

Warszawa, lipiec 20017 r.

Prof. dr hab. Jan Parafiniuk
Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii
Wydział Geologii
Uniwersytet Warszawski

Recenzja rozprawy doktorskiej **mgr Weroniki Bureć-Drewniak**
„Analiza rozmieszczenia cyny i molibdenu w glebach południowej części Wyżyny
Śląskiej w aspekcie antropogenicznego zanieczyszczenia środowiska”
wykonana na zlecenie Rady Naukowej Państwowego Instytutu Geologicznego -
Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie

Recenzowana praca stanowi obszerne, szczegółowo opracowane studium rozmieszczenia cyny i molibdenu w glebach południowej części Wyżyny Śląskiej. Rozprawa doktorska mgr Weroniki Bureć-Drewniak liczy 111 stron maszynopisu, zawiera 40 figur graficznych (histogramy, wykresy, fotografie), a także 29 tabel, w większości prezentujących wyniki analiz geochemicznych. Dołączono do niej dwa załączniki charakteryzujące gleby poddane szczegółowym badaniom i osobno kartograficzne efekty wykonanego zdjęcia geochemicznego w postaci 5 map w skali 1:25 000. Zestawiona w pracy obszerna bibliografia liczy 172 pozycje literaturowe, od podręcznikowych z różnych, związanych z pracą dziedzin nauki i techniki do najnowszych publikacji poświęconych geochemii środowiskowej. Zawiera ona w zasadzie wyczerpujący przegląd aktualnego stanu wiedzy w podejmowanej w pracy problematyce.

Rozprawa jest podzielona na 9 rozdziałów plus bibliografia, spis figur graficznych, tabel, załączników i map. Ma ona uporządkowany, logiczny układ. Pierwsza część rozprawy składa się z pięciu rozdziałów. Została w nich zamieszczona geograficzna i geologiczna charakterystyka obszaru wybranego do badań, z uwzględnieniem antropogenicznych przekształceń środowiska przyrodniczego mających kluczowe znaczenie dla tematyki rozprawy. Kolejny rozdział zawiera bardzo ogólny zarys geochemii cyny i molibdenu. Nieco razi umieszczenie w nim powszechnie znanych, podręcznikowych informacji na temat chemii i geochemii wybranych przez doktorantkę metali, zbędnych w rozprawie doktorskiej, przy zbyt skromnie zaprezentowanym opisie zachowania się tych pierwiastków w strefie hipergenicnej, na czym szczególnie należało by się skupić. Bardzo istotne w pracy,

teoretyczne rozważania na temat tła geochemicznego i anomalii w rozmieszczeniu interesujących nas pierwiastków zasługują na bardziej wyczerpujące potraktowanie niż poświęcone im półtorej strony rozprawy. Równie lakonicznie, bo na dwóch stronach zostały zaprezentowane antropogeniczne źródła zanieczyszczeń gleb, co musiało się skończyć nadmiernym uproszczeniem, aż do granicy banału, co ilustruje przykład zdania „Przemysł wszelkiego rodzaju jest poważnym emitentem wielorakich zanieczyszczeń środowiska”. Jeśli autorce zależało na lapidarności, powinna się skupić tylko na tych źródłach zanieczyszczeń, które występują na badanym obszarze, ale opisać je w bardziej naukowy sposób.

Zasadniczą część rozprawy rozpoczyna rozdział poświęcony metodyce badań, opracowany w wyczerpujący, nie budzący wątpliwości sposób. Zawiera on opis wykonanych prac terenowych i laboratoryjnych oraz zastosowany sposób przetwarzania uzyskanych danych analitycznych z opisem analiz statystycznych i wybranych wskaźników geochemicznych. Zastosowana metodyka jest generalnie aplikacją badań prowadzonych od wielu lat w Państwowym Instytucie Geologicznym – PIB w Warszawie przy opracowywaniu atlasów geochemicznych różnych regionów Polski. Metodyka ta jest już bardzo dobrze dopracowana i sprawdzona jako narzędzie do obrazowania regionalnego rozmieszczenia pierwiastków głównych i śladowych w glebach i osadach aluwialnych. Próbkę gleb została pobrana w regularnej siatce o krawędzi 250 m, dwukrotnie: z powierzchniowej warstwy (głębokości do 30 cm) i z głębokości 0,8 – 1,0 m. Analizie poddano imponującą liczbę około 10 tys próbek glebowych. Dla obszarów, w których stwierdzono anomalnie podwyższone zawartości Sn i Mo wykonano w drugim etapie dokładniejsze niż rutynowe badania geochemiczne 60 próbek gleb. W wytypowanych trzech próbkach wykonano ekstrakcję sekwencyjną, której celem była ocena biodostępności tych pierwiastków. Dodatkowo w 18 wybranych próbkach gleb określono ich skład mineralny metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej. Jedynym mankamentem tej części rozprawy jest brak precyzyjnego rozgraniczenia co w rozprawie zostało wykonane bezpośrednio przez doktorantkę, a co zapożyczono z pracy zespołu realizującego wykonanie atlasu geochemicznego Górnego Śląska. Samodzielne wykonanie przez doktorantkę całego zakresu prezentowanych badań nie byłoby możliwe i nikt tego nie oczekuje, ale recenzent powinien mieć możliwość oceny zakresu własnego wkładu doktorantki w te prace, by nie oceniać pracy pozostałych członków zespołu. Można domniemywać, że badania drugiego etapu zostały wykonane przez doktorantkę, ale czy i w jakim zakresie miała ona swój udział w pierwszym etapie badań? Nie wiadomo także jaki był wkład doktorantki w statystyczne i kartograficzne opracowanie uzyskanych danych analitycznych.

W rozdziale prezentującym wyniki badań znajdziemy statystycznie opracowane i zaprezentowane na histogramach wyniki analiz chemicznych na zawartość cyny i molibdenu w próbkach gleb. Są one uzupełnione rozważaniami na temat form wiązania tych metali na podstawie wyników ekstrakcji sekwencyjnej, choć wykonano je tylko na 3 wybranych próbkach, więc nie muszą być w pełni reprezentatywne dla całego obszaru badań. W rozdziale tym zostały także pokazane wyniki analiz chemicznych ekstraktów glebowych na zawartość wybranych pierwiastków głównych: glinu, wapnia, żelaza, potasu, magnezu, sodu, fosforu i siarki w 60 próbkach wyselekcjonowanych do drugiego etapu badań. Opracowane w raczej mechaniczny sposób dane analityczne nie zostały bezpośrednio powiązane z głównym wątkiem rozprawy i mają tu tylko ilustracyjny charakter. Po analizach pierwiastków głównych następuje analogicznie zaprezentowana charakterystyka występujących w tych samych próbkach pierwiastków śladowych: srebra, arsenu, baru, kadmu, kobaltu, chromu, miedzi, manganu, niklu, ołowiu, strontu, tytanu, wanadu i cynku. Do tego zbioru dołączono także interesujące doktorantkę analizy zawartości cyny i molibdenu. Uzyskane dane analityczne zostały w dalszej części pracy wykorzystane do określenia geochemicznych związków między pierwiastkami poprzez wyliczenie dla wszystkich par współczynników korelacji, oddzielnie dla próbek gleb pochodzących z warstwy powierzchniowej i z głębokości 0,8 -1,0 m. Te niewątpliwie wartościowe wyniki nie zostały jednak wnikliwiej zinterpretowane. Dobrze, że doktorantka zaprezentowała graficznie zależności koncentracji cyny od wybranych pierwiastków: baru, miedzi, fosforu, ołowiu i strontu dla próbek z powierzchni i ołowiu, arsenu, miedzi i fosforu dla próbek z głębokości 0,8-1,0 m. Szkoda, że nie wyjaśniła dokładniej czym kierowała się w swoim wyborze i nie pokusiła się o próbę wyjaśnienia przyczyn tych zależności. To samo dotyczy molibdenu – pokazano tylko zależności między zawartością tego pierwiastka od chromu, żelaza i niklu w próbkach powierzchniowych oraz glinu, żelaza, potasu i wanadu w próbkach pobranych głębiej. Wszystkie te wykresy są nieszczęśliwie nazwane. Nie chodzi tutaj o wykresy rozrzutu zawartości wybranych pierwiastków, ale o korelacje między nimi. W opinii recenzenta cały fragment rozprawy dotyczący korelacji między badanymi pierwiastkami należało by przenieść z rozdziału „Dyskusja wyników” i umieścić we wcześniejszym „Wyniki badań”, natomiast w „Dyskusji wyników” skupić się na interpretacji uzyskanych zależności.

Genezę rozmieszczenia stwierdzonych anomalii w zawartościach cyny i molibdenu w glebach Górnego Śląska zawiera końcowy rozdział pracy „Dyskusja wyników”. Zawarła w nim doktorantka swoje rozważania możliwych przyczyn dystrybucji cyny i molibdenu w glebach bazując na pracowicie zebranych danych dokumentujących sposób

zagospodarowania terenu i rozmieszczenie zakładów przemysłowych tego silnie uprzemysłowionego obszaru. Docenić należy szczególnie wysiłek w odtworzeniu historii kopalń i zakładów przemysłowych, obecnie już nie istniejących, ale których skutki działalności są wciąż widoczne w składzie gleby miejsc ich dawnej lokalizacji. Interpretacje autorki brzmią przekonująco, nawet jeśli czasem mają nieco intuicyjny charakter. Wartościowe są także obliczone przez doktorantkę współczynniki wzbogacenia i zanieczyszczenia cyną i molibdenem, które mogą posłużyć jako obiektywne wskaźniki pokazujące stopień zanieczyszczenia środowiska badanymi metalami.

Recenzentowi zabrakło w pracy uwzględnienia jeszcze jednego, ważnego czynnika, który powinien być wzięty pod uwagę w analizie źródeł zanieczyszczeń na terenie Górnego Śląska. Chodzi tu o oddziaływanie hałd zlokalizowanych obok kopalń węgla kamiennego, na których są zgromadzone wydobyte z kopalni skały płonne z reszkami węgla. Doktorantka co prawda zauważa ich obecność na badanym terenie, ale nie widzi w nich potencjalnego źródła emisji związków cyny i molibdenu. Rzeczywiście skały te, w stanie niezmienionym, nie wykazują wyraźnie podwyższonych koncentracji tych pierwiastków, istnieje jednak mechanizm, który takie koncentracje powoduje. Dzieje się tak w przypadku zainicjowania pożaru na hałdzie. Pożar może być wywołany mniej lub bardziej przypadkowym działaniem człowieka, ale w wielu przypadkach ma charakter naturalny, zapoczątkowany spontanicznym samozapłonem pozostałości węgla kamiennego zgromadzonych na hałdzie. W zlokalizowanym wewnątrz hałdy ognisku pożaru temperatura może dochodzić do 1200 - 1500°C, co skutkuje powstaniem rozmaitych wysokotemperaturowych minerałów (mullit, cristobalit, cordieryt itd.), a niekiedy generowaniem niewielkich porcji stopu krzemianowego – paralawy. Ze strefy pożaru wypływają na powierzchnię hałdy strumienie gorących gazów, z których osadzają się minerały podobne do ekshalacji wulkanicznych. Gazy te wynoszą wyekstrahowane z materiału hałdy lotne połączenia całego szeregu pierwiastków, w tym interesujących nas tutaj cyny i molibdenu. Koncentracje tych metali w gazach mogą być na tyle znaczące, że krystalizują z nich własne minerały Sn i Mo, mimo, że skały wyjściowe są w te metale ubogie. Z płonących hałd Czech, Niemiec czy USA opisano wystąpienia rzadkich siarczków cyny: berndtytu SnS_2 , ottemannitu Sn_2S_3 czy nie nazwanego SnGeS_3 oraz tlenku molibdenu molibdytu MoO_3 . Na hałdach Górnego Śląska fazy takie nie były dotąd opisywane, ale jest sprawą otwartą, czy wynika to z faktu, iż one tutaj nie występują, czy raczej ze słabego rozpoznania mineralogii tych utworów. Nawet jeśli koncentracje Sn i Mo nie były tutaj na tyle duże, by powstały własne minerały, pożary hałd niewątpliwie wniosły swój udział w dystrybucję tych metali w glebach. Trudności w ich badaniu może sprawiać

stosunkowo szybkie wymywanie produktów eshalacji z wypalanej hałdy i rozproszenie w otoczeniu. Obraz zaciera także częsta praktyka wykorzystywania materiału z hałd jako kruszywa do budowy dróg i innych obiektów. Lepsze właściwości technologiczne mają skały czerwonych, przepalonych hałd niż ciemne, niezmienione, łatwiej rozmakające łupki węglowe, stąd materiał z hałd spotykamy w wielu miejscach na Górnym Śląsku, podczas gdy same hałdy z czasem znikają z krajobrazu. W taki też sposób można wyjaśnić genezę mullitu stwierdzonego rentgenowsko w niektórych próbkach. Ma on raczej naturalne, nie antropogeniczne pochodzenie, gdyż utworzył się na hałdach w wyniku naturalnego procesu, jakim było ich wypalenie i został rozproszony z materiałem skalnym z hałd, a jest na tyle trwałe, że nie uległ rozkładowi.

Praca jest napisana poprawnym, precyzyjnym językiem. Tak jak w niemal każdej rozprawie doktorskiej można w niej znaleźć niewielkie błędy redakcyjne czy literowe oraz drobne potknięcia stylistyczne, ale są one nieliczne i nie utrudniają lektury pracy, toteż nie warto ich w recenzji szczegółowo przytaczać. Doktorantka dobrze przyswoiła sobie terminologię naukową w zakresie geochemii i z dużą biegłością posługuje się nią prezentując tezy rozprawy.

W posumowaniu należy stwierdzić, że recenzowana rozprawa wnosi wartościowy wkład w poznanie dystrybucji cyny i molibdenu w poddanych silnym antropogenicznym przekształceniom glebach Górnego Śląska i jest przykładem solidnego naukowego rzemiosła w swojej dziedzinie. Doktorantka wykazała dobre opanowanie warsztatu badawczego stosowanego w geochemii środowiskowej oraz udowodniła, że jest w stanie z powodzeniem podejmować się realizacji naukowych projektów badawczych z zakresu tej specjalności naukowej. Mocną stroną rozprawy jest analityka chemiczna pierwiastków śladowych występujących w koncentracjach zbliżonych do granicy wykrywalności rutynowo stosowanych metod i właściwie przeprowadzona ocena wiarygodności oznaczeń. Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca całkowicie spełnia wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez Ustawę o Stopniach naukowych i Tytule naukowym (Dziennik Ustaw Nr 65, Poz. 595 z 2003 roku z późniejszymi zmianami: Dziennik Ustaw Nr 164, Poz. 1365 z 2005 roku, Dziennik Ustaw Poz. 882 i 1311 z 2016 r. i Poz. 859 z 2017 r.) i wnoszę o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego i publicznej obrony.

