

Zabrze 04.03.2020

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Marty Szubskiej pt. „*Rozmieszczenie i źródła arsenu w osadach dennych południowego Bałtyku*”

Podstawowy cel rozprawy doktorskiej zawierał:

- ✓ rozpoznanie wielkości stężenia arsenu w różnych rejonach Morza Bałtyckiego, niejednorodnych pod względem warunków środowiskowych;
- ✓ oszacowanie wpływu lądowych źródeł arsenu do osadów powierzchniowych poprzez wyznaczenie współczynników antropogenicznego wzbogacania;
- ✓ analizę wpływu wczesnej diagenety na rozmieszczenie arsenu w osadach dennych południowego Bałtyku;
- ✓ określenie wpływu składowisk broni chemicznej na obecność arsenu w ekosystemie Morza Bałtyckiego.

Zakres badań obejmował:

Zakres badań przewidzianych do realizacji obejmował:

1. Pobranie i analizę próbki osadów dennych 483 punktów pomiarowych z obszaru Morza Bałtyckiego oraz 16 rdzeni osadów. Badaniami objęto południowy Bałtyk, centralny Bałtyk oraz Zatokę Botnicką. Na szczególną uwagę zasługuje pobranie próbek ze środowisk o stałym lub sezonowym deficycie tlenowym oraz obszarów składowania broni chemicznej. Ponadto pobierano próbki z różnej głębokości (od 1 do 304 m), w różnej odległości od brzegu i ujść rzek, zarówno z obszarów dna akumulacyjnego jak i erozyjnego;
2. Charakterystykę osadów pod kątem wilgotności, porowatości osadów, uziarnienia, zawartości materii organicznej oraz stężenia arsenu, żelaza i glinu;

3. Oznaczanie stężenia arsenu metodami atomowej spektroskopii absorpcyjną z generacją wodorków oraz rentgenowską spektrometrią fluorescencyjną;
4. Analizę statystyczną pod kątem zależności wielkości stężenia arsenu w funkcji warunków środowiskowych, oraz w celu estymacji zmienności przestrzennej arsenu w osadach analizę geostatystyczną.

Wyniki przeprowadzonych badań stały się podstawą do sformułowania następujących wniosków:

- ✓ Na podstawie wartości współczynników wzbogacania i zanieczyszczenia stwierdzono, że osady denne w badanych obszarach Morza Bałtyckiego charakteryzowały się stężeniem arsenu na poziomie, który można uznać za stężenie geogeniczne.
- ✓ Rozkład przestrzenny stężenia arsenu w osadach powierzchniowych pokrywa się w pewnym stopniu z batymetrią Morza Bałtyckiego oraz rozmieszczeniem typów osadów dennych.
- ✓ Wykazano, że w obrębie całego Morza Bałtyckiego, jego południowa część jest zanieczyszczona w najmniejszym stopniu arsenem w porównaniu do innych rejonów, co sugeruje na niewielki, z punktu widzenia zanieczyszczenia arsenem, wpływ dopływu Wisły i Odry na jakość środowiska Bałtyku. Nie można zatem uznać tych rzek za źródła punktowego zanieczyszczenia. Uzyskane wyniki potwierdzają, że arsen wprowadzany do Bałtyku z wodami wiślanymi raczej kumuluje się w obszarach głębokowodnych Basenu Gdańskiego, a nie w rejonie przyujściowym. Natomiast ładunek niesiony z wodami odrzańskimi dociera głównie do Głębi Arkońskiej i Głębi Bornholmskiej, co jest potwierdzeniem wyników wcześniejszych prac. Z kolei brak korelacji między stężeniem arsenu, a zawartością drobnej frakcji osadów w rejonie ujść rzek sugeruje, że pierwiastek ten może dostawać się do Bałtyku z rzekami w formie rozpuszczonej jak i w wyniku depozycji atmosferycznej (również wraz ze spływem lądowym), a nie z erozji gleby. Wykazano, że w wyniku zmniejszenia emisji arsenu do środowiska, obecny ładunek tego pierwiastka ze źródeł antropogenicznych do południowego Bałtyku związany jest raczej z rozproszonymi źródłami atmosferycznymi, niż dopływem rzeczny. Wzrasta więc znaczenie historycznego zanieczyszczenia osadów dennych oraz obecność lokalnego źródła punktowego – zatopionej broni

chemicznej. Ogół przemian i rozmieszczenie arsenu w osadach dennych południowego Bałtyku jest jednak najsilniej kontrolowane przez warunki tlenowe, których zmiany mogą powodować ciągłe uwalnianie i ponowne akumulowanie arsenu w osadach.

- ✓ Dowiedziono, że stężenie arsenu w rdzeniach osadów jest zróżnicowane pomiędzy obszarami, zarówno zakresie wielkości stężenia w warstwach powierzchniowych, jak i zmienności w profilu pionowym. Największą zmiennością charakteryzują się osady w warstwie do 20 cm w głąb rdzeni. Za fluktuacje stężenia arsenu w obrębie tej warstwy odpowiedzialne są zdmienieniem Autorki bioturbacja oraz działania prądów przydennych.
- ✓ Udowodniono, że w obszarach dotkniętych okresowym zanikiem tlenu może dochodzić do uwalniania arsenu do toni wodnej, a remobilizacja arsenu z tlenków/wodorotlenków żelaza i manganu w warunkach anaerobowych powoduje powrót tego pierwiastka do obiegu w ekosystemie, w jego najbardziej toksycznej formie – nieorganicznych związków arsenu (III). Doktorantka sugeruje, że opisywane zjawisko najprawdopodobniej występuje w obrębie Głębi Gdańskiej oraz Głębi Bornholmskiej z uwagi na długookresowe deficyty tlenu, czego potwierdzeniem jest wyższe stężenie arsenu w warstwach przedindustrialnych rdzeni z tych miejsc, w porównaniu do stężenie oznaczonego w osadach powierzchniowych.
- ✓ Doktorantka porównała stężenie arsenu w próbkach pobranych w obrębie składowisk broni chemicznej i poza nimi, wykazując, że stężenie arsenu przekraczające poziom $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ występowało w 15 % z nich. W tym miejscu należy podkreślić, że analizie poddano także 192 próbek osadów powierzchniowych pobranych z miejsc zatopień i w obszarach gdzie zalega rozproszona amunicja, gdzie oznaczono bojowe środki trujące zawierające arsen – w tym przypadku stężenie powyżej tła odnotowano w 13% próbek.

Wnioski wynikające z realizacji pracy potwierdziły hipotezę badawczą przyjętą przez Doktorantkę w ramach tej rozprawy.

Doktorantka do charakterystyki właściwości fizykochemicznych osadów dennych zastosowała metody standardowe. Analizę ilościową wybranych metali wykonała metodami atomowej spektroskopii absorpcyjną z generacją wodoroków

rentgenowską spektrometrią fluorescencyjną oraz techniką plazmy wzbudzonej indukcyjnie z detekcją na spektrometrze mas. Na uwagę zasługuje metodyka przyjęta do porównania wyników uzyskanych techniką XRF, z wynikami uzyskanymi przy użyciu techniki HG-AAS, oparta o analizę materiałów certyfikowanych oraz próbek środowiskowe o zróżnicowanych właściwościach oraz zawartości arsenu. Takie podejście metodyczne wskazuje na dojrzałość badawczą Doktorantki.

Rozprawa doktorska obejmuje obszerny wstęp dobrze opisujący aktualny stan wiedzy z zakresu badań środowiska morskiego zwłaszcza Bałtyku, bardzo bogaty materiał badawczy będący wynikiem licznych kampanii pomiarowych prowadzonych w różnych rejonach morza Bałtyckiego, uwzględniających zróżnicowane warunki środowiskowe, oraz szeroką dyskusję otrzymanych wyników.

Podjęcie zagadnień związanych z oceną stopnia zanieczyszczenia środowiska Bałtyku związkami arsenu poszerza wiedzę z tego zakresu oraz stanowi przyczynek oceny wpływu deponowanej w tym morzu broni chemicznej na jakość środowiska morskiego, jak również oceny wpływu przemian wywołanych stopniowym zwiększaniem się powierzchni obszarów deficytu tlenowego na dnie Bałtyku będącej konsekwencją zmian klimatu. Praca stanowi uaktualniony i poszerzony zbiór informacji o stanie środowiska wraz z opisem czynników wpływających na uwalnianie się zanieczyszczeń z osadów do kolumny wody i ich znaczenia dla środowiska. Na szczególną uwagę zasługuje liczny zbiór materiału badawczego obejmujący próbki pobierane w rejonach zróżnicowanych pod kątem dynamiki środowiska i odległości od źródeł zanieczyszczeń antropogenicznych oraz szerokie wykorzystanie metod statystycznych i geostatycznych do oceny wyników – co nie jest powszechnie przyjętą praktyką.

Niemniej jednak Autorka nie ustrzegła się drobnych błędów, które mogą wprowadzić czytelnika w błąd, np. stosowanie w tekście jako akronimów Morze Botnickie i Zatoka Botnicka oraz niespójności. Na przykład strona 27 Doktorantka pisze „*Wszystkie związki arsenu są rozpuszczalne w wodzie, ...*” co jest znacznym uogólnieniem, ponieważ niektóre związki arsenoorganiczne są w wodzie nierozpuszczalne lub bardzo słabo rozpuszczalne np. trifenyloarsyna wchodząca w skład chemicznych środków bojowych. Na słabą rozpuszczalność w wodzie związków arsenu Autorka sama zwraca uwagę na stronie 50 pisząc „*Zawierające organiczne związki arsenu BST mogą w sposób*

ciągły zanieczyszczać osady denne ze względu na swoją niską rozpuszczalność”, więc jaka jest prawda ?

W opisie badań Doktoranta pisze „*Dla określenia, czy i w jakim stopniu, wyniki analiz mogą być zafałszowane poprzez zanieczyszczenie próbek na etapie ich przygotowywania, każdorazowo analizowano również ślepa próbkę proceduralną.*”, jak rozumieć sformułowanie *ślepa próbka proceduralna*, czy to jest tło analityczne?

Czy, jakie bojowe środki trujących zawierające arsen były oznaczane w pobranych próbkach, a jeżeli tak to jaką metodą analityczną ?

Przedstawione powyżej uwagi nie obniżają wartości naukowej pracy.

Reasumując, uważam, że praca wykonana przez mgr Martę Szubską spełnia wymagania stawiane pracom przy ubieganiu się o stopień naukowy doktora i wnioskuje o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Z uwagi na obszerny materiał badawczy oraz interpretację wyników wnioskuje o wyróżnienie pracy.

Wacław Orysiński

