Prof. dr hab. inż. Jadwiga Jarzyna
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska
Katedra Geofizyki

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr Igi Szczepaniak-Wnuk z Instytutu Geofizyki PAN w Warszawie
„Badania zanieczyszczenia metalami ciężkimi osadów rzeki Wisły na wybranych jej odcinkach z zastosowaniem metod magnetycznych",
wykonana na zlecenie Zastępcy Dyrektora IGF PAN ds. Naukowych, dr hab. Mariusza Majdańskiego, prof. PAN z dnia 19 listopada 2018 r

Rozprawa doktorska została przygotowana w Instytucie Geofizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie pod opieką dr hab. Beaty Górki-Kostrubiec, prof. PAN, z udziałem dr Sylwii Dytłow jako promotora pomocniczego. Składa się z 7. rozdziałów zajmujących 132 strony. Ósmy rozdział stanowi spis literatury, obejmujący 170 pozycji. Dołączono także podpisy ilustracji (69) oraz tabel (10). Praca jest napisana starannie, poprawną polszczyzną. Numeracja rysunków, tabel i wzorów, zgodna z numeracją rozdziałów umożliwiła uporządkowanie informacji. Rozprawa obejmuje 147 stron.

Celem pracy była ocena bieżącego poziomu zanieczyszczenia osadów brzegowych współczesnego tarasu zalewowego Wisły cząstkami stałymi pochodzenia antropogenicznego i stowarzyszonymi z nimi metalami ciężkimi. Badania zostały wykonane na próbkach osadów rzecznych, zebranych na dwóch odcinkach: w silnie zurbanizowanym obszarze aglomeracji warszawskiej oraz na ostatnim odcinku biegu Wisły, obejmującym miasto Tczew, ujście Wisły do Morza Bałtyckiego (Przekop Wisły) oraz Zatokę Gdańską. Autorka postawiła tezę, że silnie zurbanizowany obszar miejski wpływa lokalnie na poziom zanieczyszczenia osadów rzecznych metalami ciężkimi. Wzorując się na przykładach opisanych w literaturze światowej zastosowała do oceny poziomu zanieczyszczenia osadów metalami ciężkimi metody magnetyczne przyjmując, że parametry magnetyczne są proporcjonalne do koncentracji cząstek magnetycznych i mogą być stosowane jako wskaźniki poziomu zanieczyszczenia. Osady rzek przepływających przez obszary miejskie zawierają antropogeniczne cząstki magnetyczne (AMP - *Anthropogenic Magnetic Particles*), które pochodzą głównie ze źródeł miejsko-przemysłowych. Posiadają one silne właściwości magnetyczne, co umożliwia wykrycie nawet niewielkiej koncentracji przy zastosowaniu metod magnetycznych. Wcześniejsze badania dowiodły, że AMP występują razem z toksycznymi pierwiastkami, w tym metalami ciężkimi. Autorka przeprowadziła pionierskie w skali Polski badania osadów rzecznych Wisły i porównała uzyskane wyniki z opublikowanymi rezultatami dotyczącymi osadów innych rzek.

Rozdział I, zatytułowany „Część teoretyczna" obejmuje ogólną charakterystykę warunków hydrologicznych Wisły z podziałem na obszar Warszawy oraz obszar ujścia rzeki do Morza Bałtyckiego na odcinku od Tczewa, przez Przekop Wisły do Zatoki Gdańskiej. W tym rozdziale omówiono wybrane aspekty budowy geologicznej doliny Wisły we wspomnianych odcinkach. Informacje dotyczące warunków hydrologicznych Wisły zaczerpnięto w dużej mierze ze „Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego Warszawy", opublikowanego w 2018 oraz dwóch dokumentów związanych z opracowaniem ekofizjograficznym do Planu Zagospodarowania Przestrzennego Województwa Pomorskiego z lat 2007 i 2014. Przedstawiono także wybrane informacje na podstawie zbiorowego opracowania „Wisła w Warszawie".

Rozdział I zawiera również krótkie omówienie zanieczyszczenia rzek na obszarach miejskich, w szczególności zanieczyszczenia Wisły. Autorka rozważyła czynniki sprzyjające akumulacji zanieczyszczeń w osadach rzecznych i podkreśliła rolę metali ciężkich. Zwróciła uwagę, że problem zanieczyszczenia rzek metalami ciężkimi ma charakter globalny, ponieważ nie ulegają one biodegradacji. Zanieczyszczenie wód powierzchniowych powoduje akumulację metali ciężkich w osadach rzecznych i stanowi zagrożenie dla biosfery. Podkreśliła, że w procesie zatrzymywania metali ciężkich w osadach ważną rolę odgrywają składniki mineralne jak: minerały ilaste, węglany oraz tlenki i wodorotlenki żelaza oraz substancja organiczna. Stwierdziła, że maksymalne koncentracje metali ciężkich w strefie przybrzeżnej związane są z niskimi prędkościami wody, które sprzyjają akumulacji zanieczyszczeń niesionych z wodą, natomiast w strefie nurtu sedymentacja drobnego, najsilniej zanieczyszczonego osadu jest utrudniona, m. in. ze względu na szybki przepływ wody. Zwróciła także uwagę, że wzbogacenie w metale ciężkie osadów rzecznych jest przede wszystkim wynikiem działalności miejsko-przemysłowej, np. odprowadzaniem ścieków i emisją zanieczyszczeń do atmosfery. Wymieniła źródła zanieczyszczeń osadów rzecznych, które występują bezpośrednio w miastach, czyli wysypiska, oczyszczalnie ścieków komunalnych i przemysłowych, składowiska i magazyny substancji niebezpiecznych, drogowe ciągi komunikacyjne oraz naturalne i sztuczne cieki wodne dopływające do rzek, spływy wód opadowych z terenów użytkowanych rolniczo oraz terenów miejskich. Przedstawione omówienie stanowiło początkowy element algorytmu badań i uzasadnienie metodyki poboru próbek do analiz.

W końcowej części Rozdziału I Autorka zaprezentowała zastosowanie metod magnetycznych do badań zanieczyszczenia środowiska. Wymieniła kilka wiodących pozycji w literaturze światowej opublikowanych w ostatnich dwudziestu pięciu latach i podkreśliła, że badanie własności magnetycznych, przede wszystkim podatności magnetycznej jest sprawdzonym narzędziem oceny ceny poziomu zanieczyszczenia środowiska, dzięki któremu można określić koncentrację AMP. Zwróciła także uwagę, że interpretacja innych wskaźników magnetycznych: bezhisterezowej podatności magnetycznej, zależności zmian podatności magnetycznej od częstotliwości, parametrów pętli histerezy magnetycznej oraz temperaturowych zmian podatności magnetycznej pozwala na określenie potencjalnych źródeł pochodzenia AMP. Wykonała przegląd dostępnej literatury dotyczącej badań nad zanieczyszczeniami osadów rzecznych metodą magnetyczną. Wymieniła przykładowe publikacje dotyczące badania zanieczyszczenia rzek w Austrii, Czechach, Indiach, Bułgarii, Francji i Stanach Zjednoczonych.

Rozdział II Autorka poświęciła omówieniu metodyki badań. Dokładnie opisała dwa obszary, na których prowadzono badania: pierwszy – obejmujący aglomerację warszawską oraz dwa tereny poza miastem, od strony południowej oraz północnej i drugi położony przy ujściu Wisły. Obszar pierwszy został podzielony na podobszary, wśród których należy wymienić okolicę elektrociepłowni Siekierki i składowiska Zawady od południa oraz pobliże elektrociepłowni Żerań od północny. Szczególną rolę odgrywał podobszar 1, położony na terenie rezerwatu przyrody Wyspy Zawadowskie, w odległości około 30 km na południe od ścisłego centrum miasta. Próby z tego podobszaru wykorzystano jako materiał referencyjny, ponieważ Wisła na tym odcinku zachowała charakter rzeki roztokowej z naturalnie ukształtowanymi brzegami. Badania na odcinku ujścia Wisły obejmowały Tczew, Przekop Wisły oraz profil wzdłuż południowego brzegu Zatoki Gdańskiej.

Materiał do badań stanowiły osady Wisły pobrane z tarasu zalewowego z obszaru aglomeracji warszawskiej, w tym samej Warszawy, Tczewa i ujścia Wisły oraz dodatkowo osady powierzchniowe z dna Zatoki Gdańskiej, a także pył z powierzchni drogi w Warszawie. Wykonano badania testowe na 60. próbach pobranych z powierzchni współczesnego tarasu zalewowego, ze strefy korytowej w miejscu przemywania osadów płynącą wodą na obszarze aglomeracji wielkomiejskiej. Badania

główne przeprowadzono na zbiorze około 250. prób osadów rzecznych, 9. prób osadów dennych, o miąższości kilku do kilkunastu centymetrów oraz 3. prób pyłu, o masie każdej próby równej około 0,5 kg, z drogi wewnętrznej przy składowisku odpadów paleniskowych Zawady. Dwie próby pyłu pobrano bezpośrednio przy składowisku, trzecią kilka kilometrów na południe od składowiska. Pył zmieciono z powierzchni drogi tydzień po ostatnich opadach deszczu, co zagwarantowało pobranie materiału niewymytego przez wodę. Pobór materiału badawczego zapewnił różnorodność osadów oraz pozwolił na przeprowadzenie wiarygodnych analiz statystycznych w zakresie osadów rzecznych.

Procedura poboru i przygotowania prób została dokładnie opisana. W każdym punkcie badawczym pobrano trzy rodzaje prób: pierwszą w postaci 20. cm rdzenia w rurce o średnicy 2 cm, drugą w postaci przemieszanego materiału z głębokości 20 cm przy użyciu sondy geologicznej oraz trzecią, o masie ok. kg, określaną jako „powierzchniowa", z powierzchni około 0,5 m^2. Rdzenie w rurkach podzielono na 2. cm kawałki i potraktowano jako odrębne próbki, będące podstawą wnioskowania o zmianach parametrów z głębokością. Wykonano podział na frakcje granulometryczne o średnicach ziaren: 0.1-0.5, 0.5-0.25, 0.25-0.1, 0.1-0.071 oraz poniżej 0.071mm. Do badania wszystkich frakcji zastosowano metody magnetyczne. Wykonano również szczegółowe obserwacje mikroskopowe i analizy składu chemicznego. Autorka stwierdziła, że litologia warstwy przypowierzchniowej tarasu zalewowego w postaci piasków rzecznych w badanych obszarach jest podobna. Zatem, uzasadnione było porównanie pomiędzy obszarami podatności magnetycznej, wskazującej jednoznacznie na koncentrację cząstek magnetycznych.

W Rozdziale II opisano podstawy fizyczne metod magnetycznych, sposób pomiarów oraz aparaturę pomiarową. Ta część Rozdziału II, zajmująca 15 stron, ma charakter kompilacyjny, ale stanowi ważną i użyteczną część pracy, pozwalającą czytelnikowi zrozumieć przydatność wykonanych analiz i ocenić uzyskane wyniki. Zwrócono uwagę, że w metodzie magnetycznej mierzone są parametry magnetyczne, które charakteryzują koncentrację cząstek magnetycznych, ich skład mineralny oraz stan domenowy, z którym związana jest wielkość ziaren magnetycznych. Zdefiniowano podatność magnetyczną oraz masową podatność magnetyczną, parametry histerezy magnetycznej, bezhisterezową podatność magnetyczną, zależność podatności magnetycznej od częstotliwości pola magnetycznego, pomiary termomagnetyczne. W ramach metod chemicznych krótko przedstawiono metodę spektrometrii mas sprzężoną z plazmą wzbudzoną indukcyjnie, a w ramach mikroskopowych metod - obserwacje przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz mikroanalizę fazową składu chemicznego metodą dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS).

W **Rozdziale III** Autorka zaprezentowała wyniki badań prób testowych pobranych w pierwszym obszarze. Wykonała rozkłady podatności magnetycznej czyli rozkłady koncentracji cząstek magnetycznych z głębokością osadów dla kilkunastu 20. cm rdzeni. Najwyższe wartości podatności magnetycznej zaobserwowała w poziomach przypowierzchniowych (do 3 cm), na głębokościach 6 - 8 cm następował wyraźny spadek, a następnie, po niewielkim wzroście, podatność magnetyczna wykazywała niewielkie zmiany do głębokości 20 cm. Autorka powołała się, że podobne wyniki opublikowano dla osadów strefy brzegowej Dunaju w Bułgarii. Uzyskany wynik wytłumaczyła powołując się na pracę Ciszewskiego z 1998, z Przeglądu Geologicznego, w której Autor podaje, że na tarasach zalewowych (w strefie brzegowej) zachodzi intensywna akumulacja najdrobniejszego, silnie zanieczyszczonego osadu. W podsumowaniu wyników testowych przytoczyła także pracę Wyżgi i Ciszewskiego, opublikowaną w 2010, w *Geomorphology*, w której stwierdzono, że koncentracja metali w osadach tarasu zalewowego wzrasta w miarę oddalania się od środka koryta rzeki. Autorka stwierdziła na podstawie literatury, że średnie tempo sedymentacji w dolinie Wisły jest równe 1,5 - 3 cm na rok, zatem można przyjąć, że wyniki badań testowych wykazały, iż cząstki magnetyczne zakumulowane w przypowierzchniowej warstwie osadów mogą być wskaźnikiem bieżącego poziom

zanieczyszczenia rzeki Wisły na badanym odcinku. Natomiast, średnie wartości podatności magnetycznej osadów z głębokości 0-20 cmodzwierciedlają średni poziom zanieczyszczenia rzeki w ciągu kilku ostatnich lat. W ramach badań testowych (na 40. próbkach) wyznaczono także podatność magnetyczną poszczególnych frakcji granulometrycznych. Dla wszystkich próbek rozkład podatności magnetycznej był podobny. Najniższe wartości przyjmowały frakcje gruboziarniste, natomiast najwyższe - drobnoziarniste („0,071" - o ziarnach z przedziału 0.1-0.071 mm oraz „<0,071" - o ziarnach mniejszych od 0.071 mm). Autorka podkreśliła, że wyniki analiz osadów Wisły są podobne do rezultatów badań osadów rzeki Arc we Francji. Wyniki prac testowych pokazały, że analizy własności magnetycznych i obserwacje mikroskopowe oraz analizy chemiczne powinny być prowadzane przede wszystkim dla drobnoziarnistych frakcji „0,071" i „<0,071" osadów rzecznych, które zawierają największe koncentracje cząstek magnetycznych, czyli najlepiej odzwierciedlają poziom zanieczyszczenia metalami ciężkimi. Stwierdzono, że osady powinno się pobierać przy niskim stanie wód, gdy przepływ w rzece jest stosunkowo wolny i cząstki zanieczyszczeń mogą kumulować się w osadach strefy brzegowej. Ponadto, zbiór prób warto zgromadzić w stosunkowo krótkim czasie, aby warunki przepływu nie zmieniały się w sposób istotny i nie powodowały różnic w prędkości akumulacji zanieczyszczeń. Cel badań testowych został osiągnięty.

W **Rozdziale IV**, na 30. stronach przedstawiono wyniki badań głównych przeprowadzonych w rejonie aglomeracji warszawskiej: frakcji granulometrycznych osadów, rozkładu podatności magnetycznej, pomiarów krzywych termomagnetycznych - $\kappa(T)$ i $M(T)$, parametrów histerezy magnetycznej, korelacji pomiędzy parametrami zależnymi od koncentracji cząstek magnetycznych, koncentracji metali ciężkich, obserwacji mikroskopowych i widm EDS frakcji magnetycznej osadów rzecznych. Podobne wyniki z obszaru ujścia Wisły zamieszczono w **Rozdziale VI** (na 18. stronach). Wyniki badań w obu zasadniczych obszarach zilustrowano na licznych wykresach, zdjęciach SEM i widmach EDS. Liczbowe wartości wybranych parametrów zaprezentowano w tabelach.

Wyznaczono udziały masowe poszczególnych frakcji granulometrycznych w celu określenia stopnia jednorodności osadów w badanych obszarach. Badaniami objęto próby osadów rzecznych pobranych z powierzchni oraz z głębokości. Stwierdzono, że największy udział masowy ma frakcja gruboziarnista, natomiast najwyższymi wartościami podatności magnetycznej charakteryzują się frakcje drobnoziarniste: „0,071" oraz „<0,071", a więc one charakteryzują się największymi koncentracjami cząstek magnetycznych. Dla wszystkich prób obliczono średnią podatność magnetyczną i stwierdzono, że wielkość ta najlepiej odzwierciedla średni poziom zanieczyszczenia osadów w każdym obszarze. Z rozkładów średniej podatności magnetycznej osadów pobranych z powierzchni wynikało, że przed i za Warszawą wartości są stosunkowo niskie $(27 - 31)\cdot 10^{-8} m^3 kg^{-1}$. W centrum miasta średnia podatność magnetyczna gwałtownie wzrosła. Podobną tendencję stwierdzono dla osadów z głębokości, jedynie bezwzględne wartości parametru były mniejsze. W celu szczegółowej analizy koncentracji cząstek magnetycznych we frakcjach dla każdego obszaru porównano średnie wartości podatności magnetycznej dla frakcji „0,071" i „<0,071" dla prób powierzchniowych i z głębokości. Najwyższe wartości wykazała frakcja „<0,071".

Autorka wykonała także identyfikację minerałów magnetycznych, ponieważ podatność magnetyczna zależy nie tylko od koncentracji cząstek magnetycznych, ale również od rodzaju minerałów magnetycznych oraz ich struktury domenowej. Identyfikację umożliwiło badanie zmian podatności magnetycznej w funkcji temperatury. Na podstawie przebiegu krzywych temperaturowych próbek na obszarze Warszawy Autorka stwierdziła obecność magnetytu. Na krzywych grzania próbek pobranych poza Warszawą silny spadek podatności magnetycznej związany z przemianą magnetyczną zaobserwowała w nieco wyższych temperaturach niż dla centrum i zinterpretowała jako obecność maghemitu i/lub zdefektowanego (niestechiometrycznego) magnetytu. Dla wybranych próbek

wyznaczyła krzywe zmian namagnesowania od temperatury i stwierdziła, że widoczne różnice w przebiegu krzywych termomagnetycznych chłodzenia mogą być wynikiem wkładu minerałów paramagnetycznych. W celu potwierdzenia obecności stechiometrycznego magnetytu wykonała pomiary izotermicznej remanencji nasycenia SIRM(T) dla frakcji „<0,071". Stwierdziła, że podobne przebiegi krzywych SIRM(T) zostały opublikowane w literaturze dla sferycznych i sześciennych ziaren stechiometrycznego magnetytu.

Badane w pracy parametry pętli histerezy oraz odpowiednie stosunki tych parametrów pozwoliły określić strukturę domenową cząstek magnetycznych oraz potwierdzić skład minerałów magnetycznych. Wartości parametrów histerezy oraz kształt pętli potwierdziły obecność miękkich magnetycznie minerałów (magnetytu i maghemitu) we frakcji magnetycznej osadów z obszaru aglomeracji warszawskiej. W celu określenia struktury domenowej czyli wielkości ziaren magnetycznych zastosowano diagram Day`a-Dunlopa. Autorka stwierdziła, że dla frakcji „0,071" większość próbek znajduje się pomiędzy krzywą dla mieszaniny ziaren SD+MD (pojedynczej domeny i wielodomenowych) a krzywą dla mieszaniny ziaren PSD+SP (pseudo pojedyncze domeny i super paramagnetyczne cząstki) o rozmiarze 10 nm. Dla frakcji „<0,071" prawie wszystkie próbki położone były wzdłuż dolnej części krzywej dla mieszaniny SD+MD, co wskazało na około 70% udział ziaren MD. W celu określenia udziału ziaren SP w drobnoziarnistych frakcjach granulometrycznych wyznaczono częstotliwościowe zmiany podatności magnetycznej w zależności od wartości podatności. W celu określenia wielkości ziaren magnetycznych oraz stwierdzenia obecności stabilnych jednodomenowych (SSD) ziaren magnetytu o rozmiarze 0,03-0,08 μm zastosowano model Kinga i stwierdzono, że najdrobniejsza frakcja osadów zawiera ziarna o rozmiarze od 1 do 20 μm, co odpowiada mieszaninie ziaren o strukturze PSD i MD.

Autorka obliczyła różnorodne korelacje pomiędzy parametrami zależnymi od koncentracji cząstek magnetycznych. Liniowe korelacje o wysokich współczynnikach (0.85, 0.80) wskazują, że oprócz podatności magnetycznej, również pozostałe dwa parametry Ms (namagnesowanie nasycenia) i Mrs (remanencja nasycenia) mogą być stosowane w metodzie magnetycznej do oceny poziomu zanieczyszczenia osadów rzecznych.

Badania koncentracji metali ciężkich przeprowadzono dla frakcji „0,071" i „<0,071" próbek osadów pobranych z obszaru aglomeracji warszawskiej. Za wartość „tła lokalnego" przyjęto koncentracje metali ciężkich w osadach z podobszaru 1, dla którego podatność magnetyczna oraz koncentracje metali ciężkich były najniższe. Autorka wykazała, że koncentracje większości analizowanych metali ciężkich: Pb, Zn, Cr, Co, Cd, Cu, Ni, Al, Fe i Ti wzrastały w miarę przybliżania się do centrum miasta, gdzie osiągały wartości maksymalne, a następnie malały wraz z oddalaniem się od centrum. Największy wzrost koncentracji w centrum, w stosunku do „tła lokalnego" zaobserwowano dla Cu (około 17-krotny) oraz dla Zn (około 5-krotny), natomiast najmniejszy, (około 2-krotny) dla Cr, Co, Cd, Ni, Al, Fe i Ti. Pozostałe metale ciężkie (Mn, Ba i As) maksymalne koncentracje osiągnęły w sąsiedztwie elektrociepłowni Siekierki i składowiska odpadów paleniskowych Zawady. Autorka stwierdziła, że rozkład koncentracji analizowanych metali ciężkich koreluje z rozkładem podatności magnetycznej, która również osiągnęła maksymalne wartości w centrum miasta.

W celu identyfikacji kształtu oraz morfologii powierzchni cząstek magnetycznych w osadach rzecznych, dla wybranych próbek wykonano obserwacje mikroskopowe i analizy fazowe składu chemicznego. W ekstrakcie magnetycznym osadów zaobserwowano dwa rodzaje cząstek magnetycznych: cząstki sferyczne (sferule) oraz nieregularne cząstki o ostrokątnych lub obtoczonych krawędziach. Największą ilość sferul, stanowiących 80-90% ekstraktu, o rozmiarach od kilkunastu do około 70 μm, zaobserwowano w osadach pobranych z centrum Warszawy. Na podstawie obserwacji mikroskopowych wyróżniono kilka typów morfologii: sferule gładkie, pofałdowane oraz z wyraźną

mineralizacją tlenków żelaza na powierzchni. Na podstawie widm energetycznych EDS stwierdzono, że sferule zawierają głównie tlenki żelaza, Al i Si oraz niewielkie ilości Mn, Ca i K.

W badaniach drugiego obszaru (u ujścia Wisły) uzyskano wyniki podobne do omówionych szczegółowo w aglomeracji wielkomiejskiej. Wyraźną różnicą był fakt, że największe koncentracje cząstek magnetycznych w każdym z trzech badanych rejonów (Tczewa, Przekopu Wisły i Zatoki Gdańskiej) znajdowały się we frakcji „0,071".

Rozdział V poświęcono omówieniu wyników badania pyłów pobranych z drogi przy składowisku Zawady. W centrum Warszawy, w podobszarach 3 i 4 stwierdzono wysokie wartości podatności magnetycznej oraz obecność bardzo dużej liczby magnetycznych cząstek sferycznych, charakterystycznych dla procesów wysokotemperaturowych. Autorka stwierdziła, że potencjalnym źródłem tych cząstek w Warszawie może być składowisko odpadów paleniskowych Zawady, należące do Elektrociepłowni Siekierki. Założyła, że magnetyczne sferule mogą być wywiewane i przenoszone przez wiatr i wody Wisły do centralnych dzielnic miasta. Pobranie materiału bezpośrednio ze składowiska oraz na brzegu Wisły od strony składowiska okazało się niemożliwe. Zatem, w celu udowodnienia tezy, że składowisko może być źródłem magnetycznych sferul, posłużono się pyłem drogowym. Obserwacje mikroskopowe ekstraktów magnetycznych pyłu drogowego potwierdziły obecność sferycznych cząstek magnetycznych. W obu drobnoziarnistych frakcjach „0,071" i „<0,071" ekstrakt magnetyczny zawierał głównie cząstki sferyczne zbudowane z tlenków Fe, Mg, Al, Si, K i Ca, o wielkości od kilkunastu do 70 μm, co nie jest typowe dla pyłu drogowego. Wyniki analizy własności magnetycznych ekstraktu w porównaniu z własnościami cząstek magnetycznych stwierdzonych w osadach potwierdziły, że składowisko może być źródłem sferycznych cząstek. Poprzez uzyskany wynik wskazano, że AMP znajdują się głównie we frakcjach drobnoziarnistych pyłu.

Rozdział VII Autorka podzieliła na dwie części; w pierwszej przeprowadziła dyskusję uzyskanych wyników, w drugiej przedstawiła wnioski i wnioski dodatkowe. Ten rozdział jest kwintesencją pracy.

Autorka stwierdziła, że rozkład średnich wartości podatności magnetycznej i koncentracji metali ciężkich na obszarze Warszawy jest podobny. Przeanalizowała koncentracje Cr, Co, Ni, Al, Fe i Ti i stwierdziła, że w centrum wzrosły 2. krotnie w porównaniu do obrzeży (tła lokalnego). Koncentracje Mn, Cd, Ba i As wykazały inne rozkłady i wyższe koncentracje jeszcze przed centrum. W uzasadnieniu Autorka zwróciła uwagę na możliwe zanieczyszczenie ściekami gospodarczymi i przemysłowymi z obszaru Warszawy i Konstancina-Jeziorny. Zatem, zmiany w rozkładzie podatności magnetycznej i koncentracji metali ciężkich w osadach Wisły wskazały na silny wpływ czynników antropogenicznych. Obecność magnetytu oraz morfologia cząstek magnetycznych we frakcji „<0,071" w centrum miasta wskazały na silny wpływ lokalnych źródeł zanieczyszczeń. Wysoka podatność magnetyczna najdrobniejszej frakcji, również w osadach poniżej centrum, potwierdziła tezę, że zanieczyszczenia są transportowane wzdłuż rzeki. Szybki spadek koncentracji cząstek magnetycznych w najdrobniejszej frakcji pokazał, że zasięg transportu zanieczyszczeń nie przekracza kilkudziesięciu kilometrów. Magnetyt oraz sferule (o wielkości kilku do kilkudziesięciu μm) okazały się typowymi zanieczyszczeniami w Warszawie, podobnie, jak w innych wielkich miastach.

Do badania zanieczyszczenia pierwiastkami ciężkimi Autorka wykorzystała PLI (*Pollution Load Index*), obliczony na podstawie koncentracji poszczególnych pierwiastków, znormalizowanych do wartości tła. Zróżnicowane tło w obliczeniach PLI dało inne wartości i miało znaczenie przy ocenie poziomu zanieczyszczenia osadów. Przy przyjęciu lokalnego tła nie uwzględniano transportu zanieczyszczeń z południowej części Polski. Dokładniejszą ocenę poziomu zanieczyszczenia uzyskano stosując tło geochemiczne, które wykazuje również naturalną (geogeniczną) zawartość pierwiastków występujących w osadach. Autorka wykonała odpowiednie obliczenia na podstawie danych z Atlasu

Geochemicznego Warszawy i Okolic i porównała wyniki. Takie podejście wskazuje na bardzo rzetelne potraktowanie wykonanych analiz i duże staranie o przedstawienie obiektywnych ocen.

Autorka przeanalizowała także strukturę domenową cząstek magnetycznych dla określenia źródła pochodzenia. Uzyskała odrębną zależność korelacyjną między podatnością magnetyczną χARM i koncentracją pierwiastków Pb, Cu i Zn oraz pierwiastków Cr, Ni, Al i Ti. Ponieważ koncentracje pierwiastków we wspomnianych grupach dobrze korelowały ze sobą, wyciągnęła wniosek, że w Warszawie dominują dwa źródła cząstek magnetycznych, różniące się strukturą domenową, z którymi stowarzyszone są odpowiednio Pb, Cu i Zn oraz Cr, Ni, Al i Ti. Dla obu grup wykonała analizę w oparciu o indeks PLI przyjmując tło lokalne i geochemiczne i stwierdziła, że metale ciężkie Pb, Cu i Zn bardzo silnie wpływają na poziom zanieczyszczenia w centrum. Wpływ drugiej grupy pierwiastków oceniła jako mniejszy. Na podstawie porównania z wynikami innych, publikowanych prac stwierdziła, że źródłem zanieczyszczenia metalami ciężkimi Pb, Cu i Zn jest przede wszystkim ruch pojazdów, w drugiej grupie pierwiastków przyjęła procesy spalania paliw. W Warszawie komunikacyjne zanieczyszczenia pyłowe zawierające metale ciężkie mogą przedostawać się do Wisły w postaci opadu suchego lub mokrego z głównych ciągów komunikacyjnych znajdujących się po obu stronach rzeki i z przepraw mostowych. Zanieczyszczenia komunikacyjne obecne są również w nieoczyszczonych ściekach deszczowych, spływających z dróg, chodników i parkingów, które wprowadzane są do ogólnej kanalizacji. Wysokie koncentracje metali ciężkich oraz dużą liczbę sferul w osadach Wisły na obszarze Warszawy zdaniem Autorki należy wiązać z transportem zanieczyszczeń pyłowych z procesów spalania paliw stałych w zakładach przemysłowych, elektrociepłowniach i ciepłowniach, także paleniskach i kotłowniach domowych. Autorka stwierdziła, że najbardziej prawdopodobnym źródłem w tym przypadku jest składowisko odpadów paleniskowych Zawady, które nie jest zabezpieczone przed migracją cząstek popiołów. Rozważyła również wpływ rzeki Wilanówka, cieku wodnego, który transportuje zanieczyszczenia pochodzące z nielegalnie zrzucanych ścieków przemysłowych i komunalnych lub niedostatecznie oczyszczonych ścieków z oczyszczalni.

Badania osadów z obszaru ujścia Wisły wykazały, że największe koncentracje cząstek magnetycznych w każdym z trzech badanych obszarów znajdują się we frakcji „0,071". Na taki obraz mogą mieć wpływ inne warunki hydrologiczno-sedymentacyjne, które warunkują sortowanie transportowanego materiału osadowego. Na wyższe koncentracje cząstek zanieczyszczeń o frakcji „0,071" niż o frakcji „<0,071" na obszarze ujścia Wisły, mogą mieć również wpływ procesy naturalnego samooczyszczania wód rzeki Wisły. Wyniki pracy pokazały, że w Warszawie źródłem zanieczyszczenia są cząstki o frakcji drobnoziarnistej „<0,071" ale ich udział zmniejsza się poza miastem. Z porównania rozkładu podatności magnetycznej frakcji drobnoziarnistych w Warszawie i poza Warszawą wynika, że osady stosunkowo szybko oczyszczają się z cząstek najdrobniejszych, ponieważ na odcinku zaledwie kilkunastu kilometrów podatność magnetyczna frakcji „<0,071" spada ponad dwukrotnie. Poza tym za Warszawą po obszar ujścia, Wisła nie przepływa przez miasto podobne pod względem wielkości i liczby ludności, które generowałaby najdrobniejsze cząstki zanieczyszczeń, charakterystyczne dla dużych aglomeracji. Ocenę poziomu zanieczyszczenia osadów Autorka przeprowadziła oddzielnie dla każdego z trzech badanych rejonów, ponieważ uznała, że występują stosunkowo duże odległości między Tczewem, ujściem Wisły i Zatoką Gdańską. Poziom zanieczyszczenia metalami ciężkimi osadów określono w oparciu o wartości indeksu PLI, do obliczenia którego przyjęto tło geochemiczne dla osadów wodnych na podstawie Atlasu Geochemicznego Pobrzeża Gdańskiego. Uzyskany wynik potwierdził tezę, że małe miasta (Konstancin-Jeziorna i Tczew), w których nie występują dodatkowe źródła zanieczyszczeń, przyczyniają się do zanieczyszczenia osadów w mniejszym stopniu. Autorka wykonała porównanie swoich wyników do analiz z pracy „Geochemia Bałtyku". Autorzy pracy sugerują, że za podwyższone koncentracje metali ciężkich na przedpolu ujścia Wisły odpowiadają zanieczyszczenia niesione z wodami Wisły i jej dopływami z obszarów występujących najbliżej ujścia.

W drugiej części Rozdziału VII znalazło się syntetyczne zgrupowanie wcześniejszych wniosków.

Obszerne omówienie Rozdziału VII w recenzji miało na celu pokazanie wszystkich problemów poruszonych w pracy. Autorka zastosowała znane i sprawdzone metody badawcze do badania zanieczyszczenia osadów rzecznych Wisły metodami magnetycznymi. Wykazała znakomite opanowanie warsztatu badawczego. Prace wykonała bardzo starannie, dając dowód dobrego zrozumienia złożoności problemu i możliwości zastosowania różnorodnych metod. Przeprowadziła omówienie wyników w różnych aspektach. Rzetelnie potraktowała wykonane pomiary i interpretację i starała się przedstawić obiektywne oceny. Na wielu etapach wykonała porównanie otrzymanych rezultatów z danymi publikowanymi w międzynarodowej literaturze. Wnioski przedstawione w drugiej części Rozdziału VII są logiczne i uzasadnione wykonanymi analizami.

Uwagi krytyczne

Kilka uwag przedstawionych w tym akapicie proszę potraktować jako głos w dyskusji.

Glin (liczba atomowa 13, gęstość 2700 kg/m^3) jest zaliczony przez Autorkę do pierwiastków ciężkich, dlaczego? Jest pierwiastkiem pospolicie występującym w przyrodzie (trzecim najpowszechniej występującym pierwiastkiem w skorupie ziemskiej). W porównaniu np. do kadmu (liczba atomowa 48, gęstość 8650 kg/m^3) czy innych badanych pierwiastków ma zdecydowanie najmniejszą gęstość i liczbę atomową.

Mineralogia, Mineralogia magnetyczna? Uważam, że zamiast sformułowania mineralogia, w wielu miejscach pracy powinno być użyte sformułowanie skład mineralny, bo taki zapis odzwierciedla przedmiot, którego dotyczy. Podobnie odnoszę się do sformułowania mineralogia magnetyczna – skład minerałów magnetycznych.

Szkoda, że Autorka nie powołała się na dwutomową monografię prof. dr hab. Teresy Grabowskiej dotyczącą wykorzystania parametrów magnetycznych skał w geofizyce stosowanej, w szczególności brak powołania na drugi tom monografii – Magnetometria stosowana w badaniach środowiska, Tom II (2013). Zdaniem recenzentki znaczące jest wymienienie wśród angielskojęzycznych pozycji także opracowania przygotowanego przez polską autorkę, cieszącą się uznaniem środowiska międzynarodowego. Podobnie brakuje powołania na pracę doktorską dr inż. Anny Wojas - "Badania magnetometryczne w ocenie zanieczyszczenia gleb na terenie Krakowa" (2009). Wprawdzie praca dotyczy badań gleb, nie osadów rzecznych, jednak wyniki uzyskano stosując podobną metodykę badawczą w obszarach o znaczącym zanieczyszczeniu przemysłowym, związanym z pracą elektrociepłowni, czy działalnością huty AlcelorMittal Poland oraz na terenie rekreacyjnym na obrzeżach Krakowa.

Brak jest kompletnych wyników dotyczących korelacji między parametrami magnetycznymi a zawartością pierwiastków ciężkich. Nie jest powiedziane wyraźnie, czy koncentracje pierwiastków ciężkich zostały oznaczone na wszystkich próbach, czy tylko na niektórych. Zamieszczenie wykresów ilustrujących zależności między parametrami magnetycznymi, przynajmniej podatnością magnetyczną a koncentracjami dla wszystkich pierwiastków byłoby ilustracją badanych związków. Na takiej podstawie można było także skomentować związki o niższym stopniu korelacji. Autorka nie przeprowadziła także analizy gęstości badanych osadów, która mogłaby dać dodatkowe informacje.

W opracowaniu występują usterki i niedociągnięcia redakcyjne, np. w spisie literatury są pozycje nie do końca opisane (np. Ciepiela, Kowalczyk), z nieopisanym dostępem (Dytłow S. praca doktorska), z brakami w kompletnym opisie pozycji (Uścinowicz (red) – bez imienia), na nieodpowiedniej pozycji (Lis, Pasieczna) i bez podania wydawcy (Lis, Pasieczna, „Wisła w Warszawie").

Zauważono także niezręczne sformułowania i inne drobne pomyłki (np. oddziaływaniu presji, str. 10, poruszające pojazdy są źródłem związków żelaza, str. 18, nie ilości a liczby prób, str. 24, rzeczywistą mineralogię magnetyczną, str. 48), brak opisu osi pionowej na Rys. II.11, na Rys. IV-2, na osi pionowej powinna być liczba próbek.

Ocena końcowa

Rozprawa doktorska jest bardzo cennym opracowaniem naukowym pokazującym problem zanieczyszczenia osadów rzecznych Wisły w wielu aspektach. Zagadnienie jest bardzo obszerne, a Doktorantka wybrała tą część, która możliwa jest do rozpoznania metodami magnetycznymi. Badania osadów rzecznych Wisły we wskazanych kierunkach zostały wykonane po raz pierwszy. Autorka podkreśliła, że w sferze naukowej Wisła należy do jednej z najsłabiej rozpoznanych rzek Europy, a większość dostępnych informacji występuje jedynie w lokalnych, polskojęzycznych opracowaniach.

Doktorantka podeszła do badań w sposób poprawny metodycznie. Wykonała prace testowe, które pozwoliły na ukierunkowanie badań głównych. Przeprowadziła pomiary na obszarach o potencjalnie wysokim stopniu zanieczyszczenia (centrum aglomeracji warszawskiej) i mniejszym oddziaływaniu zanieczyszczeń (Tczew) oraz na proces samooczyszczania się osadów brzeżnych rzeki na długim odcinku. Zwróciła uwagę na różnorodne czynniki - litogeniczne, geochemiczne, antropogeniczne (technogeniczne) mogące mieć wpływ na wyniki badań. Starannie omówiła różnorodne przyczyny zanieczyszczenia antropogenicznego rzeki. Wielokrotnie odwołała się do opublikowanych wyników badań osadów rzecznych prowadzonych w innych krajach.

Przedstawione wyniki na pewno przyczynią się do rozwoju tematyki związanej z badaniem zanieczyszczenia Wisły i podejmowania podobnych zagadnień w przyszłych projektach dla kompleksowej oceny stanu środowiska rzeki. Praca doktorska jest źródłem danych na temat badania poziomu zanieczyszczenia osadów rzecznych przy użyciu metody magnetycznej, a przedstawione wyniki wpisują się w cykl badań środowiskowych prowadzonych w Instytucie Geofizyki PAN w zakresie zanieczyszczenia powietrza oraz gleb na obszarze Warszawy.

Rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 13 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o st. naukowych i tytule naukowym oraz st. i tytule w zakresie sztuki (Dz.U. z 2014 r. poz. 1852 ze zm.). Oceniam ją pozytywnie i wnioskuję o przyjęcie oraz przeprowadzenie dalszego postępowania.

Kraków, 14 stycznia 2019 r.