

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej Pana mgra Artura Pędziwiatra  
pt.: „Analiza mobilności niklu i chromu w glebach wytworzonych ze skał ultrazasadowych  
południowo-zachodniej Polski”

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady Wydziału Nauk o Ziemi i Kształtowania Środowiska Uniwersytetu Wrocławskiego.

Oceniana praca została wykonana pod kierunkiem dra hab. Jakuba Kierczaka.

### **Wprowadzenie**

W pracy poruszono problematykę mobilności metali w środowisku, a dokładnie w glebach powstałych na podłożu skał ultrazasadowych. Od wielu lat tematyka mobilności/remobilizacji zanieczyszczeń jest szeroko dyskutowana w gronie naukowców. Powstało na ten temat wiele opracowań o charakterze rozpoznawczym oraz prac metodycznych. W ocenianej rozprawie Pan mgr Artur Pędziwiatr skupił się na rozpoznaniu form występowania wytypowanych do badań metali w glebach serpentynitowych południowo-zachodniej Polski, stosując metody zarówno mineralogiczne, jak i chemiczne. Poruszył bardzo istotną problematykę z punktu widzenia zagrożeń dla organizmów żywych wynikających z występowania w środowisku naturalnych źródeł metali ciężkich, o czym mówi się raczej rzadko skupiając się przeważnie na źródłach antropogenicznych.

Przedstawiona do recenzji praca stanowi monograficzne opracowanie liczące 206 stron. Składa się na nie:

- część tekstowa: strona tytułowa, podziękowania, spisy treści, rycin, tabel i załączników, wykaz skrótów i symboli użytych w pracy, streszczenie w języku polskim i angielskim, zasadnicza część testu umieszczona w siedmiu rozdziałach oraz spis literatury;
- część graficzna: streszczenie graficzne w języku polskim i angielskim, 75 rycin (w tym wykresy i zdjęcia), 12 tabel oraz 14 załączników (w formie tabel).

## Ogólna charakterystyka pracy

W pierwszym rozdziale zatytułowanym jako „Wstęp” została poruszona w sposób bardzo ogólnikowy problematyka pierwiastków metalicznych, skupiająca się jedynie na opisie toksycznych właściwości niklu oraz źródłach pochodzenia metali. Zamieszczono tutaj podrozdziały opisujące w sposób szczegółowy skały ultrazasadowe, wskazując na podobieństwa i różnice między perydotytami a serpentynitami. Podana jest także dokładna charakterystyka gleb serpentynitowych. Zwrócono uwagę nie tylko na jej nieurodzajność, ale wręcz potencjalną toksyczność. Jako główne czynniki odpowiedzialne za ograniczony rozwój roślin na tych glebach wymieniono: wysoki stosunek wymiennego Mg do Ca, niedobór makroelementów tj.: N, P, K oraz wysokie zawartości Ni, Cr i Co. Przedstawiono także uproszczony sposób pobierania i transportu pierwiastków w roślinach oraz opisano bardziej szczegółowo te procesy dla jednego pierwiastka, tj. dla niklu.

Rozdział drugi liczy zaledwie półtora strony. Zamieszczono w nim ponownie akapit mówiący o serpentynitach i perydotytach. Wskazano na cel badań, za który przyjęto porównanie mobilności trzech pierwiastków metalicznych (Ni, Cr i Co) w glebach wytworzonych ze skał ultrazasadowych. Postawiono także następujące hipotezy:

- „Mobilność Ni, Cr i Co w glebach serpentynitowych południowo-zachodniej Polski powinna być wyższa w glebach wytworzonych z perydotytów, aniżeli w glebach wytworzonych z serpentynitów”;
- „Rośliny rosnące w glebie wytworzonej z perydotytu będą zawierały większe ilości Ni, Cr i Co, niż rośliny z gleby wytworzonej z serpentynitu”.

Przedstawiono także strukturę pracy opisując pokrótce, jakie są w niej zawarte rozdziały zasadnicze i co się w nich znajduje.

Rozdział trzeci zatytułowany „Materiały i metody” został podzielony na 12 podrozdziałów. W pierwszym omówiono położenie geograficzne w połączeniu z klimatem, przy czym na temat położenia geograficznego znalazło się zaledwie jedno zdanie, a skupiono się raczej na opisanu klimatu, jako ważnego czynnika wpływającego na intensywność wietrzenia skał. Następnie w podrozdziale „Zarys budowy geologicznej obszaru badań” zamieszczono w zasadzie bardzo szczegółowy opis rozmieszczenia wychodni skał ultrazasadowych w Sudetach i ich składu mineralnego, a przede wszystkim minerałów występujących w obecnych tam sekwencjach ofiolitowych. W kolejnych dwóch podrozdziałach opisana została pokrywa glebowa oraz flora występująca na obszarze badań. Na następnych 20 stronach maszynopisu został przedstawiony obszar badań z wyszczególnieniem sześciu lokalizacji badawczych (masyw Szklar, Przemilów, Radunia, Jordanów, Żmijowiec oraz Wzgórze Popiel). Wskazano na ich szczegółową lokalizację, panujący klimat oraz występującą roślinność, szczególnie gatunki podlegające ochronie prawnej. Opisano także materiał do badań oraz stosowaną w pracy metodykę. W końcowej części zamieszczono podrozdział, któremu nadano tytuł „Analiza danych i walidacja metod analitycznych”.

W kolejnym rozdziale, na niespełna 60 stronach, zamieszczono wyniki badań. Bardzo szczegółowo opisano oraz zobrazowano skład mineralny i chemiczny skał macierzystych. Dla

każdej z lokalizacji przedstawiono zdjęcie skały masywnej, obraz mikroskopowy oraz dyfraktogram rentgenowski. Zwrócono także uwagę na skład chemiczny minerałów występujących w omawianych skałach. Następnie przedstawiono właściwości gleb, począwszy od morfologii profili glebowych, poprzez skład granulometryczny i mineralny gleb, po własności fizyczno-chemiczne tj.: odczyn, kwasowość całkowita, zawartość węgla organicznego, własności sorpcyjne i skład chemiczny. Przedstawiono także wyniki ekstrakcji chemicznych, mające na celu wydzielenie tlenków Fe i Mn, określenie biodostępnej i bioprzyswajalnej części pierwiastków metalicznych, a także dla wybranego materiału badawczego podano skład izotopowy.

Najistotniejszy z punktu widzenia dojrzałości naukowej jest rozdział „Dyskusja wyników badań”. Zajmuje ona 33 strony wypełnione tekstem i rycinami. W pierwszej części zwrócono uwagę na wpływ macierzystych skał ultrazasadowych na właściwości powstałych na ich bazie gleb. Następnie przeanalizowano mobilność trzech pierwiastków Ni, Cr i Co w mineralnych warstwach gleb, uzależniając intensywność uwalniania metali od kilku czynników, m.in. od podatności minerałów na wietrzenie, pH gleby, zawartości materii organicznej, tlenków Fe i Mn oraz minerałów ilastych. W kolejnej części dyskusji analizowano przyczynę zróżnicowania składu izotopowego skał i gleb. Zaobserwowano ciekawą zależność: im bardziej zaawansowane tempo wietrzenia gleby, tym cięższy jej skład izotopowy. Sprawdzone także zależność pomiędzy typem i geochemią podłoża a porastającą na nim roślinnością, wskazując na znaczenie przystosowań ewolucyjnych oraz na problematykę złożoności badań, które pozwoliłyby w pełni poznać mechanizm pobierania i translokacji pierwiastków metalicznych w poszczególnych gatunkach roślin. Poruszono aspekt zastosowania niektórych gatunków traw do fitostabilizacji, szczególnie hałd zawierających odpady po wydobyciu rud metalicznych. Sprawdzone następnie, czy będące tematem rozprawy gleby i porastająca je roślinność może stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi.

W ostatnich rozdziałach zamieszczono podsumowanie i wnioski oraz perspektywy dalszych badań.

### **Uwagi natury merytorycznej**

Pan mgr Artur Pędziwiatr w swojej rozprawie doktorskiej porusza ważny aspekt, jakim jest zagrożenie dla środowiska wynikające z mobilności w nim metali ciężkich. Generalnie posługuje się poprawnym językiem naukowym i logicznym tokiem myślenia. Wykazuje się przy tym bardzo dobrze opanowanym warsztatem badawczym i umiejętnością krytycznej oceny uzyskanych wyników. Mocną stroną rozprawy jest rozpoznanie gatunków roślinności, które można wykorzystać w rekultywacji terenów zanieczyszczonych metalami. Przedstawione na końcu pracy wyzwania i perspektywy świadczą o tym, że Doktorant wykazuje cechy prawdziwego naukowca. Bardzo wysoko oceniam zamieszczone w pracy ryciny. Są one poprawne merytorycznie i w ciekawy sposób pokazują badany materiał oraz uzyskane dla niego wyniki. Za plus uznać należy także bardzo dobrą znajomość tematycznej literatury i jej przegląd od pozycji najstarszych po te, które ukazały się całkiem niedawno, bo w 2017 roku.

## Uwag krytyczne

W tytule pracy zostały wymienione dwa metale tj. Ni i Cr. Jest to nieadekwatne do treści, w której na równi potraktowano je z kobaltem. Obecny **układ rozdziałów** oraz ich nazewnictwo nie jest do końca odpowiednie. Generalnie w pracach naukowych przyjmuje się układ taki, że w części wstępnej powinno znaleźć się wprowadzenie do tematu, cel i zakres badań oraz charakterystyka obszaru badań. Wszystkie te elementy znalazły się wprawdzie, ale są nieco wymieszane, co często powoduje niepotrzebne powtórzenia. Proponowałabym zatem uporządkowanie tekstu. Poniżej przedstawiłam szczegółowe propozycje.

- Rozdział 2 - końcówka rozdziału 2.1 (Cel badań) zawiera zakres pracy, który jest także wskazany w podrozdziale 2.2 (Struktura pracy). Struktura pracy zawiera w zasadzie część spisu treści. Proponuję zatem zmianę nazwy na „Cel i zakres badań” i przeniesienie tego fragmentu na stronę 23 (przed rozdział 1.1).
- Nazwa rozdziału 3 (Materiały i metody) też jest nieco mylna, gdyż ani położenie geograficzne, ani budowa geologiczna nie stanowi materiału, a tym bardziej metody. Rozdział ten proponuję, zatem podzielić na dwie części. Pierwszą z nich można nazwać jako „Ogólna charakterystyka obszaru badań” (tu pozostawić położenie geograficzne, klimat, gleby oraz florę). W drugiej części można byłoby utrzymać tytuł „Materiały i metody” i zamieścić tam podrozdziały od 3.5 do 3.12.
- Nazwa rozdziału 3.12 (Analiza danych i walidacja metod analitycznych) jest za bardzo „obiecująca”. Sama walidacja mieści w sobie sprawdzenie wielu parametrów, a powtarzalność i dokładność to tylko część z nich. Sugerowałabym zamienić nazwę na „Ocena jakości wyników”.

Warto wprowadzić uzupełnienia do następujących rozdziałów:

- Wstęp – dobrze byłoby dodać informacje o stanie jakości powietrza atmosferycznego oraz składzie opadów atmosferycznych, a także o sytuacji hydrologicznej i hydrogeologicznej na obszarze badań. Podczas wymieniania źródeł pochodzenia metali zapomniano o jednym z ważniejszych, jakim jest górnictwo rud metalicznych.
- Metodyka – bardzo mało informacji na temat sposobu pobierania profili, tj.: do jakiej głębokości sięgały i jak następnie były dzielone w celu pobrania reprezentatywnych próbek.
- Wyniki – brak podania według jakiego kryterium dokonano klasyfikacji gleb ze względu na wartości pH (str. 104).
- Analiza danych i walidacja metod analitycznych – bardzo ważne byłoby tutaj podanie odtwarzalności, która polegałaby na zbadaniu tego samego materiału różnymi metodami stosowanymi jako narzędzie analizy instrumentalnej w niniejszej pracy (np.: ICP-MS PerkinElmer NexION 300 (Kanada), ICP-AES iCAP 7400 Thermo Fisher Scientific (Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu), FAAS oraz GF-AAS (Uniwersytet Wrocławski) oraz FAAS VARIAN AA240FS (Université Paris Sud/Saclay). Brakuje także obliczenia błędów prowadzonych analiz.
- Dyskusja – należałoby uwzględnić publikacje naukowe, w których opisano wyniki badań chemicznych form związania metali w glebach ultrazasadowych przy użyciu ekstrakcji sekwencyjnej i równoległe metod mineralogicznych (m.in. praca Tashakor i in. (2017)

- “Geochemical assessment of metal transfer from rock and soil to water in serpentine areas of Sabah (Malaysia)” oraz Kierczak i in. (2008) “Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: A combined approach”).
- Podsumowanie i wnioski są w zasadzie bardziej podsumowaniem lub streszczeniem całości pracy. Brak wyraźnie zaznaczonych wniosków oraz informacji, czy zamieszczone na początku rozprawy hipotezy zostały trafnie postawione.
  - Wyzwania i perspektywy – proponuję zaplanowanie badań (może na zasadzie współpracy naukowej) polegających na rozpoznaniu wpływu bakterii i innych organizmów żyjących w glebie na mobilność pierwiastków. Natomiast w celu precyzyjnego określenia wpływu naturalnie wzbogaconych w pierwiastki metaliczne gleb na stan zdrowia organizmów żywych polecam zastosowanie specjalnego narzędzia, np. *risk assessment*.

### **Inne uwagi natury dyskusyjnej**

Autor napisał, że „Za wartości pH poniżej 6 w niektórych lokalizacjach badawczych odpowiedzialny jest prawdopodobnie rozkład materii organicznej” (str. 135). Może należałoby dodać, że zarówno na Żmijowcu jak i w warstwie powierzchniowej gleb ze Wzgórza Popiel, gdzie pH jest najniższe, istnieją najwyższe wartości kwasowości całkowitej. W przypadku Wzgórza Popiel można się zastanowić, czy na pH nie ma dużego wpływu znajdująca się w pobliżu intruzja granitowa.

Autor pisze „Wśród badanych w niniejszej rozprawie profili glebowych wyróżnia się jednak profil na Żmijowcu, gdzie przykładowo udział frakcji biodostępnej Cr w odniesieniu do całkowitej zawartości w glebie w poziomie A wynosi niespełna 4%” (str. 137). I jako przyczynę zwiększonej mobilności Cr w tej lokalizacji podaje obecność Cr (VI). Tutaj należałoby zwrócić uwagę także na niskie pH, najniższe ze wszystkich badanych lokalizacji. Bardzo niska koncentracja Cr w bezpośrednio nadległej warstwie, gdzie biodostępność Cr sięga 6%, może wskazywać na fakt, że Cr został z niej wymyty i przemieścił się w głąb profilu.

Pojawia się w dyskusji stwierdzenie: „Obserwacje zależności pomiędzy pH a mobilnością pierwiastków metalicznych (...) w glebach serpentynitowych wskazują, że nie ma jednoznacznej reguły wpływu pH na dynamikę pierwiastków w glebie” (str. 140). Należałoby rozpatrzyć fakt, że często istotna jest także podatność gleby na zmianę pH i w związku z tym zmianę wielu zależności panujących w glebie. Może dodatkowo warto byłoby więc określić buforowość gleby?

Zdaję sobie sprawę, że zależności między pierwiastkami nie zawsze są łatwe do określenia, jednakże pewne stwierdzenia w pracy należałoby usystematyzować i wyjaśnić. Na przykład opisując wpływ metali na rośliny padło stwierdzenie: „Ponadto Ni odpowiedzialny jest za niedobór innych pierwiastków, jak Ca, Fe i Mg” (str. 32), a w kolejnym rozdziale „Uzyskane wyniki sugerują, że Ca i/lub Mg są odpowiedzialne za zmniejszoną akumulację Ni” (str. 153). Proszę wyjaśnić, co w takim bądź razie może mieć wpływ na dominację w konkurencji między jonami wspomnianych pierwiastków.

W metodyce:

- Brak powołania się na normę lub inną literaturę przy opisie stosowanej procedury oznaczenia pH gleb metodą potencjometryczną (str. 62).
- Podczas określenia składu granulometrycznego niezrozumiała jest dla mnie procedura suszenia pozostałości gleby po pewnym etapie, w celu dalszego przesiewania na sucho (str. 64) i rodzi się pytanie: dlaczego nie było wskazane przesiewanie „na mokro”?
- Skład zmodyfikowanej wody królewskiej podano jako: stężony HCl, HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O (w proporcji 1:1:1) (str. 64). Czy Autorowi nie chodziło bardziej o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>?
- Ilość pierwiastków metalicznych związanych w tlenkach krystalicznych obliczono, odejmując wartości uzyskane w ekstrakcji tlenków amorficznych od wartości otrzymanych w ekstrakcji sumy amorficznych i krystalicznych tlenków. Należałoby wspomnieć, na ile poprawne jest takie działanie, skoro pierwiastki oznaczane były różnymi metodami (str. 65).
- W pracy napisano: „Ekstrakcję wykonano w proporcji 1:10 (5g gleby : 50 mL 0,05 M EDTA) oraz „Ekstrakcję wykonano w proporcji 1:5 (gleba: roztwór 0,005 M DTPA + 0,01 CaCl<sub>2</sub>) (str. 66). Czy podane stosunki są określone precyzyjnie skoro zestawiono masę z objętością?
- W celu określenia ryzyka zdrowotnego badano frakcję ziarnową gleby <2 mm (str. 67). Pytanie, czy tutaj nie byłaby lepsza frakcja pylasto-ilasta, która jest najłatwiej transportowana do organizmu człowieka?
- W badaniach izotopowych daje do myślenia zastosowana metoda, a dokładnie etap otwartego odparowywania na pycie grzewczej mieszaniny gleby z kwasami HF oraz HClO<sub>4</sub> (str. 67). Podczas pracy z tak silnie żrącymi i toksycznymi odczynnikami w zasadzie nie powinno się pracować w systemach otwartych.

W pracy pojawiają się także pewne niezrozumiałe lub nieprecyzyjnie określone stwierdzenia, np.:

- „Badania składu chemicznego roślin w masywie Szklar i Jordanowie wskazują, że ekstrakcje chemiczne częściowo naśladują warunki panujące w glebie” (str. 15).
- Nieściśle zdefiniowanie pojęcia reliktu, jako „gatunki, które znalazły odpowiednie warunki do bytowania po okresie zlodowacenia” (str. 51). Podczas, gdy zgodnie z terminologią biogeograficzną reliktem jest rozumiany jako „Współczesny organizm, zarówno roślinny jak i zwierzęcy, mający w przeszłości szerszy zasięg geograficzny, lecz obecnie żyjących na terenie znacznie mniejszym”.
- W zdaniu „Badania roślin wykazały jednak, że gatunki z gleb serpentynitowych charakteryzują się większą tolerancją od gatunków z innych rodzajów podłoża” (str. 29). Należałoby dopisać, czego dotyczy ta tolerancja.
- Błędna jednostka gęstości: jest g\*cm<sup>3</sup> (str. 25), a powinno być g\*cm<sup>-3</sup>.
- Błędne użycie słowa **ilość** (str. 26) zamiast **zawartość lub koncentracja**.

### Błędy natury edytorskiej np.:

- Nieprawidłowe łączenie liczb z jednostkami (łączenie bez spacji lub wstawianie spacji tam, gdzie się jej nie powinno wstawiać).
- Nieprawidłowo postawione znaki interpunkcyjne.
- Brak przejrzystości tekstu (np. nazwy rozdziałów sklejone z tekstem, figury i tabele wklejone w treść akapitu).
- Nie przenoszenie „jedno-i dwu- znaków” znajdujących się na końcu wersów.
- Niezrozumiałe wyróżnienie tekstu poprzez jego zacienienie (np. na str. 139 i 140).
- Podwójne użycie obok siebie tych samych wyrazów, np. ekstrakcji ekstrakcji (str. 155).
- Błędnie podany numer rozdziału 3.1.1.1 (str. 82), a powinien najprawdopodobniej być 4.1.1.1.
- Błędnie podany numer rozdziału 4.1.3 (str. 88), a powinien być chyba 4.1.2.

### Tabele

Tabele są mało czytelne. Brak linii dzielących poszczególne komórki może powodować błędne odczyty nie tylko wartości liczbowych, ale także jednostek. Znaki szczególne występujące w tabelach pomimo tego, że znalazły się one w słowniku na początku pracy, powinny być dodatkowo dla ułatwienia odczytu wyjaśniane pod tabelą. Tym bardziej, że nie niektóre oznaczenia nie są stosowane w sposób konsekwentny (np. oznaczenie dla braku wartości, braku oznaczenia).

### Literatura

- W tekście istnieje odwoływanie się do pozycji nie istniejących w spisie poprzez wprowadzenie sformułowania (np.: Głowacki i in., 2016 i literatura tam cytowana).
- Pojawiają się także akapity (np. str. 38, 41, 44), w których brak jest poparcia stwierdzeń odpowiednią literaturą.
- Powołano się na literaturę: Proctor i Nagy, 1991 (str. 160/161) – brak takiej pozycji w spisie literatury, czy nie chodziło zatem o Proctor i Nagy, 1992?
- W spisie nie jest zachowana kolejność alfabetyczna (str. 178, Ernst W.H.O. znalazł się po Fritz C.O.).

## WNIOSEK KOŃCOWY

Pomimo pewnych błędów i nieścisłości, które proponuję poprawić, przed oddaniem pracy do ewentualnego druku stwierdzam, że recenzowana praca stanowi wartościowe i wielowątkowe studium poznawcze, zawierające także elementy o charakterze aplikacyjnym. Spełnia ona wymagania stawiane pracy doktorskiej stosownie do zapisów Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity Dz.U. z 2016 r. poz. 882) oraz Rozporządzenia Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 26 września 2016 roku, w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. z 2016 r. poz. 1586, z późn. zm.). Równocześnie wnioskuję do Rady Wydziału Nauk o Ziemi i Kształtowania Środowiska Uniwersytetu Wrocławskiego o dopuszczenie mgra Artura Pędziwiatra do publicznej obrony pracy doktorskiej.

Urszula Aleksander-Kwaterczak

