dr hab. Stanisław Wołkowicz
prof. instytutu
Państwowy Instytut Geologiczny
Państwowy Instytut Badawczy
00-975 Warszawa, ul Rakowiecka 4

Warszawa, 3 luty 2021 r.

Recenzja

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*".

Recenzja została wykonana na zlecenie prof. dr hab. Leszka Marynowskiego,
Dziekana Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

Recenzowana rozprawa doktorska mgr Weroniki Nadłonek pt. „*Metale ciężkie i metaloidy (Zn, Pb, Cd, As, Sb) w glebach i odpadach na terenach hutnictwa rud Zn-Pb*" została wykonana pod kierunkiem Pana dr hab. Jerzego Cabały, prof. UŚ. Rozprawa liczy 120 stron. W tekście zawartych jest 51 rysunków i 14 tabel. Spis literatury obejmuje 226 pozycji, w tym 4 internetowe, a cytowane prace w zdecydowanej większości zostały opublikowane w ostatnich kilku - kilkunastu latach. Rozprawę uzupełnia 15 załączników: 13 prezentujących mapy miejsc poboru próbek i dwie tabele informujące o charakterystyce miejsc poboru próbek i wynikach ich analiz.

Merytoryczna część rozprawy została podzielona na 9 rozdziałów.

Wprowadzenie to właściwie jednostronicowa informacja, lakoniczna informacja o związku zanieczyszczenia środowiska z wielowiekową historią wydobycia i przeróbki rud Zn-Pb na obszarze śląsko-krakowskim.

Rozdział drugi „ ***Cel i przedmiot badań***" ma podobną objętość. Doktorantka za cel swoich badań przyjęła określenie stopnia akumulacji metali ciężkich i metaloidów w glebach i odpadach 7 poletek badawczych związanych z górnictwem i przeróbką rud Zn-Pb. Próbki pobierano z warstwy przypowierzchniowej (0,0-0,3 m). Zaplanowano analizy chemiczne próbek, badania mineralogiczne za pomocą mikroskopu elektronowego oraz prace interpretacyjne ukierunkowane na określenie sposobu migracji zanieczyszczeń oraz ocenę poziomu zanieczyszczenia gleb.

Rozdział trzeci ***Mobilność i biodostępność wybranych pierwiastków w środowisku***, to jeden z najobszerniejszych rozdziałów pracy (24 strony), zawiera ogólne informacje o źródłach metali ciężkich i metaloidów na obszarach poddanych długotrwałej antropopresji związanej z eksploatacją i przeróbką rud metali oraz charakterystyką geochemiczno - mineralogiczną dyskutowanych w dysertacji metali i metaloidów. Jest to niejako obowiązkowy rozdział w rozprawach z dziedziny geochemii środowiska, zwykle bazujący na studium literatury przedmiotu. Doktorantka nie ustrzegła się szeregu usterek. Przykładowo, na str. 16 znajduje się stwierdzenie dotyczące gleb o odczynie kwaśnym (pH<6,5). Odczyn ten jest charakterystyczny dla gleb lekko kwaśnych (6,5-do 5,6), gleby kwaśne mają pH w granicach 4,6 – 5,5. Na stronie 17 znajdziemy informacje o zawartości srebra w glebach organicznych i glebach winnic. O ile w systematyce gleb są wyróżniane gleby organiczne, o tyle określenie „gleby winnic" odnosi się do sposobu użytkowania a nie do typu gleby. Doktorantka dość oszczędnie informuje o wynikach badań z obszaru Polski, przykładowo, opisując arsen warto wspomnieć o zawartościach tego pierwiastka w polskich węglach, glebach Górnego Śląska czy osadach wodnych w rejonie złotego Stoku. W odniesieniu do baru warto odnieść się do wysokich zawartości tego pierwiastka w Sudetach, gdzie jego podwyższone zawartości związane są z obecnością intruzji granitoidowych. Opisując cechy czy własności poszczególnych pierwiastków czy rozwijając mineralogiczne aspekty problematyki Doktorantka często powołuje się na literaturę typu podręcznikowego (np. Bolewski, 1975), a niekiedy sposób cytowania powoduje, że można odnieść wrażenie jakoby autorzy podręcznika czy cytowanego

artykułu specjalistycznego odkryli właściwość znaną od ponad stu lat. W przygotowaniu do druku tego typu cytowania należy pominąć.

Rozdział czwarty ***Geologia obszaru badań*** w zwięzły sposób przedstawia ogólną budowę geologiczną obszaru badań z pewnym naciskiem położonym na powierzchnię terenu, która w dużym stopniu determinuje chemizm gleb. Rozdział ten dopełniają 3 ryciny (dwa przekroje i 1 mapa geologiczna).

Rozdział piąty ***Metody badań*** zawiera informację o metodyce poboru próbek terenowych do badań laboratoryjnych, badaniach laboratoryjnych (oznaczenia pierwiastków głównych i śladowych, pH, badaniach faz mineralnych za pomocą mikroskopu scaningowego) i metodologii badań statystycznych. Oceniając ten rozdział recenzentowi brakuje przede wszystkim pełnej informacji o tym jakie pierwiastki były oznaczane z jakimi limitami detekcji. Krótka informacja o tym, że do analiz nie zostały wykorzystane wyniki tych pierwiastków, których poziom koncentracji był niski jest stanowczo niewystarczająca. Jest to dość częsty błąd metodyczny młodych badaczy, którzy korzystają z odległego laboratorium, w odniesieniu do którego zlecający ma niewielki (o ile w ogóle ma) wpływ na metodę oznaczania, kierują się wyłącznie ceną oznaczenia analitycznego. Powoduje to jednak, że pozyskane w ten sposób wyniki oznaczeń laboratoryjnych mają dość ograniczoną przydatność. Dotyczy to zarówno dolnej granicy oznaczalności jak i górnej. Informacja, że jakiegoś pierwiastka, w przypadku recenzowanej rozprawy ołowiu czy cynku, jest ponad 10 000 mg/kg, jest informacją bezwartościową, zwłaszcza że dotyczy to większości lub znacznej części badanych próbek. W przypadku chemicznych oznaczeń laboratoryjnych jakość oznaczeń jest proporcjonalna do ich ceny.

W rozdziale szóstym ***Wyniki badań***, w pierwszym jego podrozdziale, Doktorantka przeprowadza charakterystykę geochemiczną i mineralogiczna gleb i odpadów, szczegółowo opisując zmienność poszczególnych pierwiastków w zbadanych próbkach z podziałem na lokalizację miejsc pobrania. Ta część dysertacji jest bogato ilustrowana histogramami zawartości oraz wykresami skrzynkowymi. Ryciny te uwidaczniają graficznie ogromną zmienność zawartości poszczególnych pierwiastków, co w wymiarze liczbowym znajduje swoje odbicie w Tabeli 2, w której są zestawione parametry statystyczne zawartości pierwiastków w glebach i odpadach. Miarą zmienności zbioru są bardzo wysokie wartości odchylenia standardowego. Analizując histogramy trudno jest ustalić zasadę, jaką kierowała się Doktorantka przy podziale na klasy. Czasami są to równe przedziały (np. żelazo – co 5%), czasami jest to podwajanie wielkości (np. magnez: 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6 itd.), ale najczęściej są granice klas są kreowane dowolnie (np. bar: 10, 20, 40, 80, 100, 500, 1000, 2000, 4000). W tym ostatnim przypadku wysnuwanie wniosku, że rozkład jest dwumodalny, co zdaniem Doktorantki może wskazywać na pochodzenie baru z dwóch różnych źródeł, jest dość wątpliwe. Zapewne inaczej będzie wyglądał ten histogram, gdyby w zakresie niskich wartości 10, 50 i 100. Wówczas histogram byłby prawdopodobnie jednomodalny. Zróżnicowanie źródeł pochodzenia baru zapewne istnieje, ale nie wynika ono z charakteru histogramu, lecz Doktorantka posiada informację pochodzącą z danych literaturowych, że obszary pogalmanowe w Bukownie są zasobne w bar, a w innych lokalizacjach, które mają odmienną budowę geologiczną zawartości baru są niskie. Uwaga techniczna do tej części pracy – wykresy skrzynkowe stanowią trzy ryciny (19-21), powinny stanowić jedną, podział arkartkowy – nie ma merytorycznego przesłania. Po tej części charakterystyki geochemicznej dość nieoczekiwanie Doktorantka umieściła coś w rodzaju podrozdziału, który jest zatytułowany *Koncentracje pierwiastków w glebach*. Przeprowadza w nim podobną analizę geochemiczną jak poprzednio, ale nie w odniesieniu do 86 próbek, lecz tylko 70. Należy więc rozumieć, że pozostałe 16 próbek nie reprezentuje gleby lecz odpady, które stanowią jedno z mediów wskazanych w tytule dysertacji. Jeżeli wszystkie 70 próbek reprezentują gleby warstwy powierzchniowej (topsoil), to niewątpliwie ta analiza danych analitycznych metodami statystycznymi jest bardziej uzasadniona niż analiza zbioru o mieszanym charakterze, w którym mamy zgormadzone zarówno gleby jak i odpady. Analiza statystyczna niejednorodnego zbioru jest błędem metodycznym. W tej części Doktorantka opisując zmienność zawartości poszczególnych pierwiastków ściśle nawiązuje do miejsc ich pobrania, a obliczone wartości mediany odnosi do tła regionalnego.

Bardzo interesujący jest podrozdział ***Skład mineralny gleb***, w którym Doktorantka prezentuje wyniki swoich badań mikroskopowych. Tabela 11 ilustruje stwierdzone minerały i fazy mineralne oraz ich przybliżony udział ilościowy. Ta część pracy jest dobrze ilustrowana zdjęciami mikroskopowymi i widmami EDS co ciekawszych faz mineralnych.

Ważny dla całej dysertacji jest rozdział siódmy ***Statystyczna analiza wyników badań chemicznych***, w którym Autorka dokonuje oceny stopnia zanieczyszczenia badanych gleb za pomocą wskaźnika zanieczyszczenia CF i wskaźnika geoakumulacji I_{geo}. Biorąc pod uwagę wcześniej zaprezentowane porównanie uzyskanych wyników z regionalnym tłem geochemicznym nie może budzić zdziwienia fakt, że wskaźnik CF dla zdecydowanej większości próbek przekracza wartość 6, co świadczy o bardzo silnym zanieczyszczeniem szeregiem toksycznych pierwiastków, takich jak arsen, ołów, antymon, cynk, kadm, miedź czy antymon. Stan jakości badanych gleb dobrze ilustrują diagramy kołowe. Wartości wskaźnika I_{geo} potwierdzają obecność zanieczyszczenia od silnego do ekstremalnie silnego praktycznie dla wszystkich toksycznych pierwiastków. W kolejnych podrozdziałach Doktorantka skrótowo komentuje obliczone współczynniki korelacji Pearsona i wyniki analizy czynnikowej. Silne skorelowanie wykazuje tylko trzy pary pierwiastków (Mg-Ca, Sb-Cu i Sb-Sr), dość liczne pary wykazują umiarkowaną istotna korelację dodatnią. Większość par pierwiastków nie wykazuje istotnego skorelowana. Analiza czynnikowa pozwoliła doktorantce na wyróżnienie czterech czynników grupujących pierwiastki o zbliżonym źródle pochodzenia. Czynnik pierwszy obejmuje kadm, miedź, antymon oraz stront i według Doktorantki ma on charakter antropogeniczny, podobnie jak drugi, obejmujący arsen, ołów, cynk, żelazo i srebro. Czynnik trzeci obejmuje wapń, magnez oraz siarkę, i dopiero z lektury dalszych rozdziałów dysertacji wynika, że zdaniem Autorki ma on charakter geogeniczny i/lub mieszany. Czynnik czwarty obejmuje bar i słabo skorelowany z nim mangan. Doktorantka nie dokonuje oceny charakteru tego czynnika. Dłuższy wywód na ten temat znajduje się dopiero w kolejnym rozdziale.

W rozdziale ósmym ***Dyskusja wyników*** Doktorantka przeprowadza szczegółową i wieloaspektową analizę danych uzyskanych w trakcie realizacji swoich prac badawczych, dość obficie odnoszącą się do danych z literatury przedmiotu. Ważnym elementem decydującym o biodostępności metali i metaloidów jest pH środowiska glebowego. Doktorantka zręcznie porusza się w tej tematyce przedstawiając złożoność problematyki. Z jednej strony alkalizacji środowiska, a co za tym idzie i stabilizacji toksycznych pierwiastków, sprzyja obecność skał węglanowych w podłożu oraz opad pyłów pochodzących z emisji wysokiej (pyły ze spalania węgla), niska emisja, depozycja odpadów pohutniczych i popiołów. Z drugiej strony w deponowanych odpadach obecne są znaczące ilości siarczkowych minerałów żelaza i cynku, które w warunkach powierzchniowego wietrzenia są źródłem dużej ilości jonów siarczanowych, które mogą znacząco wpływać na obniżenie pH gleby i uruchomienie toksycznych pierwiastków. Proces ten jest zbieżny ze znanymi z literatury światowej procesami określanymi jako acid mining drainage (AMD) i acid rock dreinage (ARD). Równowaga geochemiczna takiego środowiska jest bardzo krucha i niewielki impuls może spowodować znaczące negatywne zmiany.

Obecność w glebach i odpadach wysokich zawartości pierwiastków takich jak Zn, Pb, Cu, As, Ba sprzyjają tworzeniu się nowych faz mineralnych. Ważną obserwacją Doktorantki jest stwierdzenie obecności agregatów tlenkowo-wodorotlenkowych żelaza, które są wzbogacone w takie pierwiastki jak cynk, kobalt, ołów czy miedź. Proces ten zmniejsza mobilność i biodostępność tych metali. W niektórych rejonach (Bytom, Ruda śląska, obszar olkuski) Autorka stwierdziła licznie występujące fazy siarczanowe, głównie drobnokrystaliczny gips, co świadczy Jej zdaniem o lokalnym rozwoju kwaśnego drenażu odpadów, a proces ten jest wciąż aktywny pomimo 100-letniego okresu ich składowania.

W części dotyczącej analizy wyników obliczeń statystycznych rozwinięte są rozważania, które w zdawkowej formie zostały przedstawione w rozdziale 7. Autorka słusznie zauważa, że w obszarach charakteryzujących się ekstremalnie silnymi zanieczyszczeniami udokumentowanymi wysokimi wskaźnikami I_{geo} i CF łatwiej jest znaleźć metalonośne fazy mineralne. W przeciwieństwie, umiarkowanie dodatnie współczynniki korelacji pomiędzy poszczególnymi metalami i metaloidami z

siarkń nie muszń oznaczaĺ obecnoŝci faz mineralnych ï noŝników tych pierwiastków. Te dwie konstatacje intuicyjnie wydajńsiň byĺ doŝĺ oczywiste.

W odniesieniu do analizy czynnikowej za antropogenicznym charakterem czynnika pierwszego przemawia to, ůe antymon wystňpuje w powiŕzaniu z kadmem i miedziń co moůe wskazywaĺ stopy jako Ŧródůo ich pochodzenia, a obecnoŝĺ strontu jest uzasadniona stosowaniem na masowń skalň wňglanowych topników, zwykle zawierajńcych podwyůszone zawartoŝci tego pierwiastka. Czynnik 2 jest interpretowany jako efekt zanieczyszczenia gleb dziaůalnoŝciń zwiŕzanń z przeróbkń rud Zn-Pb i skůadowaniem odpadów poprodukcyjnych. Czynnik trzeci Doktorantka gńczy z naturalnymi skůadnikami mineralnymi gleby lub litologiń podůoůa. Autorka pracy dopuszcza moůliwoŝĺ wprowadzenia do gleb wapnia i magnezu jako wynik ich nawoůenia przez czůowieka. Zdaniem recenzenta historia uůytkowania badanych terenów wskazuje, ůe ich uprawń od wielu pokoleŒ zajmuje siň wyůńcznie Opatrznoŝĺ. Bardziej realne jest zanieczyszczenie przez czůowieka hutniczymi odpadami zasobnymi w dolomit. W odniesieniu do tego czynnika Autorka pracy nie okreŝliůa jego pochodzenia. Podobne rozterki nie pozwoliůy okreŝliĺ charakteru czynnika czwartego. Jasnń deklaracjň w odniesieniu do wszystkich czterech czynników Doktorantka zawarůa dopiero we wniosku 10. ostatniego rozdziaůu swojej pracy.

W dalszej czňŝci tego rozdziaůu Doktorantka przeprowadziůa szczegóůowń analizň geochemicznń w odniesieniu do wszystkich badanych obszarów, w kaůdym przypadku starajńc siň wyjaŝniĺ Ŧródůa stwierdzonych zanieczyszczeŒ. Aby osińgnńĺ ten cel niezbňdna byůa wiedza o zmieniajńcych siň technologiach przetwórstwa metali oraz zagůňbienie siň w historiň rozwoju przemysůu, co niewńtpliwie udaůo siň Autorce rozprawy.

Ostatni, dziewiŕty, rozdziaů to bardzo zwiňŧle opracowane ***Wnioski,*** których wypunktowano 11, kaůdy z nich odnosi siň do najistotniejszych wyników badaŒ uzyskanych przez Doktorantkň.

OceniajńcogólnierozprawňdoktorskińmgrWeronikiNadůonek naleůy stwierdziĺ, ůe jest napisana dobrym jňzykiem, usterki stylistyczne i literowe sń wůaŝciwie pojedyncze, w efekcie pracň czyta siň z przyjemnoŝciń Recenzent charakteryzujńc i oceniajńc poszczególne rozdziaůy pracy z obowiŕzku nakazanego odpowiednim Rozporzńdzeniem MNiSW wskazaů sůabe strony i uůomnoŝci pracy. Po zapoznaniu siň z caůoŝciń rozprawy brakuje recenzentowi jeszcze chociaůby skrótowej analizy uzyskanych wyników badaŒ geochemicznych w odniesieniu do Rozporzńdzenia Ministra ŝrodowiska z dnia 1 wrzeŝnia 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz. U. Poz. 1395). Analiza taka ma znaczenie jedynie na uůytek krajowy, ale nie moůna tego aspektu pomijaĺ, bo na tym m.in. polega aplikacyjnoŝĺ prac naukowo-badawczych.

Doktorantka realizujńc swoje badania wykazaůa siň sporńdozń inwencji i biegůoŝciń w badaniach mineralogicznych. Wykazaůa siň znajomoŝciń procesów geochemicznych zachodzńcych w ŝrodowisku glebowym, duůymi umiejňtnoŝciami w analizie geochemicznej i interpretacji danych analitycznych, krytycznej ich oceny, dyskutowania w oparciu o literaturň przedmiotu i poprawnoŝciń we wnioskowaniu. Sprawnie posůuguje siň programami statystycznymi, co pozwala Jej na efektownń i efektywnńwizualizacjň danych.

Wobec powyůszego wyraůam opiniň, ůe rozprawa doktorska mgr Weroniki Nadůonek speůnia wymagania ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule zakresie sztuki (Dz. U. z 27 wrzeŝnia 2017 r. poz. 1789 ze zmianami). Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska „*Metale ciňůkie i metaloidy (Zn, Pb, Cd, As, Sb) w glebach i odpadach na terenach hutnictwa rud Zn-Pb*” stanowi oryginalne i samodzielne rozwiŕzanie zagadnienia badawczego, a Autorka wykazaůa siň umiejňtnoŝciń samodzielnego prowadzenia badaŒ naukowych. Przedkůadam wiňc Radzie Naukowej Instytutu Nauk o Ziemi Wydziaůu Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu ŝlńskiego wniosek o przyjňcie rozprawy doktorskiej i dopuszczenie mgr Weroniki Nadůonek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Stanisůaw Woůkowicz