



Prof. zw. dr hab. Jerzy Siepak

Poznań, 27.02.2020r.

Recenzja

Pracy doktorskiej mgr Marty Szubskiej zatytułowanej „Rozmieszczenie i źródła arsenu w osadach dennych południowego Bałtyku”.

1. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest praca doktorska napisana przez Panią mgr Martę Szubską pt. „Rozmieszczenie i źródła arsenu w osadach dennych południowego Bałtyku”, ubiegającej się o stopień naukowy doktora w dziedzinie nauk o Ziemi w dyscyplinie oceanologia przed Radą Naukową Instytutu Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie. Promotorem rozprawy doktorskiej jest Profesor IO PAN dr hab. Jacek Bełdowski, który od wielu lat zajmuje się problematyką zanieczyszczeń chemicznych w środowisku morskim Bałtyku.

2. Ocena wstępna rozprawy doktorskiej

Jako recenzent, czuję się kompetentny do oceny przesłanej pracy doktorskiej. Jestem współautorem 17 publikacji dotyczących arsenu w środowiskach wód lądowych z uwzględnieniem analizy specjacyjnej. Jako recenzent obecnie mam możliwość oceny postępu badań środowiskowych na przykładzie przedłożonej pracy doktorskiej.

Celem rozprawy było:

ul. Umultowska 89 b, Collegium Chemicum Novum, 61-614 Poznań
tel. kom. +48 605 219 633
zawig@amu.edu.pl

www.zawig.amu.edu.pl

1. rozpoznanie wielkości stężenia arsenu w różnych rejonach Morza Bałtyckiego, niejednorodnych pod względem warunków środowiskowych,
2. oszacowanie wpływu lądowych źródeł arsenu do osadów powierzchniowych poprzez wyznaczenie współczynników antropogenicznego wzbogacenia,
3. analiza wpływu wczesnej diagenety na rozmieszczenie arsenu w osadach dennych południowego Bałtyku,
4. określenie wpływu składowisk broni chemicznej na obecność arsenu w ekosystemie Morza Bałtyckiego.

Cel rozprawy jest konsekwentnie realizowany w pracy doktorskiej poprzez rozpoznanie literaturowe, metodykę badań, wyniki i dyskusję uzyskanych wyników. Praca doktorska jest obszerna (co wynika z tematu rozprawy) zawiera 178 stron, prezentuje 7 tabel i 50 rysunków. Literatura ujmuje 165 pozycji naukowych, nienumerowanych, aktualnych z tematyki rozprawy doktorskiej, głównie są to prace anglojęzyczne.

Imponująca jest część eksperymentalna pracy. Próbkę osadów dennych pobierano w trakcie 24 rejsów naukowo-badawczych na pokładzie 4 statków. W wyniku tych wypraw pobrano 483 próbki osadów dennych, 13 rdzeni osadów o długości 45 cm oraz 3 rdzenie o długości 3 metrów. Wykorzystano sprawdzone czerpacze, zdalnie sterowane roboty podwodne, sondy rdzeniowe oraz sondy udarowo-tłokowe.

Tak kosztowne finansowo działania zostały wsparte: grantem badawczym 2016/21/N/ST10/03245 z NCN, z Funduszu Rozwoju Regionalnego UE, z programu NATO, z programu NCBR, kolejny raz z Funduszu Rozwoju Regionalnego UE (2014-2020), z projektu MNiSW nr 3623/INTERREG BSR/216/2 oraz ze środków statutowych Instytutu Oceanologii PAN.

3. Merytoryczna ocena pracy doktorskiej

Osiągnięcia naukowe Doktorantki zawarte są w przedłożonej rozprawie doktorskiej.

Część teoretyczna pracy (1,2,3) zawiera w sposób zwięzły zapisane wszystkie niezbędne elementy potrzebne do swobodnej dyskusji naukowej. Praca napisana jest poprawnym językiem polskim, co powoduje, że każde zdanie jest dobrze i poprawnie zrozumiałe dla mnie. Ta uwaga odnosi się również do całej pracy. Można znaleźć w tak obszernej pracy błędy językowe, interpunkcyjne i słowne, lecz dla mnie liczy się całość merytoryczna przygotowana na wysokim poziomie.

Kontynuując ocenę rozprawy, chciałbym skupić się na wynikach pracy (4), które są prezentowane jako: parametry środowiskowe, materia organiczna w osadach, uziarnienie osadów, stężenia żelaza, glinu i manganu oraz arsenu w osadach dennych powierzchniowych i w rdzeniach osadów dennych. Tabela 4 przedstawia wartości średnie stężenia tlenu, zasolenia oraz potencjału redoks dla miejsc badanych. Stwierdzono, że zasolenie maleje w kierunku wschodnim i północnym Morza Bałtyckiego. Zawartość tlenu była duża o dużej dynamice mieszania. Deficyt tlenowy był obserwowany w głębokowodnych obszarach Bałtyku. Wykazano również ujemną korelację między wzrostem głębokości a spadkiem potencjału redoks, co wskazuje na warunki beztlenowe. Ilość materii organicznej (OM) różniła się w przypadku osadów piaszczystych (0,1%-20,4%) a w mulistych (0,3%-27,5%). Analiza granulometryczna pozwala wyróżnić osady muliste – drobna frakcja to 48%-81% oraz piaszczyste, w których udział drobnej frakcji wynosi 0%-38%. Stwierdzono, że potencjał sorpcyjny osadu jest większy dla osadów mulistych. Wykazano, że 158 próbek to osady piaszczyste a 325 próbek to osady muliste. Osady piaszczyste były pobrane z głębokości od 0 do 84 m w odległości 0 do 94 km od brzegu, natomiast osady muliste pochodziły z głębokości 5 do 304 metrów, w odległości do brzegu 3-142 km. Dane pokrywają się z wynikami wygenerowanymi w ramach projektu HELCOM Balance. Stężenie żelaza, glinu i manganu w pobranych próbkach pokrywały się z danymi literaturowymi Uścińowicza i Zaborskiej. W pracy strona 86 wyniki żelaza podano w procentach a glinu i manganu w $\mu\text{g/g}$ – dlaczego?

Stężenie arsenu całkowitego w osadach dennych powierzchniowych wynosiło średnio 11,34 $\mu\text{g/g}$ i było zbliżone do wartości mediany 11,36 $\mu\text{g/g}$. Dla mnie jako recenzenta, analityka środowiskowego, cenne jest, że przy tak niskim poziomie arsenu ($\mu\text{g/g}$) zastosowano prawidłowo dwie najlepsze metodyki (techniki) oznaczeń: atomowa spektroskopia absorpcyjną z generacją wodorów (HG-AAS) oraz rentgenowska spektrometrię fluorescencyjną (XRF) a porównanie tych analitycznych działań odzwierciedla rys. 10 dla czterech miejsc pobrania próbek (15 wyników porównań), wskazując na zbliżone pod względem dokładności przy obniżonej precyzji wyniku dla techniki XRF. Podobne wyniki można znaleźć w moich publikacjach (Niedzielski i inni).

Dwumodalny rozkład stężenia arsenu dla osadów piaszczystych i mulistych jest potwierdzony w formach wykresów ramkowych (rys. 14) w działaniach statystycznych. Interesujące i bogate wyniki (w rejonach zatapiania broni chemicznej) zostaną zinterpretowane w dalszej części recenzji. Stężenia arsenu całkowitego w

rdzeniach osadów dennych to historia zmian w czasie od przedindustrialnej do chwili obecnej.

4. Interpretacja i dyskusja wyników

Zgadzam się, ze śmiałym i potwierdzonym stwierdzeniem, że obecnie doszło do istotnego zmniejszenia dopływu zanieczyszczeń (w tym arsenu) do morza przez kraje nadbałtyckie, co wynika z danych opublikowanych w ostatnich 10-latach. Dyskusja w zakresie: zmienność przestrzenna, źródła lądowe, zmienność czasowa oraz poziom arsenu w obszarach składowisk broni chemicznej zostanie podsumowana przez Recenzenta, który zgadza się z przyjętą formą interpretacji. Analizując wnioski z tak obszernej części wyników uzyskanych eksperymentalnie można wyróżnić nowości i innowacyjność tej pracy. Zmienność przestrzenną stężenia arsenu w osadach dobrze przedstawia rys. 27 wykonany na podstawie interpolacji metoda B-spline. Rozkład przestrzenny stężenia arsenu, pokrywa się z batymetrią (rys. 8) oraz występowaniem osadów o różnym uziarnieniu (rys.12). Rozbieżności pomiędzy stężeniem arsenu w osadach piaszczystych i mulistych są wyraźne (rys. 14). Wartość tła geochemicznego arsenu w bałtyckich osadach dennych to poziom 20-25 $\mu\text{g/g}$. Tylko w 54 próbkach odnotowano stężenie powyżej 25 $\mu\text{g/g}$. W rejonach zdeponowania broni chemicznej stężenia arsenu w osadach dennych osiągają nawet 32,7 $\mu\text{g/g}$. Dopływ arsenu do południowego Bałtyku rzekami polskiego wybrzeża, wyrażony jako stężenie w osadach dennych to maksymalnie 27,4 $\mu\text{g/g}$ i utrzymuje się niezmiennie na tym samym poziomie w ostatnich latach.

Zawartość materii organicznej (OM) i drobnej frakcji osadów wydaje się mieć duże znaczenie w kumulowaniu metali w tym arsenu. Również obecność form tlenkowych, wodorotlenkowych żelaza, manganu i glinu wpływa na sorpcję arsenu (rys. 29). Odnotowano statystycznie istotną korelację między stężeniem arsenu a głębokością (tab.6). Na podstawie analizy autokorelacji Global Moran I uzyskane stężenia arsenu wykazuje silną korelację przestrzenną. Dopływ arsenu do Bałtyku rzekami polskimi mierzony stężeniem w osadach w pobliżu ujścia, jest istotny w przypadku rzek: Wisła i Odra (wartość około 20 $\mu\text{g/g}$) pozostałe rzeki wnoszą ładunek od 0-5 $\mu\text{g/g}$. Na podstawie testu V Manna-Whitneya wykazano, że frakcje osadów w rejonach przyujściowych nie jest istotnie bogatsza w arsen. Ciekawym problemem badawczym jest zmienność czasowa i tempo akumulacji materiału sedymentacyjnego. Wyniki te odnoszą się do warstwy osadu, w której zachodzą procesy mieszania, zbliżone do głębokości, w których zaabsorbowano największą zmienność stężenia arsenu.

Globalne zmiany klimatu powodują wzrost temperatury, zintensyfikowanie eutrofizacji a to prowadzi do zwiększenia martwej materii organicznej dla głębin morskich i wytworzenie obszarów beztlenowych. W tych warunkach (redukcyjnych) tworzy się siarkowodór, arsenowodór i w dalszych reakcjach chemicznych metylortęć. Ten problem szczegółowo przedyskutowano w rozprawie doktorskiej.

Problem arsenu w obszarach składowisk zatopionej broni chemicznej został przebadany i wykazano podwyższone stężenia tego metaloidu. Wykazano wartości współczynników korelacji między stężeniem arsenu a właściwościami osadów i parametrami środowiskowymi w próbkach, w których wykryto BST zawierające arsen i bez wykryć. Wskazane byłoby rozpoznanie obiegu arsenu w rejonach ekosystemu bałtyckiego. Kontynuowanie monitorowania stężenia arsenu w obszarach składowisk arsenału zawierającego bojowe środki trujące staje się obecnie bardzo ważne.

5. Ocena końcowa

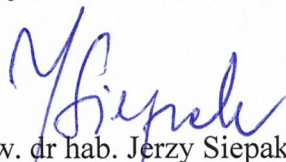
Jako recenzent, mogę stwierdzić, że recenzowana praca doktorska mgr Marty Szubskiej wnosi istotny dorobek naukowy do rozwoju współczesnej oceanologii. Świadczy o pełnym opanowaniu przez Doktorantkę problematyki badań. Praca ma charakter nowatorski w zakresie podjętej tematyki na tym obszarze badań. Rozprawa doktorska mgr Marty Szubskiej nie budzi zastrzeżeń merytorycznych. Recenzowana praca spełnia warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim, określone Ustawą o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U.2016 poz. 882, 1311 art. 13 ust.1). Wniosuję do Rady Naukowej Instytutu Oceanologii Polskiej Akademii Nauk w Sopocie o dopuszczenie rozprawy doktorskiej mgr Marty Szubskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

6. Wniosek o wyróżnienie rozprawy

Biorąc pod uwagę znaczące osiągnięcia naukowo-aplikacyjne Autorki rozprawy mgr Marty Szubskiej, które zostały wykazane w powyższej recenzji z uwzględnieniem bardzo rozbudowanej pracy oraz znaczący dorobek publikacyjny, obliguje mnie do złożenia wniosku o wyróżnienie rozprawy doktorskiej. Praca wnosi istotne elementy nowości naukowej potwierdzone praktycznie jako osiągnięcia naukowe. Imponujący jest dorobek publikacyjny. Mgr Marta Szubska jest współautorką 11 publikacji z listy filadelfijskiej, współautorką 3 rozdziałów w znaczących monografiach. Ponadto jest współautorka 19 publikacji w recenzowanych materiałach konferencyjnych, w których na pierwszym miejscu jako autor występuje 6 razy. Bierze aktywny udział w konferencjach naukowych w kraju (8) i za granicą (5 razy). W 2015r. w Sopocie

prezentacja Marty Szubskiej została wyróżniona. Brała udział w projektach badawczych jako wykonawca 9 razy i raz jako kierownik projektu. Odbyła 3 kursy międzynarodowe. Wniosła znaczący udział w popularyzacji nauki, promując program grantowy „Science for Peace and Security” oraz aktywnie udzielała się w Sopotkim Dniu Nauki w roku 2012, 2014, 2015. Brała udział w ponad 20 rejsach badawczych na pokładach 4 statków morskich. Parametry naukometryczne opublikowanych prac według MNiSW to 505 punktów a sumaryczny współczynnik wpływu Impact Factor wynosi 27.701.

Tak wysoka ocena liczbowa dorobku naukowego mgr Marty Szubskiej dodatkowo wzmacnia mój wniosek o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.



Prof. zw. dr hab. Jerzy Siepak

27.02.2020