

Prof. dr hab. Arkadiusz Derkowski,

Kraków, 25.05.2022

Instytut Nauk Geologicznych PAN

Ośrodek Badawczy w Krakowie

Ul. Senacka 1, 31-002 Kraków

## **RECENZJA**

rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Magdaleny Mamak pt.

„Wskaźniki środowiskowego zagrożenia związkami chromu z przemysłu garbarskiego

dla wybranych obszarów cennych przyrodniczo powiatu nowosądeckiego”.

wykonana na zlecenie Rady Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku Akademii Górniczo-Hutniczej im.

Stanisława Staszica, zgodnie z dokumentami z dnia 24 marca 2022r.

### **Forma pracy doktorskiej**

Praca doktorska wykonana została pod opieką dr hab. inż. Alicji Kicińskiej na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Rozprawa opatrzona dwustronicowymi streszczeniami w języku polskim i angielskim wykonana jest w formie tradycyjnej tj. maszynopisu książki złożonej z prawie 150 stron tekstu z figurami i tabelami, spisu literatury (212 pozycji) i załączników z tabelami zawierającymi surowe dane.

Rozprawa jest opracowaniem danych zawartości chromu oraz – częściowo – specjacji stabilnych i mobilnych frakcji chromu w glebie, wodach powierzchniowych i roślinach z pięciu obszarów byłych garbarni skór, w których sole chromu(III) używane były przemysłowo. Z powodu braku lub niewłaściwej procedury gospodarowania odpadami podczas funkcjonowania garbarni w latach 60-90. XX wieku oraz braku albo niewłaściwej rekultywacji terenu składowisk odpadów, rejon garbarni pozostaje zanieczyszczony solami chromu.

## Szczegółowa ocena Rozprawy

Już na drugiej stronie Wstępu Kandydatka formułuje cztery następujące tezy badawcze:

- „1. Ponadnormatywne zawartości chromu w środowisku glebowo-roślinnym na obszarach cennych przyrodniczo są wynikiem niewłaściwej rekultywacji dawnych zakładów garbarskich i ich składowisk odpadów.
2. Abiotyczne wskaźniki wpływu składowisk odpadów funkcjonujących zakładów garbarskich są miernikiem oddziaływania na środowisko wodno-gruntowe.
3. Zmiana sposobu użytkowania terenów przemysłowych może stanowić toksykologiczne zagrożenie związkami chromu dla organizmów żywych.
4. Zmiany form występowania chromu w środowisku warunkują wielkość ryzyka zdrowotnego dla ludzi.”

Niniejsza recenzja mogłaby skończyć się w tym miejscu, ponieważ przedstawione „tezy badawcze” nie są żadnymi tezami badawczymi. Są to trywialne i oczywiste stwierdzenia, znane społeczeństwu od dziesiątek lat nie tylko w kregach naukowych, ale także popularnonaukowych, a nawet dla przeciętnego odbiorcy bez wykształcenia geochemicznego, zainteresowanego problemami środowiskowymi. Stwierdzenia powyższe można użyć do każdej innej substancji chemicznej będącej produktem antropogenicznym lub naturalnym, występującym lokalnie w podwyższonych koncentracjach i mającym potencjalnie toksyczny wpływ na organizm ludzki lub zwierząt domowych (m.in. metale ciężkie, kancerogenne związki organiczne).

Na kolejnych 10 stronach wstępu (rozdział 2) Kandydatka krótko opisuje specjację i obieg chromu w przyrodzie, ograniczając cytowaną literaturę (bardzo bogatą na świecie) do głównie polskich autorów. W rozdziale nie podano ani jednej(!) reakcji chemicznej opisującej wytrącanie, rozpuszczanie, reakcję redox lub inną transformację związków chromu, które przecież są podstawą do określenia mobilności lub biodostępności Cr. Następnie autorka przechodzi do krótkiego opisu wpływu chromu na

organizm ludzki i dopuszczalnych prawem stężeń w glebach i wodach – znowu – cytując prawie wyłącznie ograniczoną polską literaturę.

Kolejne dwa rozdziały (3 i 4) to opis procedur garbarskich oraz przegląd literatury dotyczącej stężeń chromu wokół garbarni na świecie, np. w Mongolii, Arabii Saudyjskiej, Nigerii. Jaki jest sens opisu procedury garbowania oraz podawania danych np. ze studni w Etiopii skoro sam proces garbowania, użycia soli Cr, jak i proces gospodarowania odpadami zależy wprost od kultury przemysłowej w danym regionie, czasie, a nawet w danej rodzinie zajmującej się garbarstwem często od pokoleń? Bez odniesienia się do mechanizmu retencji, bioakumulacji, mobilizacji, ścieżek migracji Cr w danej lokalizacji, dane takie pozostają bez jakiegokolwiek użytecznego kontekstu. Jest to zatem opis niemający żadnego związku z tematem pracy.

W rozdziale poświęconym metodyce badań analitycznych (7) występuje znikome odniesienie do literatury: skąd pochodzą przedstawione i użyte procedury? Czy autorka sama je opracowała? Jaka jest podstawa chemiczna użycia konkretnej procedury i co dana procedura pomiarowa faktycznie mierzy? Na przykład, skąd określenie „pseudo-całkowitej zawartości Cr”, sugerujące, że należałoby też pomierzyć „całkowitą zawartość Cr”? Autorka nie podaje absolutnie żadnych danych uwiarygodniających wyniki, takich jak: błąd statystyczny pomiaru, powtarzalność pomiaru i powtarzalność opróbowania, sposób kalibracji, wyniki kalibracji na znanych roztworach lub standardach, pomiar standardów zawartości Cr (np. NIST, USGS). Braki analityczne powodują także, że nie ma podstawy o raportowania koncentracji do drugiego miejsca po przecinku (co sugeruje dokładność metody poniżej 0.1 mg/kg). Wyniki pomiarów nie są w żaden sposób niezależnie kontrolowane, nawet poprzez zwykłą powtarzalność; ergo, należy je uznać za mało wiarygodne. Analityka chemiczna próbek nie została wykonana ani zaprezentowana zgodnie z aktualnymi standardami analityki w geochemii.

Rozdział (8.1.2) dotyczący odczynu i zawartości masy materii organicznej oraz węglanów nie ma żadnego znaczenia dla dyskusji wyników i interpretacji – dane te nie są w ogóle uwzględnione. Do czego zatem służyły te pomiary?

Jaki jest sens pomiaru stężeń Cr w osadnikach odpadów garbarskich (Łabowa – zakład), skoro wiadomo, że w takich lokalizacjach stężenia zawsze będą najwyższe i wielokrotnie przekraczające tło geochemiczne? Koncentracje Cr dochodzące do 7% wag. w osadnikach o rozmiarach do kilkunastu metrów są ważne jako źródło ewentualnych migracji Cr do znajdujących się dookoła gleb i wód, ale samo tak szczegółowe opróbowanie osadników bez opróbowania potencjalnych dróg migracji dookoła nie ma żadnego naukowego uzasadnienia. Nie są to zatem dane porównywalne do gleb skażonych w wyniku niewłaściwej gospodarki odpadami, gdyż osadnik jest po prostu koncentratem odpadu, podobnie jak składowisko. Faktyczne dane z gleb pobranych w tej samej i innych lokalizacjach pokazują koncentracje Cr o kilkadziesiąt razy niższe.

Sens wielokrotnego porównania koncentracji „pseudo-całkowitych” Cr opisanych w rozdziale 8.1.4 z danymi z gleb z lokalizacji garbarni w różnych rejonach świata stanowi dla mnie zagadkę. Dlaczego ważne jest że „ charakter zanieczyszczenia gleb na obszarze nieczynnych zakładów pogarbarskich w Starym Sączu jest tożsamy z obszarami związanymi z przemysłem garbarskim w Indiach (Dotaniya et al., 2017) czy Pakistanie (Ali et al., 2015)”(str. 96) ? A nie w kilku innych zbadanych lokalizacjach w np. Chinach? Jakie to ma znaczenie? Czy wiąże się to podobnym procesem garbarskim lub typem gleb? Przecież – jak można zaobserwować z niniejszej rozprawy – koncentracja Cr bardzo zależy od miejsca pobrania próbki: z osadnika lub składowiska koncentracje będą wyższe niż w glebach i wodach; zatem dane z różnych lokalizacji są po prostu nieporównywalne.

Autorka w ogóle nie podejmuje dyskusji nt. niewielkiego gradientu migracji Cr wokół składowiska (Łabowa – składowisko, str. 95) lub innych centrów zanieczyszczeń (Fig. 28 i 29).

Zawartości Cr(VI) (roz. 8.1.5) oraz frakcje Cr (roz. 8.1.5 – błąd w numeracji rozdziałów i 8.1.6) mogłyby być ciekawym zestawem danych do przynajmniej jakościowych rozważań o mechanizmach transformacji, migracji i biodostępności. Niestety, autorka nie wykorzystuje tych danych w żadnej interpretacji. Nie ma wręcz narzucającego się powiązania tych danych z danymi Cr z wymywania, zawartości Cr w roślinności i wodach i z zasięgiem migracji w glebach.

Średnie arytmetyczne na Fig. 35 policzone są błędnie. Nie są to ani średnie arytmetyczne, ani mediany.

Współczynniki korelacji pokazane w Tabeli 20 powinny mieć wszystkie wartości zaokrąglone do tej samej ilości miejsc po przecinku a autokorelacja usunięta. Zależności te nie są pokazane na żadnej figurze, zatem nie ma możliwości zrozumienia np. współczynnika nachylenia regresji lub jej wartości stałej przecięcia. Co najważniejsze, wartości te nie są nigdzie omówione ani interpretowane np. w zakresie mechanizmu migracji lub biodostępności!

W analizie zawartości Cr w wodach powierzchniowych i podziemnych (roz. 8.2) otrzymane wartości porównano z koncentracjami na świecie. Jak wyżej, bez kontekstu hydrologicznego lub hydrogeologicznego, takie porównanie jest bezzasadne.

Ilość pobranych do analiz próbek wody (8 powierzchniowych, 8 podziemnych, tylko z dwóch lokalizacji) nie pozwalają na jakiegolwiek interpretacje w obiegu Cr gleba-wody; nie są także nigdzie omawiane przez Autorkę.

Dane zawartości Cr w roślinach (rozdział 8.3) mogłyby posłużyć do interpretacji w zakresie biodostępności i migracji biologicznej Cr. Niestety, autorka także nie używa tych danych ani nie próbuje porównać ich ze znanym w literaturze biologicznym obiegiem Cr. Co więcej, pobranie prób skoncentrowało się w obszarze osadnika odpadów garbarskich, zatem podwyższone koncentracje nie mają przełożenia na obieg Cr w glebach obszaru.

Określone przez Autorkę indeksy akumulacji, zanieczyszczenia, ryzyka ekologicznego i zdrowotnego (rozdziały 8.4 i 8.5) to wyłącznie pochodne oznaczonych koncentracji Cr podstawione do wzorów wykorzystujących tło geochemiczne, arbitralnie założone współczynniki, itp., w żaden sposób nie dodające wartości dla zrozumienia obiegu Cr lub zagrożenia środowiskowego. Autorka nie wyjaśnia, dlaczego użyła takich a nie innych wartości niektórych współczynnników dla ryzyka toksykologicznego (Tabela 7), np. IngR, InhR, EF, SA, PEF, CF. Część z tych parametrów może być specyficzna dla konkretnego środowiska lub lokalizacji, typu gleby, itp. Bez pogłębionego zrozumienia, wyliczenie używające arbitralnie założonych wartości staje się wyłącznie prostą funkcją zawartości Cr w glebie.

Analiza statystyczna rozkładu Cr na badanych obszarach jest z założenia błędna. Przy bardzo wysokich gradientach zmienności (Figury 25-29) średnie arytmetyczne lub mediany z danego obszaru (Tabela 14, Fig. 24) nie mają uzasadnienia, gdyż bardzo zależą one od schematu opróbowania terenu i arbitralnie ustalonych granic badanego obiektu. Zamiast omawiać i interpretować zasięgi i intensywność zmian przestrzennych, zwłaszcza migracji z obszarów składowania opadów Cr, autorka w męczący sposób opisuje szczegółowe wyniki z poszczególnych próbek oraz pokazuje ich zbiorcze statystyczne dane. Kolokwialnie mówiąc, jest to interpretacja statystyczna typu „jeden pies i jeden człowiek mają średnio po trzy nogi”. Przy ocenie zagrożenia zdrowotnego w oparciu o tak uśrednione dane wnioski stają się wręcz niebezpieczne: użycie roślin jednej części obszaru nie jest tożsame z ryzykiem oprtym o użycie roślin z innej części obszaru badań.

Rozdział „Dyskusja” (rozdział 9) ma 10 stron i nie jest dyskusją wyników pracy. Nie ma w nim żadnej interpretacji, modelu, pokazania relacji ilościowych, ani nawet dobrego powiązania z bardzo bogatą światową literaturą przedmiotu. Jest to podsumowanie wyników, z powtórzeniem stwierdzeń zawartych w poprzednich rozdziałach, połączone z trywialnymi opiniami o potrzebie rekultywacji uwzględnione już we wstępie. W zakresie zagrożenia toksykologicznego autorka ponownie przytacza wyliczone wartości prawie bez komentarza. Trudno powiedzieć, czemu w zasadzie służy rozdział „Dyskusja”.

Wnioski oraz weryfikacja rzekomych tez rozprawy kończy się następującymi stwierdzeniami:

„Omówione w tej części pracy wyniki badań poparte badaniami przeprowadzonymi na innych obszarach dotkniętych działalnością przemysłu garbarskiego w Polsce i na świecie wskazują, że ponadnormatywne zawartości chromu w środowisku glebowo-roślinnym na obszarach cennych przyrodniczo są wynikiem niewłaściwej rekultywacji dawnych zakładów garbarskich i ich składowisk odpadów, co potwierdza słuszność tezy nr 1.” (roz. 9.1., str. 146). Przecież jest to oczywista wiedza, znana od dekad dla każdego typu przemysłowego zanieczyszczenia gleb metalami.

„Przeprowadzona szczegółowa analiza rozkładu poszczególnych wartości wskaźników geochemicznych wyznaczonych dla stopnia zanieczyszczenia chromem środowiska gruntowo-wodnego

jednoznacznie wykazała słuszność tezy nr 2 zakładającej, że abiotyczne wskaźniki wpływu składowisk odpadów funkcjonujących zakładów garbarskich są bardzo dobrym miernikiem oddziaływania na środowisko wodno-gruntowe.” (roz. 9.2., str. 147). Co było wiadome przed powstaniem pracy, gdyż abiotyczne wskaźniki zostały dokładnie po to opracowane. Autorka po prostu użyła je, bez weryfikacji lub żadnego innego własnego wglądu.

„Przeprowadzone analizy jednoznacznie potwierdzają słuszność tezy nr 3 zakładającej, że zmiana sposobu użytkowania terenów przemysłowych, bez wykonania wcześniejszego zabiegu rekultywacji obszaru, może stanowić toksykologiczne zagrożenie związkami chromu dla organizmów żywych, w tym dla dzieci i osób dorosłych.” (roz. 9.3., str. 150). Co jest powtórzeniem tezy nr 1, trywialnym nawet dla niespecjalisty.

„Zatem wskazane strefy charakteryzujące się wysokim stopniem zanieczyszczenia chromem ogólnym przekładają się na wysokie ryzyko zdrowotne, co potwierdza słuszność tezy nr 4.” (roz. 9.4., str. 152). Jak wyżej, było to wiadome i oczywiste bez studium autorki.

### **Ocena ogólna Rozprawy**

Art. 13 ust. 1 ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity) z 15 września 2017 (Dz.U. 2017 poz. 1789), stanowiący podstawę formalną niniejszej recenzji brzmi (wytłuszczenie moje):

„Rozprawa doktorska, przygotowywana pod opieką promotora albo pod opieką promotora i promotora pomocniczego, **powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego lub oryginalne rozwiązanie problemu** w oparciu o opracowanie projektowe, konstrukcyjne, technologiczne, lub oryginalne dokonanie artystyczne, **oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej** lub artystycznej **oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej** lub artystycznej.”

Recenzowana rozprawa nie spełnia warunków ustawowych. Kandydatka nie formułuje żadnego problemu naukowego, który jest oparty o obecny stan wiedzy. Przedstawione tezy pracy są bardzo

ogólnymi stwierdzeniami, wielokrotnie opracowanymi i udowodnionymi. Trudno nawet ocenić oryginalność rozwiązania, gdyż przedstawiona praca nie wskazuje żadnego rozwiązania ani żadnego problemu naukowego.

Bardzo nieudany tytuł rozprawy „Wskaźniki środowiskowego zagrożenia związkami chromu z przemysłu garbarskiego (...)” jest potraktowany literalnie. Kandydatka pomierzyła zawartości Cr i podstawiała je do znanych wzorów opisujących owe wskaźniki. Przedstawiony rzekomy „problem” jest po prostu trywialny.

W całej rozprawie nie ma ani jednego równania reakcji chemicznej, ani jednego ilościowego ani nawet półilościowego modelu lub nawet najprostszego bilansu. Autorka nie pokazuje żadnego, nawet jakościowego mechanizmu adsorpcji, wytrącania lub kompleksowania. Autorka nie podejmuje się interpretacji własnych wyników w zakresie np. związania frakcji Cr, mobilności, migracji, biodostępności. Wyniki pracy nie są omówione i zinterpretowane w oparciu o nowoczesną wiedzę.

Praca jest błędna metodologicznie. Analizy chemiczne pozostają niezwerifikowane, bez podstawowych wyników lub parametrów pokazujących ich dokładność i precyzję. Analiza statystyczna wyników jest w większości błędna, przedstawiając uśrednianie, które nie powinno mieć miejsca, zamiast dyskusji np. na temat gradientów i przyczyn migracji Cr.

Autorka nie dokonała właściwego przeglądu literatury. Brak uwzględnienia ogromnej ilości literatury światowej w zakresie obiegu Cr w glebie i zanieczyszczenia tym metalem oraz sposobami rekultywacji dezawuuje sens niniejszej rozprawy i pokazuje brak ustawowo wymaganej wiedzy teoretycznej kandydatki w dyscyplinie. Autorka nie uwzględniła wiedzy i danych z dziesiątek fundamentalnych prac o chromie z ostatnich 40 lat, każdej cytowanych po kilkaset razy (patrz np. hasło „chromium in soils” w Google Scholar).

Z treści rozprawy wynika, że autorka nie rozumie pojęcia prowadzenia pracy naukowej wymaganej na poziomie rozprawy doktorskiej. Kandydatka nie została nauczona dokonywania przeglądu literatury (ze zrozumieniem), definiowania tez i problemu naukowego, znalezienia i właściwego użycia



odpowiednich narzędzi do rozwiązania postawionego problemu. W recenzowanej rozprawie nie widać umiejętności interpretacji wyników ani nawet zrozumienia na czym taka interpretacja polega.

Przedstawiona rozprawa jest duża objętościowo, lecz w rzeczywistości stanowi ona raport techniczny dla pięciu badanych lokalizacji. W warstwie koncepcyjnej i analitycznej rozprawa reprezentuje poziom pracy magisterskiej, a interpretacyjnie rozprawa ta ma poziom pracy licencjackiej lub inżynierskiej, w której pomierzone koncentracje pierwiastka podstawione są do ogólnie znanych wzorów na określenie zagrożenia ekologicznego.

### **Wniosek końcowy**

Z przykrością stwierdzam, że recenzowana rozprawa nie spełnia minimum warunków merytorycznych ani warunków formalnych stawianym rozprawom doktorskim, określonym w ustawie o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity) z 15 września 2017 (Dz.U. 2017 poz. 1789). Niniejszym wnioskuję o odrzucenie rozprawy mgr inż. Magdaleny Mamak i nie rekomenduję jej do dalszych etapów postępowania w przewodzie doktorskim.

Prof. dr hab. Arkadiusz Derkowski

