



prof. zw. dr hab. Przemysław Niedzielski

Poznań, 25 sierpnia 2018 r.

Recenzja

**pracy doktorskiej mgr inż. Doroty Karmasz „Studium zmienności zawartości
pierwiastków ziem rzadkich we współczesnych osadach jeziornych i rzecznych na
obszarze Polski”**

zrealizowanej w Państwowym Instytucie Geologicznym - Państwowym Instytucie
Badawczym pod kierunkiem prof. dr hab. Izabeli Bojakowskiej

Oceniana praca stanowi prezentację badań nad występowaniem pierwiastków ziem rzadkich w osadach jeziornych i rzecznych pobranych na terenie Polski. Celem pracy była ponadto ocena ewentualnego wzbogacenia bądź zubożenia osadów w te pierwiastki, określenie statystycznie istotnych związków między zawartością pierwiastków ziem rzadkich a zawartością pierwiastków głównych i śladowych oraz próba określenia potencjalnego zróżnicowania przestrzennego zawartości pierwiastków ziem rzadkich.

Ocena strony formalnej pracy

Należy podkreślić, iż tytuł pracy trafnie oddaje jej treść, a konstrukcja pracy nie budzi zastrzeżeń. Praca liczy 179 numerowanych stron, przy klasycznym podziale na część literaturową i część doświadczalną składa się ona z 7 rozdziałów. Wyniki badań i ich zestawienie z danymi literaturowymi zawarte są w 17 tabelach i ilustrowane 51 rysunkami. Ponadto dane szczegółowe zostały zamieszczone w załączniku do pracy. Praca została napisana ładnym językiem, przy jego precyzji zachowana została jasność sformułowań, co zasługuje na docenienie. Zaskakuje, co dobrze świadczy o Autorce pracy i staranności przygotowywania tekstu, niewielka ilość błędów: gramatycznych czy tzw. literówek, które

nie wpływają na jakość tekstu. **Stronę formalną pracy oceniam zatem jako prawidłową, odpowiadającą wymogom stawianym rozprawom naukowym.**

Ocena merytoryczna pracy

Jak wspomniano powyżej w pracy przedstawiono wyniki badań nad występowaniem pierwiastków ziem rzadkich w osadach jeziornych i rzecznych pobranych na terenie Polski. Rozprawa rozpoczyna się wstępem literaturowym (rozdział 3) stanowiącym rzetelne i w dużej mierze wyczerpujące zestawienie informacji na temat właściwości i obecności pierwiastków ziem rzadkich w środowisku. W kolejnych podrozdziałach Autorka omawia geochemię pierwiastków ziem rzadkich, ich obecność w osadach jeziornych i rzecznych oraz źródła antropogeniczne. Zdecydowanie w tej części pracy zabrakło omówienia procedur analitycznych i technik instrumentalnych stosowanych w oznaczeniach zawartości pierwiastków ziem rzadkich w próbkach środowiskowych. Pomimo tego ewidentnego braku przegląd literatury jest wnikliwy i dobrze wprowadza w tematykę rozprawy a ogólna ocena tej części pracy jest pozytywna. Wstęp literaturowy pozwala na umiejscowienie badań Autorki w kontekście badań innych naukowców. **Lektura wstępu literaturowego pozwala na stwierdzenie, że zgodnie z wymogami ustawowymi Autorka wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną w dziedzinie, w której prowadzi badania.**

Badania własne Autorki zestawione zostały w części doświadczalnej pracy w rozdziale 4. Autorka przedstawiła charakterystykę obszaru badań, pobieranie próbek, analizę próbek (niezbyt szczęśliwie określoną mianem „badania chemiczne”) oraz opracowanie wyników badań. Ta część rozprawy została przedstawiona przez Autorkę zdecydowanie zbyt skrótowo. Wskazane zostało, iż analizowane próbki zostały pobrane w 2012 roku w ramach krajowego programu „Monitoring osadów dennych rzek i jezior”, a analizy wykonane zostały w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego - Państwowego Instytutu Badawczego, jednakże brak informacji o formie uczestniczenia Autorki w owych badaniach. Zdecydowanie brakuje tu charakterystyki procedury analitycznej oznaczania zawartości pierwiastków ziem rzadkich (np. Autorka wspomina o stosowaniu certyfikowanego materiału odniesienia jako próbki kontrolnej, jednakże nie podaje informacji (tabela 20) o zgodności uzyskanych wyników z wartościami certyfikowanymi, co uniemożliwia ocenę spójności pomiarowej; podana została wartość niepewności złożonej rozszerzonej uzyskanych wyników bez próby określenia jej składowych, a należałoby się spodziewać przedstawienia pełnego budżetu niepewności). Dla oznaczeń zawartości pierwiastków głównych i śladowych w badanych osadach przedstawione informacje są

jeszcze skromniejsze (brak nawet wzmianki o wartości parametrów charakteryzujących procedurę analityczną). Moim zdaniem Autorka w sposób mało przekonujący dokumentuje miarodajność uzyskanych wyników. Jeszcze więcej wątpliwości budzi brak oceny reprezentatywności analizowanych próbek w stosunku do badanego środowiska gdyż Autorka wskazuje jednoznacznie, iż wartość niepewności złożonej rozszerzonej (25%) nie obejmuje etapu pobierania próbek, czyli nie zawiera informacji o zmienności składu chemicznego badanych materiałów.

Elementy nowości naukowej

Biorąc pod uwagę fragmentaryczność informacji na temat procedury analitycznej używanej w oznaczeniach zawartości pierwiastków ziem rzadkich w badanych próbkach osadów elementów nowości naukowej należy poszukiwać w kontekście badań środowiska. Można stwierdzić, że przedstawiona dysertacja stanowi jedno z pierwszych, kompleksowych opracowań na temat zawartości pierwiastków ziem rzadkich w osadach jeziornych i rzecznych na terenie Polski. W tym aspekcie oceniana praca stanowi istotne rozszerzenie wiedzy o środowisku.

Podsumowując można zatem stwierdzić, że zgodnie z wymogami ustawowymi oceniana praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego a Doktorantka posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

Należy podkreślić, że rozprawa napisana jest w sposób poprawny. Jednakże Doktorantka nie ustrzegła się niejasności, można wskazać braki i błędy, które zestawiono poniżej.

Uwagi ogólne

1. W części literaturowej brakuje fragmentu omawiającego metodyki oznaczania zawartości pierwiastków ziem rzadkich, ich możliwości i ograniczenia. Brakuje również wyjaśnienia historycznego terminu „pierwiastki ziem rzadkich”. Ponadto aspekt antropogenicznych źródeł pierwiastków ziem rzadkich został potraktowany zbyt marginalnie.
2. Brakującym elementem pracy jest spis stosowanych akronimów.
3. W pracy brakuje jednoznacznego sformułowania, które z badań zostały wykonane przez Doktorantkę samodzielnie.
4. Praca powinna zawierać rozdział opisujący walidację procedur analitycznych i system zapewnienia jakości wyników, jako potwierdzenie kompetentnego wykonania analiz.

Przy oszacowaniu niepewności złożonej rozszerzonej określona powinna zostać liczba miejsc znaczących, z jaką konsekwentnie należałoby podawać wyniki.

5. W analizach statystycznych brakuje określenia charakteru rozkładu danych. Tylko rozkład normalny uzasadnia stosowanie wartości średniej, jako miary wartości centralnej i parametrycznej analizy korelacji Pearsona. W przypadku rozkładu niebędącego rozkładem normalnym miarą wartości centralnej byłaby mediana i konieczne byłoby zastosowanie nieparametrycznego testu rang Spearmana. Wysokie wartości współczynnika korelacji Pearsona mogą nie wskazywać zależności między badanymi parametrami i wynikać jedynie z pseudozależności chmury przypadkowo rozmieszczonych punktów i jednej wartości odstającej, co widoczne jest na wielu wykresach umieszczonych w pracy.
6. W pracy brakuje uzasadnienia i wniosków z zastosowania analizy eksploracyjnej. Szczególnie istotnym zastosowaniem analizy eksploracyjnej byłaby próba określenia podobieństwa (lub braku podobieństwa) kształtowania się składu chemicznego próbek, jednak takich badań nie przeprowadzono.
7. Oznaczenia zawartości pierwiastków określanych jako „główne i śladowe” dokonano po ekstrakcji próbek wodą królewską, stąd np. dla glinu nie można mówić o całkowitej zawartości tego pierwiastka w badanych próbkach.
8. W pracy omówiono kilka wariantów normalizacji wyników zawartości pierwiastków ziem rzadkich w osadach, brakuje jednak spójnego wskazania, jakie jest uzasadnienie stosowania normalizacji i jak należy interpretować wyniki normalizacji danych.
9. Dyskusja w pracy ogranicza się do omówienia wyników i zestawienia ich z danymi literaturowymi, brakuje tu próby powiązania danych z procesami zachodzącymi w środowisku.
10. Wnioski stanowiące podsumowanie badań są bardzo interesujące w punktach 2 i 3, sformułowania zawarte w punktach 5, 6 i 7 wydają się wątpliwe. Dla informacji zawartych w punktach 8-12 nie wskazano konsekwencji środowiskowych.
11. Nie został rozwinięty wątek wyraźnie widocznych (w tabelach w załączniku) różnic wyników analiz korelacji dla osadów jeziornych i rzecznych.

Uwagi szczegółowe

1. Str. 19 określnie „naskorupienia kobaltowo-żelazne” powinno być wyjaśnione.

2. Str. 26 i całość pracy – Autorka używa terminu „anomalia pierwiastkowa” (np. europowa) bez jednoznacznego jego zdefiniowania.
3. Str. 33 kilkadziesiąt procent pierwiastków ziem rzadkich w zużytym sprzęcie elektrycznym i elektronicznym wydaje się wartością zawyżoną.
4. Str. 40 tab. 18 określenie „peak hopping” winno być wyjaśnione w języku polskim.
5. Str. 44 tab. 20 brakuje określenia matrycy certyfikowanego materiału odniesienia.
6. Str. 45 metodyki oznaczania zawartości pierwiastków określanych jako „główne i śladowe” powinny zostać uszczegółowione.
7. Str. 53 rys. 6 i całość pracy – na wykresach nie powinna się znaleźć ujemna zawartość pierwiastków ziem rzadkich.
8. Str. 70 rys. 9 i całość pracy – dane obrazujące zawartość pierwiastków w poszczególnych punktach powinny być pokazane w postaci histogramu.
9. Str. 81 rys. 13 i całość pracy – skala wykresów powinna być zgodna z zakresem wartości czynników.

Zagadnienia do wyjaśnienia (pytania do Doktorantki):

Przedstawione powyżej uwagi w żaden sposób nie obniżają pozytywnej oceny rozprawy i nie oczekuję ustosunkowania się do nich przez Doktorantkę, jednakże są one podstawą do sformułowania zagadnień wymagających wyjaśnienia (w jak najbardziej skondensowanej formie) przez Autorkę pracy:

1. Prosiłbym o przedstawienie walidacji procedury analitycznej, w szczególności wskazanie potencjalnych problemów analitycznych, podstaw budżetu niepewności i badań spójności, ponadto prosiłbym o omówienie systemu kontroli serii analiz.
2. Prosiłbym o wyjaśnienie celu stosowania różnych metod normalizacji wyników i kontekstu środowiskowego owych normalizacji.

Podsumowanie

Podsumowując stwierdzam, iż przedstawiona przez Panią mgr inż. Dorotę Karmasz rozprawa doktorska zatytułowana „Studium zmienności zawartości pierwiastków ziem rzadkich we współczesnych osadach jeziornych i rzecznych na obszarze Polski” spełnia wymogi stawiane rozprawom doktorskim określone w Ustawie o Stopniach i Tytule Naukowym z dnia 14.03. 2003 r. (Dz. U. nr 65, poz. 595 z 2003 r. z późniejszymi zmianami). Zgodnie z zapisem przywoływanego aktu prawnego oceniana praca stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, wykazuje ogólną wiedzę teoretyczną Autorki oraz umiejętność samodzielnego

prowadzenia pracy naukowej. **W związku z tym wnoszę o dopuszczenie mgr inż. Doroty Karmasz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

A handwritten signature in blue ink, reading "Przemysław Lisowski". The signature is written in a cursive style with a large initial 'P' and 'L'.