fizyczne, chemiczne jak również biologiczne) wpływające na zawartości metali ciężkich i metaloidów w glebach, tj. warunki klimatyczne, morfologię terenu, pokrycie szatą roślinną czy odległość od głównego emitera i położenie względem róży wiatrów i inne. Użyte metody oznaczania stężeń analizowanej grupy pierwiastków dla większości badanego materiału były wystarczające. Jednakże w większości oznaczone zawartości Zn i Pb oraz

sporadycznie As i Mn były >10 000 mg/kg (Zał. 15), co z punktu widzenia możliwości porównania wyników badań Doktorantki i innych autorów jest dość utrudnione. Pewnym mankamentem pracy jest brak oceny wiarygodności przeprowadzonych badań. Autorka co prawda pisze o „kontrola jakości pomiarów instrumentalnych potwierdzonych poprzez analizę próbek ślepych, podwójnej analizy próbek oraz materiałów odniesienia” ale w pracy nie umieszcza żadnych konkretnych wartości LOQ czy QA, a szkoda skoro zostały wykonane. W opisie metodyki badań (analizy chemiczne) brakuje miana roztworów użytych do ekstrakcji chemicznej, jak również stosunku fazy stałej do roztworu. Z kolei w przypadku metodyki oznaczenia pH dla 12 wybranych próbek (niekoniecznie gleb, bowiem próbka OF1 wg. Zał. 15 jest odpadem flotacyjnym) wskazane byłoby poddanie procesowi wytrząsania zawiesin, w celu ustalenia równowagi jonowej. Wówczas badane zmiany pH w interwale czasowym 0-7.5 h byłyby zdecydowanie mniejsze (uwzględniając również błędy pomiarowe).

Najmocniejszą stroną pracy, zdaniem recenzenta jest rozdział 6.3. *Skład mineralny gleb* oraz wnioski sformułowane na podstawie przeprowadzonych badań. Duża ilość przebadanego materiału i wyważone podsumowanie są niewątpliwie cennym wkładem w rozpoznanie mineralogii gleb na terenach zanieczyszczonych przemysłem wydobywczo-przeróbczym rud Zn-Pb.

Dyskusja wyników należy również do mocnych stron rozprawy. Autorka w sposób wyważony i dogłębny analizuje uzyskane przez siebie wyniki badań, porównując je do danych opublikowanych przez innych autorów, wskazując oraz trafnie komentując podobieństwa i różnice w zakresie otrzymanych wyników badań.

Końcowy rozdział *Wnioski*, jest niezwykle dojrzały, doskonale podsumowuje efekty przeprowadzonych badań. Nie wnoszę do ich treści żadnych uwag.

Uwagi edytorskie

Doktorantka w swojej pracy nie ustrzegła się drobnych błędów redakcyjnych, które nie wpływają na ocenę merytoryczną dysertacji, ale z uwagi na rolę przypisaną recenzentowi pozwolę sobie o nich wspomnieć:

- w spisie treści, zdaniem recenzenta powinny być umieszczone podrozdziały niższego rzędu (tj. 5.2.1, 5.2.2, 5.2.3) gdyż widnieją one w pracy,

- strona 22, 6 linia od dołu strony, jest „ważnym mikroelementem” winno być „ważnym makroelementem”,
- strona 36, 4 linia od dołu strony, jest „Chasapis i in., 2012; Chasapis i in., 2020” winno być „Chasapis i in. 2012; Chasapis i in., 2020”,
- strona 36, 10 linia od dołu strony, jest „Degryse i in., 2006” winno być „Degryse i in., 2006”,
- strona 39, Rys. 3. oraz str. 40 Rys. 4 – brak części objaśnień użytych szrafur i symboli,
- strona 41, 3 linia od góry strony jest „ośmiu” winno być „siedmiu”.

Ocena ogólna dysertacji

Reasumując, uważam że przedstawiona do recenzji praca doktorska mgr Weroniki Nadłonek jest ciekawym opracowaniem, dotyczącym oceny zawartości wybranych pierwiastków potencjalnie toksycznych w glebach na terenach hutnictwa rud Zn-Pb. Doktorantka dowiodła, że potrafi korzystać z literatury fachowej oraz w sposób zadowalający zaplanować i przeprowadzić badania metodyczne związane z tą tematyką. Zdaniem recenzentki sformułowany problem badawczy został osiągnięty. Lektura dysertacji robi dobre wrażenie. Wykorzystany przez Doktorantkę warsztat naukowo-badawczy jest wystarczający, by uzyskane wyniki umożliwiły osiągnięcie zakładanych na wstępie celów pracy. Praca nie budzi zastrzeżeń pod względem formalnym i merytorycznym.

W związku z powyższym uważam, że rozprawa doktorska mgr Weroniki Nadłonek zatytułowana „*Metale ciężkie i metaloidy (Zn, Pb, Cd, As, Sb) w glebach i odpadach na terenach hutnictwa rud Zn-Pb*” spełnia wymagania stawiane pracom na stopień doktora (art. 13. Ust.1), w rozumieniu Ustawy „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku (wraz z późniejszymi zmianami, w tym Dz.U. 2017r. poz. 1789) i wnioskuję do Rady Naukowej Instytutu Nauk o Ziemi, Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach o dopuszczenie mgr Weroniki Nadłonek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Łączę wyrazy szacunku,

