
R e c e n z j a

pracy doktorskiej
mgr Pauliny Kostrz-Sikory

*pt. Zawartość pierwiastków śladowych oraz ziem rzadkich w osadach ściekowych wybranych
oczyszczalni ścieków w Polsce*

wykonanej pod kierunkiem dr hab. Stanisława Wołkowicza, Prof. PIG-PIB

Recenzja rozprawy doktorskiej **mgr Pauliny Kostrz-Sikory** została wykonana zgodnie z umową o dzieło z dnia 20 maja 2023r. na podstawie przesłanej pracy doktorskiej i zawiera ocenę wymagań określonych w art. 13 ustawy z dnia 14 marca 2003r. *o stopniach i tytule naukowym*

OCENA DOŚWIADCZEŃ BADAWCZYCH DOKTORANTKI

Doktorantka posiada w bazie ORCID 34 rekordy. Jest współautorką siedmiu publikacji w Przeglądzie Geologicznym, jednej w Geology, Geophysics & Environment, czterech publikacji w materiałach lub abstraktach konferencyjnych oraz dwóch rozdziałów w monografiach. Dwadzieścia pozostałych opracowań to różne arkusze Mapy geosrodowiskowej Polski w skali 1:50000.

Na podstawie dorobku wykazanego w bazie ORCID można stwierdzić, że Doktorantka posiada doświadczenie badawcze w zakresie kartowania środowiskowego oraz wiedzę związaną z problematyką geochemii środowiskowej, prowadzeniem geologicznych badań dotyczących surowców mineralnych oraz ich znaczenia dla gospodarki krajowej.

OCENA ROZPRAWY

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 132 strony tekstu, 11 stron wykazu cytowanej literatury (197 pozycji literatury) oraz 12 nienumerowanych stron z załącznikami tabelarycznymi w formatach A4 i A3.

Rozdział 1 i 2. Wstęp i Cel pracy.

We wstępie Autorka wskazała na trudności związane z wykorzystaniem osadów z oczyszczalni ścieków wynikające ze zróżnicowania ich chemizmu, a w szczególności zawartości metali ciężkich, form występowania oraz potencjałów ługowalności. Najczęściej badane były potencjalnie toksyczne: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg i Cr. Inne pierwiastki, w tym pierwiastki ziem rzadkich (REE) występujące w osadach ściekowych były badane rzadko, dlatego brak jest szczegółowych informacji na temat ich

geochemii. Autorka we wstępie podkreśliła, że badania tych pierwiastków mogą rozszerzyć wiedzę geochemiczną przydatną dla gospodarowania odpadami.

Cel ogólny wykonanych badań to poszerzenie wiedzy na temat występowania pierwiastków śladowych i REE w osadach ściekowych z polskich oczyszczalni. Z naukowego punktu widzenia bardziej interesujące są cele szczegółowe dotyczące np.:

- porównania zawartości pierwiastków śladowych w osadach ściekowych z instalacji komunalnych i zakładowych,
- analiza zmienności koncentracji REE znormalizowanych względem skał osadowych i gleb w Polsce,
- rozpoznanie zależności (korelacji) między pierwiastkami głównymi, śladowymi i REE w komunalnych i przemysłowych osadach ściekowych.

Autorka podkreśliła, że wyniki badań geochemicznych osadów ściekowych mogą zostać wykorzystane w procesach ich unieszkodliwiania oraz wykorzystania w rolnictwie i rekultywacji gruntów. Ponadto mogą stanowić dodatkową wskazówkę w podejmowaniu decyzji środowiskowych związanych z gospodarowaniem odpadami z oczyszczalni ścieków.

Cele badań zostały jasno określone, a ich realizacja jest oparta o wyniki własnych badań geochemicznych (49 próbek) oraz ich dyskusję z wynikami opublikowanymi w polskiej i zagranicznej literaturze.

Rozdział 3. Osady ściekowe. Doktorantka na 8 stronach tekstu ilustrowanego 6 figurami i jedną tabelą opisała najważniejsze akty prawne dotyczące osadów ściekowych oraz sposobów ich zagospodarowania. Podała definicje osadów ściekowych funkcjonujące w polskim prawie. Szeroko opisała prawne uwarunkowania zagospodarowania osadów ściekowych. Na podstawie danych literaturowych Autorka przedstawiła sposoby postępowania z osadami ściekowymi z komunalnych i przemysłowych oczyszczalni ścieków w latach 2004-2021.

Przegląd literatury dotyczącej geochemii odpadów ściekowych (Rozdział 3.2) obejmuje 3 i pół strony. Na początku rozdziału Autorka napisała, że badania geochemiczne osadów ściekowych dotyczą szerokiego spektrum zagadnień i zostały przedstawione w bardzo wielu publikacjach. W dalszej części cytowała prace z wynikami badań odnoszącymi się do wykorzystania osadów ściekowych do nawożenia gleby i ich wpływu na vegetację niektórych roślin.

Treść rozdziału wskazuje, że najslabiej poznany jest wpływ na środowisko pierwiastków ziem rzadkich, zaledwie w kilku publikacjach cytowanych przez Doktorantkę problem ten był przedmiotem badań. W Polsce zagadnienie to jest słabo poznane. Ponadto wyniki różnych badań dotyczących oddziaływania REE na rośliny są niejednoznaczne i trudno wskazać jaki jest rzeczywisty wpływ REE na vegetację roślin, mikroorganizmy glebowe lub mezofaunę. Można zgodzić się ze stwierdzeniem Autorki, że REE o antropogenicznej genezie ze względu na większą biodostępność mogą wywierać wpływ na rośliny lub organizmy żywe. Jednakże słabo poznana geochemia REE oraz ich toksycznych oddziaływań utrudnia jednoznaczną ocenę zagrożenia dla wzrostu roślin oraz zdrowia ludzi i zwierząt. W tym kontekście badania Autorki są źródłem nowych informacji na temat poziomu koncentracji REE w komunalnych i przemysłowych osadach ściekowych oraz korelacji z innymi pierwiastkami.

Wobec niewielkiej liczby publikacji, które podejmowały problematykę badań REE w przemysłowych osadach ściekowych, celowe byłoby przytoczenie najważniejszych wyników uzyskanych np. przez Kawasaki i in., 1998; Eriksson, 2001; Suanon i in., 2017; Nkinahamira i in., 2019; Kaegi i in., 2021. Informacje te pozwoliłyby czytelnikowi zorientować się jakie poziomy koncentracji REE notowane są w osadach ściekowych na świecie i jakie są geochemiczne lub mineralogiczne aspekty tych badań.

Rozdział 4. Geochemia wybranych pierwiastków śladowych oraz pierwiastków ziem rzadkich. W rozdziale 4.1 na 11 stronach tekstu scharakteryzowane zostało siedem metali: Cr, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Hg, które obligatoryjnie są oznaczane w osadach ściekowych.

Autorka, na podstawie cytowanej literatury opisała najważniejsze cechy wyżej wymienionych metali: powinowactwo, aktywność geochemiczną, rodzaje stabilnych i niestabilnych faz mineralnych oraz poziom koncentracji w różnych typach skał i glebach. Wskazała kierunki ich wykorzystania w gospodarce w ujęciu historycznym. Podała informacje na temat mobilności kationów opisywanych metali i wymieniła najważniejsze fazy mineralne. Przedstawiła poziomy koncentracji metali w wodach powierzchniowych, podziemnych, a także wodach zanieczyszczonych. Podała także krótkie informacje na temat toksyczności wybranych metali.

Cytowana w tym rozdziale literatura to głównie polskojęzyczne pozycje, dla których źródłem danych są oryginalne angielskojęzyczne publikacje. *Celowe byłoby zacytowanie niektórych angielskojęzycznych publikacji ważnych dla geochemii niektórych pierwiastków śladowych, z drugiej strony niektóre publikacje zacytowane w pracy z powodzeniem mogłyby być pominięte.*

W tekst wkradły się nieliczne błędy lub niejasne sformułowania, np. na str. 31. „Naturalnymi źródłami emisji rtęci do powietrza są również procesy geotermiczne i wegetacja roślin (Gworek, Rateńska, 2009)”.

Wegetacja roślin nie stanowi źródła emisji Hg, być może Autorce chodziło o możliwość kumulacji rtęci w tkankach roślinnych na drodze transferu związków metylowych Hg poprzez system korzeniowy lub imisję na liściach związków Hg z atmosfery ?

Na stronie 26 Autorka podaje, że, kadm cechuje niska mobilność w warunkach redukcyjnych i średnia w środowisku utleniającym. Natomiast w zdaniu poniżej podaje: przy wartości pH 4,5 -5,5 staje się bardzo dobrze rozpuszczalny i mobilny (Pasieczna, 2003).

W rozdziale 4.2 p.t. Pierwiastki ziem rzadkich oraz itr jako surowce i źródło zanieczyszczenia środowiska Doktorantka scharakteryzowała pierwiastki ziem rzadkich wskazując, że w swoich badaniach termin ten odnosi się do grupy lantanowców (La-Lu).

Na początku podane zostały średnie zawartości REE w skorupie ziemskiej oraz wybranych typach skał. Wymienione zostały najważniejsze minerały z REE. W dalszej części podrozdziału zamieszczony jest opis pierwiastków ziem rzadkich ze szczególnym uwzględnieniem zastosowań w przemyśle oraz specyficznych własności wykorzystywanych w różnych technologiach.

Średnie zawartości REE w glebach Autorka podała cytując literaturę (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Za Migaszewskim i Gałuszką (2016) wskazała, że w warunkach naturalnych nie zostały stwierdzone toksyczne oddziaływania lantanowców na organizmy żywe.

Rozdział 5. Zakres i metodyka badań.

Doktorantka opisała zasady, według których wytypowała oczyszczalnie, które odbierały ścieki z zakładów o zdefiniowanych profilach działalności, potencjalnie zawierające pierwiastki ziem rzadkich (REE).

49 próbek osadów ściekowych zostało pobranych z 9 oczyszczalni przemysłowych oraz 28 oczyszczalni ścieków komunalnych. W sumie 11 próbek pochodziło z oczyszczalni przemysłowych, a 38 z oczyszczalni komunalnych. Jak podaje Autorka były to głównie oczyszczalnie; mechaniczno-biologiczne z podwyższonym usuwaniem biogenów (24), mechaniczno-biologiczne (4), mechaniczno-chemiczne (5) i biologiczne (3), mechaniczna (1)

W dalszej części rozdziału na 16 stronach tekstu opisane zostały wszystkie oczyszczalnie z których pobrano osady ściekowe do badań. Dla każdej oczyszczalni podana została pełna nazwa, data uruchomienia, typ instalacji oraz rodzaj ścieków, a dla ścieków przemysłowych został wskazany

rodzaj produkcji z której pochodziły ścieki oraz ich procentowy udział w ściekach przyjmowanych przez daną instalację.

Opis poszczególnych oczyszczalni jest dosyć szczegółowy, pozwala czytelnikowi zorientować się jakie technologie były stosowane, jaka była produkcja osadów ściekowych oraz jakie procesy stosowano np.: flotacja, cedzenie, sedimentacja, reaktory z komorami nitryfikacyjnymi, defosfatyzacyjnymi itp.

W próbkach osadów ściekowych metodą emisyjnej spektrometrii optycznej oznaczono zawartości 24 pierwiastków. Pierwiastki ziem rzadkich oznaczone zostały metodą spektrometrii mas (ICP-MS)

Wyniki zostały opracowane statystycznie przy użyciu Excel 2010 oraz programu STATISTICA 12.

Rozdział 6. Wyniki badań

Rozdział 6.1. Doktorantka na 3 stronach tekstu scharakteryzowała zawartości pierwiastków głównych, podając ich średnie oraz najwyższe i najniższe zawartości ze wskazaniem oczyszczalni ścieków, z których pochodziły. Zawartości te odnoszą się do osadów ściekowych z oczyszczalni przemysłowych lub komunalnych, co nastręcza trudności w zorientowaniu się z opisu, dla których pierwiastków zaznaczają się prawidłowości w koncentrowaniu się w osadach ściekowych z przemysłowych lub komunalnych oczyszczalni.

Zdaniem recenzenta zawartości pierwiastków głównych i ich zmienność znacznie lepiej można prześledzić analizując tabelę 6 na str. 72, w której odpady ściekowe są rozdzielone na komunalne i przemysłowe. Zawartości pierwiastków głównych przedstawione na Fig. 8 i 9 także pozwalają porównać te w osadach z oczyszczalni przemysłowych i komunalnych.

Trudność w porównywaniu wyników graficznych sprawia fakt, że dla 9 próbek osadów ściekowych z oczyszczalni przemysłowych Autorka nie miała możliwości wykonania histogramu, tak jak na Fig 10.

Rozdział 6.2. Autorka w sposób syntetyczny na 5 stronach opisała wyniki badań pierwiastków śladowych Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V, Zn. Dla każdego pierwiastka podana została minimalna i maksymalna zawartość danego pierwiastka. W opisie niektórych pierwiastków oddzielnie przedstawiono zawartości w osadach z oczyszczalni przemysłowych i komunalnych, dzięki czemu czytelnik może od razu zorientować się, w których osadach związanych z określoną produkcją przemysłową dochodzi do koncentracji np.: srebra, kadmu, chromu, rtęci, niklu, tytanu, wanadu, cynku.

Zróznicowanie zawartości pierwiastków śladowych jest dobrze zobrazowane na wykresach (Fig. 11 i 12). *Zdaniem recenzenta wstawienie na wykresie nazw oczyszczalni opisujących maksymalne zawartości oznaczone czerwonymi trójkątami lub rąbami byłoby celowe i pozwoliłoby łatwiej zorientować się, w których oczyszczalniach zawartości danego pierwiastka są najwyższe.*

Rozdział 6.3. Opisane zostały wyniki badań pierwiastków ziem rzadkich oraz itru. W osadach ściekowych z oczyszczalni przemysłowych zakres zmienności zawartości poszczególnych REE jest duży. Najwyższe zawartości oznaczone zostały dla lantanu (do 67,1 mg kg⁻¹), ceru (do 69,4 mg kg⁻¹), neodymu (do 51,2 mg kg⁻¹) oraz itru (do 105,4 mg kg⁻¹).

Znacznie niższe maksymalne zawartości oznaczone zostały w osadach ściekowych z komunalnych oczyszczalni ścieków. Dla lantanu (do 6,6 mg kg⁻¹), ceru (do 11,3 mg kg⁻¹), neodymu (do 5,9 mg kg⁻¹) oraz itru (do 5,3 mg kg⁻¹). Zawartości poszczególnych REE dla osadów z oczyszczalni przemysłowych zostały przedstawione na Fig. 14 i 15, a dla oczyszczalni komunalnych na fig. 16 i 17. Porównanie zawartości poszczególnych REE zestawione zostało na wykresach fig. 18, a parametry statystyczne Autorka zestawiała w tabeli 8.

Rozdział 7. Dyskusja wyników badań. Dyskusja wyników obejmuje 35 stron tekstu wraz z podrozdziałem pt. „Korelacje zawartości pierwiastków w osadach przemysłowych i komunalnych oczyszczalni ścieków” obejmującym 5 stron tekstu i dwie tabele (A3) z macierzami korelacji.

Na początku Autorka wskazuje na najwyższe wśród pierwiastków głównych zawartości wapnia (mediana 15,84%) oraz ogólnego węgla organicznego (mediana 2,07%). W interpretacji wysokich zawartości Ca słusznie wskazuje na znaczenie procesów technologicznych (np. alkalizacja zawieszoną mleczka wapiennego, stosowanie koagulantów wapniowych, wapnowanie). W dalszej części konkluduje, że zawartość Ca zależy także od składu wody wykorzystywanej dla celów produkcyjnych i bytowych. Analizuje środowiskowe przyczyny alkalizacji wód, związane z procesami wietrzenia, albityzacji plagioklazów itp. Wody o wysokich zawartościach jonów Ca mogą mieć wpływ na zawartość Ca w osadach ściekowych powstających w oczyszczalniach. *Jednakże trzeba zauważyć, że tak znaczący procentowy udział Ca może być także związany ze stałymi, submikroskopowymi fazami mineralnymi „zawieszonymi” w ściekach kierowanych do oczyszczalni. Być może dodatkowych danych na ten temat dostarczyłoby porównanie próbek o wysokich zawartościach Ca ze stosowanymi technologiami oczyszczania oraz lokalizacją geograficzną danej oczyszczalni.*

Istotne jest stwierdzenie Autorki (potwierdzone testem U Manna-Whitney’a) dotyczące znacznie większego zróżnicowania współczynników zmienności (Tab. 9) dla zawartości: OWO, Fe, K, Na, P, S w osadach z przemysłowych oczyszczalni w porównaniu do oczyszczalni komunalnych.

Badane przez Autorkę osady z komunalnych oczyszczalni ścieków charakteryzowały się niższymi zawartościami Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P i S niż osady ze szwedzkich (Eriksson, 2001) czy różnych europejskich oczyszczalni (Tavazzi i in., 2012). Autorka wskazała, że otrzymane zawartości są zbliżone z wynikami uzyskanymi w Polsce (Siebielec, Stuczyński, 2008).

Doktorantka w rozdziale 7.1.2 porównuje uzyskane wyniki do innych badań, wskazuje na problem braku kompleksowych danych dotyczących koncentracji pierwiastków głównych w osadach z przemysłowych oczyszczalni ścieków. Przyczynę tego stanu wyjaśnia własnościami fizyczno-chemicznymi zależnymi od rodzaju ścieków, różnymi dla oczyszczalni z przemysłu wydobywczego, hutniczego, papierniczego czy chemicznego.

Zdaniem recenzenta wobec braku tego rodzaju informacji Autorka korzystając z własnych wyników mogłaby niezależnie porównać dostępne dane literaturowe dotyczące zawartości pierwiastków np. w osadach ściekowych z hut Zn-Pb z wynikami uzyskanymi z osadów ściekowych ZGH Bolesław S.A. Celowa byłaby także próba porównania danych (z literatury) na temat osadów ściekowych z europejskich zakładów chemicznych z osadami ściekowymi z zakładów chemicznych („Police”, „Siarkopol”), a także wybranych europejskich papierni z osadami z zakładów papierniczych (Kostrzyn, Czulów, Dąbrowica). Pozostaje pytanie, czy w dostępnych publikacjach są dane na temat zawartości metali w osadach ściekowych z papierni, zakładów chemicznych lub hut Zn-Pb. ? Tego typu dane mogłoby być wykorzystane w publikacji wyników badań Doktorantki.

W odniesieniu do lepiej poznanych komunalnych odpadów ściekowych Autorka przeprowadziła takie porównanie, zestawiając swoje i literaturowe dane w tabeli (Tab. 11).

W dyskusji obejmującej rozdział 7.2.1 autorka na przykładzie manganu szerzej opisała źródła jego pochodzenia, wskazując na dane hydrogeochemiczne, rolę górnictwa i hutnictwa metali oraz przemysłu chemicznego.

Dlaczego szerzej przedyskutowany został jedynie mangan ? Interesujące mogłyby być także informacje na temat wielkości koncentracji w przemysłowych osadach ściekowych innych pierwiastków, np.: As, Cu, Hg, Pb, Zn, Ti oraz ich porównanie (na podstawie danych literaturowych) z zawartościami w osadach ściekowych z wybranych oczyszczalni na świecie.

Wysokie zróżnicowanie współczynników zmienności dla osadów ściekowych z oczyszczalni przemysłowych wynika zapewne z faktu, że liczba danych jest stosunkowo niska, a np. osady z przemysłu cynkowego (2 próbki) mają znacząco wyższe zawartości Cd, Zn, Pb w porównaniu do osadów ściekowych z papierni.

Ocenę zanieczyszczenia osadów ściekowych pierwiastkami śladowymi Autorka wykonała w oparciu o wskaźnik geoakumulacji I_{geo} i wskazała na nadmierne zanieczyszczenie przemysłowych osadów ściekowych pierwiastkami (np.: As, Cd, Zn, Pb, Cu, Ni, Hg) mocno związanymi z rodzajem działalności zakładu, z którego odprowadzane były ścieki.

W podsumowaniu rozdziału Autorka przedyskutowała zróżnicowanie obliczonych wskaźników geoakumulacji I_{geo} z wynikami badań osadów ściekowych z komunalnych oczyszczalni ścieków w Chinach (Shanxi i Wuxi) w Polsce (woj. świętokrzyskie i Bytom).

Ta część dyskusji byłaby pełniejsza, gdyby obliczone przez Autorkę wskaźniki geoakumulacji I_{geo} zostały także porównane do wskaźników obliczonych dla osadów ściekowych Europy.

W rozdziale 7.2.1 Doktorantka oceniła zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych z komunalnych oczyszczalni. Dla Cd, Cu, Ni, Pb, Hg badane osady ściekowe spełniały normy umożliwiające ich wykorzystanie do rekultywacji gruntów na cele rolne.

Autorka wskazała, że jedynie stężenia cynku w osadach ściekowych z 5 oczyszczalni są wyższe niż 2500 mg kg^{-1} , co w świetle obowiązujących w Polsce przepisów uniemożliwia stosowanie tych osadów dla celów rekultywacyjnych. Pozostałe osady ściekowe ze względu na zawartość Zn (5000 mg kg^{-1} s.m.) nie spełniały kryteriów dla innych kierunków wykorzystania. Dla Cr jedna próbka nie spełniała kryteriów zawartych w normach.

Ciekawym wnioskiem jest stwierdzenie przez Doktorantkę, że uzyskane wyniki były porównywalne z danymi uzyskanymi na drodze ankietyzacji właścicieli instalacji komunalnych, jedynie w odniesieniu do przekroczeń zawartości Zn w jednej oczyszczalni (w Radomiu) informacje w ankiecie nie były zbieżne z uzyskanymi wynikami.

W rozdziale 7.2.4 Autorka porównała wyniki badań pierwiastków śladowych w przemysłowych odpadach ściekowych do wyników badań chińskich autorów. Dla większości pierwiastków oznaczonych przez Autorkę zawartości były niższe w porównaniu do chińskich osadów ściekowych. Wyjątek stanowią jedynie zawartości cynku i ołowiu, zakres zmienności tych pierwiastków był znacząco wyższy w ściekach z oczyszczalni ZGH Bolesław S.A., co słusznie autorka wiąże z procesami technologicznymi produkcji tlenku cynku metodą Waeltz'a oraz hydrometalurgiczno-elektrolityczną technologią produkcji cynku.

Trudności z szerszym porównaniem wyników zdaniem Doktorantki są związane z nielicznymi danymi na temat chemizmu przemysłowych osadów ściekowych oraz niewystarczającymi informacjami o profilu produkcji. Znacznie szersza dyskusja wyników została przeprowadzona w odniesieniu do komunalnych odpadów ściekowych i występujących w nich pierwiastkach śladowych. Autorka porównała zawartości pierwiastków cytując polskich i zagranicznych autorów. Wskazała na ogólne prawidłowości wysokich zawartości niektórych pierwiastków osadach komunalnych. Porównanie z danymi literaturowymi zestawione w tabeli (Tab. 16) pozwala zorientować się jakie są najważniejsze różnice w zawartości pierwiastków śladowych w badanych przez Autorkę osadach ściekowych oraz wybranych osadach w Europie, Polsce, Szwecji Chinach.

Rozdział 7.3.1 zawiera informacje na temat zróżnicowania pierwiastków ziem rzadkich oraz itru. Oznaczone zostały stosunkowo niskie zawartości tych pierwiastków, co zdaniem Doktorantki wskazuje na ich naturalne pochodzenie.

Wysoka zmienność REE obliczona na podstawie wyników analiz 11 próbek przemysłowych osadów ściekowych zdaniem recenzenta nie jest istotna statystycznie, ponieważ zasadniczy wpływ na otrzymane wyniki mają 2 próbki (nr: 23/13/29, 32/13/30 Zał. 6) o wysokich zawartościach La, Ce, Pr, Ne. Probki te pochodzą z osadów ściekowych związanych z oczyszczalnią ścieków z zakładów chemicznych „Siarkopol”.

Porównanie zawartości REE przy zastosowaniu normalizacji względem skał osadowych (PAAS) pozwoliło Autorce określić, czy badane przemysłowe osady ściekowe są zubożone lub wzbogacone w REE. Autorka wskazała na występowanie słabych dodatnich anomalii europejskich oraz słabych ujemnych anomalii cerowych przy stosunkowo niskich zawartościach REE w badanych osadach

ściekowych. Informacje te zwiększają ogólną wiedzę na temat występowania REE oraz itru w przemysłowych osadach ściekowych.

Podobne informacje zostały przedstawione w odniesieniu do komunalnych osadów ściekowych. Analiza wartości wskaźników $Eu/Eu^*_{(PAAS)}$, $Ce/Ce^*_{(PAAS)}$, La_N/Yb_N wskazała na zubożenie tych osadów w REE. Podobnie jak dla przemysłowych osadów ściekowych zaznaczyła się niewielka dodatnia anomalia europowa oraz ujemna anomalia cerowa. W podsumowaniu Autorka zaznaczyła że umiarkowane silne zanieczyszczenie REE wystąpiło jedynie w próbce 23/13/29, druga próbka z tej instalacji wykazywała umiarkowane zanieczyszczenie REE. Umiarkowane silne zanieczyszczenie itrem zostało stwierdzone w osadach ściekowych z oczyszczalni Zakładów Chemicznych w Policach oraz Zakładów Aparatury Elektrycznej Ergom w Topoli Królewskiej. Osady z komunalnych oczyszczalni ścieków nie wykazały zanieczyszczenia REE oraz Y.

Ogólny wniosek z badań autorki jest taki, że w odniesieniu do faz mineralnych i koncentracji REE perspektywiczne są badania osadów ściekowych pochodzących z zakładów chemicznych lub specjalistycznych zakładów, w których wykorzystywane są naturalne i syntetyczne materiały z REE.

Rozdział 7.4 Korelacje zawartości pierwiastków w badanych osadach. W tabeli 23 przedstawiona została macierz współczynników korelacji pierwiastków w przemysłowych osadach ściekowych. Uzyskane dane statystyczne zostały przez Autorkę skomentowane na pięciu stronach tekstu. Analiza wykazała występowanie w przemysłowych osadach ściekowych silnych dodatnich korelacji między As i Cd, Cd i Pb, Cu i Mo. Silne dodatnie korelacje wykazywały REE oraz Y. Podobne silne korelacje REE zaznaczyły się w komunalnych osadach ściekowych.

Zależność ta wydaje się zrozumiała i oczywista ze względu na silne związki geochemiczne między REE oraz ich występowanie w podobnych pod względem genezy fazach mineralnych. Dlatego celowe byłoby szersze omówienie mineralogii REE w rozdziale 4.2.

Autorka podsumowuje, że dodatnie korelacje między pierwiastkami mogą wskazywać na wspólne źródło pochodzenia oraz podobny sposób zachowania w etapie wtórnym. Natomiast brak korelacji może wynikać z faktu, że zawartości tych pierwiastków nie są kontrolowane przez jeden czynnik.

W rozdziale 8 Wnioski, Doktorantka w 11 punktach podsumowała najważniejsze prawidłowości dotyczące występowania pierwiastków śladowych oraz REE w badanych przemysłowych i komunalnych osadach ściekowych. Wnioski zostały zapisane na dwóch stronach tekstu. Dotyczą różnych aspektów badań. Niektóre mają bardzo ogólny charakter i nie wynikają z badań (np. wniosek 2), mogłyby zostać sformułowane po krótkiej analizie załącznika 5.

Normalizacja zawartości REE względem wzorców PAAS wykazała wyraźnie niższą zasobność badanych osadów ściekowych, jedynym wyjątkiem są osady ściekowe z zakładów „Siarkopol”. Nie zostały stwierdzone także prawidłowości występowania anomalii europowej i cerowej. Obliczone wskaźniki geoakumulacji I_{geo} nie wskazały na zanieczyszczenie badanych osadów REE oraz itrem.

Na podstawie analizy wskaźników geoakumulacji I_{geo} Autorka określiła stopień zanieczyszczenia osadów ściekowych, uzyskując informację jaki procent próbek cechował się nadmiernym lub silnie nadmiernym zanieczyszczeniem. Interesujące są wyniki uszeregowania wskaźnika geoakumulacji dla przemysłowych osadów ściekowych:

$Cu > Cd > Sr > Cr > Hg > Zn > Ni > Pb > Mn > Ba > Ti > Co > As > V > Ag$

oraz inne dla komunalnych osadów ściekowych:

$Cu > Zn > Hg > Sr > Cr > Ag > Ni > Ba > Cd > Pb > Co > Ti > As > Mn > V$

Dla niewielkiej części (13%) próbek komunalnych osadów ściekowych Autorka zidentyfikowała zawartości metali ciężkich wyższe niż dopuszczają normy umożliwiające ich wykorzystanie dla celów rolniczych. Przekroczenia dotyczyły Zn i Cr. Wyniki te mogą zostać wykorzystane w niektórych oczyszczalniach na etapach projektowania technologii oczyszczania osadów ściekowych w celu obniżenia zawartości takich metali jak np. Zn i Cr.

Wnioski w przeważającej części stanowią odzwierciedlenie uzyskanych wyników uogólnionych przy wykorzystaniu metod statystycznych w tym analizy korelacji. Zawarte w rozprawie doktorskiej informacje powiększają stan wiedzy w zakresie dystrybucji pierwiastków śladowych, REE oraz itru w przemysłowych i komunalnych osadach ściekowych.

Podsumowanie recenzji

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska stanowi oryginalne opracowanie naukowe oparte o wyniki własnych badań laboratoryjnych.

Sposób formułowania celów badawczych, realizacja założeń oraz forma przedstawienia wyników badań wskazuje, że mgr Paulina Kostrz-Sikora dobrze orientuje się w zakresie metod prowadzenia badań i literaturze przedmiotu. Doktorantka rozwiązała problem naukowy, który został sformułowany w celach badawczych. Założone cele badawcze zostały zrealizowane, ponieważ w pracy doktorskiej zostały przedstawione niżej wymienione zagadnienia.

1. Porównanie zróżnicowania zawartości pierwiastków śladowych oraz REE w osadach ściekowych z instalacji komunalnych i przemysłowych. 2. Ocena zanieczyszczenia osadów ściekowych wykonana z wykorzystaniem obliczonych wskaźników *Igeo* oraz porównania względem norm krajowych. 3. Omówienie i ocena wzbogacenia lub zubożenia badanych odpadów w REE znormalizowanych względem skał osadowych oraz gleb i podglebia z obszaru Polski. 4. Określenie zależności korelacyjnych między pierwiastkami głównymi, śladowymi i REE w osadach przemysłowych i ściekowych.

Informacje geochemiczne uzyskane przez Doktorantkę dotyczą zawartości pierwiastków śladowych, REE oraz itru w przemysłowych i komunalnych osadach ściekowych o znanej genezie i miejscu wytworzenia stanowi unikalną bazę danych. Porównanie wyników badań Doktorantki z danymi uzyskanymi z tych samych oczyszczalni w przyszłości może być źródłem informacji na temat zmian chemizmu osadów ściekowych w funkcji czasu oraz zmian w technologii oczyszczania.

Wyniki badań zostały przedyskutowane z wynikami badań opublikowanych w krajowej i zagranicznej literaturze. Sposób formułowania celów badawczych, realizacja założeń oraz forma przedstawienia wyników badań wskazują, że Pani Paulina Kostrz-Sikora posiada dużą wiedzę z zakresu metod prowadzenia badań geochemicznych oraz ich interpretacji.

Praca jest napisana zrozumiałym językiem, starannie wyedytowana, praktycznie nie zawiera błędów językowych lub literówek. Uwagi lub wątpliwości recenzenta odnośnie niektórych zagadnień poruszanych w rozprawie zostały w tekście wyraźnie zaznaczone. Uwagi te nie wpływają na końcową, pozytywną ocenę rozprawy doktorskiej.

Wobec powyższego konkluduję, że poziom naukowy wykonanych badań i analiza wyników przedstawiona w rozprawie doktorskiej potwierdzają umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych przez Doktorantkę.

Konkluzja końcowa

Stwierdzam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr Pauliny Kostrz-Sikory, pt. *Zawartość pierwiastków śladowych oraz ziem rzadkich w osadach ściekowych wybranych oczyszczalni ścieków w Polsce* spełnia kryteria stawiane rozprawom doktorskim i odpowiada wymogom przedstawionym w Ustawie z dn. 14.03.2003 r., o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami).

Wnoszę do Rady Naukowej Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego o dopuszczenie mgr Pauliny Kostrz-Sikory do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Sosnowiec, 6 lipca 2023r.

