



Dr hab. Wojciech Hyk  
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego  
ul. Pasteura 1  
02-093 Warszawa  
tel.: (22) 55 26359  
e-mail: wojhyk@chem.uw.edu.pl

Warszawa, 15 grudnia 2015 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Katarzyny Raczyńskiej pt.:  
„Opracowanie metody oznaczania renu w materiałach geologicznych”**

Recenzowana rozprawa dotyczy opracowania i scharakteryzowania metodyki oznaczania renu w próbkach materiałów geologicznych. Została wykonana w Katedrze Geologii Żyłowej i Górniczej na Wydziale Geofizyki, Geologii i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Promotorem pracy jest dr hab. Jaroslav Pršek. Praca łączy aspekty analizy mineralogicznej złoża Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM) z wynikami analiz chemicznych dzięki wykorzystaniu nowatorskich narzędzi pomiarowych i statystycznych.

Autorka podzieliła pracę na siedem rozdziałów. Pierwszy – zgodnie z tytułem – zawiera zwięzłe przedstawienie celu pracy badawczej ukazane w kontekście potencjalnych zastosowań wyników badań w przemyśle wydobywczym krajowym i światowym. Nadrzędnym celem pracy wydaje się być stworzenie schematu postępowania pozwalającego skutecznie poszukiwać i oznaczać ren w wyselekcjonowanych ugrupowaniach geologicznych. Droga do realizacji tego nadrzędnego celu wiedzie przez kilka, wypunktowanych w tym rozdziale, zadań obejmujących prace badawcze z zakresu analizy: chemicznej, litologiczno-mineralogicznej i statystycznej obróbki danych eksperymentalnych. Postawione cele są odpowiedzią na rosnące obecnie wymogi bardziej skutecznej dystrybucji i zagospodarowania różnych źródeł metali, a w szczególności pierwiastków rzadkich, do których niewątpliwie należy ren. Ren jest bardzo rozproszonym pierwiastkiem, o bardzo niewielkiej całkowitej zawartości w skorupie ziemskiej, ale nie określiłbym go razem z grupą platynowców mianem pierwiastka „tajemniczego” (str. 5). Właściwości chemiczne i fizyczne (a stąd zastosowania praktyczne) renu (i innych platynowców) są dobrze rozpoznane.



Część literaturową pracy formułuje rozdział drugi. Zawiera czytelnie i dość systematycznie przedstawione treści dotyczące geochemicznych uwarunkowań renu oraz jego zastosowań w różnych gałęziach przemysłu. W pierwszym podrozdziale (2.1.) części literaturowej pojawia się kilka niefortunnych sformułowań, np. na str. 7 pojawia się termin „odporność plastyczna” (jak jest definiowana?) i dalej na tej samej stronie „...ren jest trudny do zastąpienia w określonych metalach ciężkich...” (wystarczy pozostać przy stwierdzeniu, że jest trudny do zastąpienia w stopach z innymi metalami). Bardzo ciekawy wątek stanowi wspomniana na str. 11 możliwość wykorzystania stopów renu jako niskotemperaturowych nadprzewodników. Warto byłoby wzbogacić ten wątek w odnośniki literaturowe. Drugi podrozdział (2.2.) części literaturowej przybliży czytelnikowi charakterystykę geologiczną złoża Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego z podziałem na obszary eksploatowane przez cztery zasadnicze zakłady górnicze KGHM Polska Miedź S.A. Podrozdział ten systematyzuje informacje dotyczące rodzaju i składu frakcji litologicznych obecnych w złożach tego Okręgu. Ostatni podrozdział (2.3.) tej części przedstawia szczegółową charakterystykę minerałów występujących we wcześniej wspomnianych frakcjach litologicznych złoża zgrupowanych według układów chemicznych tworzących je pierwiastków. Z punktu widzenia tematyki pracy niewątpliwie istotnymi składnikami tej mineralogicznej klasyfikacji są minerały molibdenu (które najczęściej są „wzbogacone” obecnością renu). W Tabeli 3 na str. 23 są przedstawione poszczególne rodzaje tych minerałów wraz z wzorami chemicznymi. Czy nazwa minerału zawierającego żelazo, to „ferrimibdyt” czy ferrimolibdyt? Ponadto w zapisie wzorów chemicznych nie jest fortunne eksponowanie zarówno współczynników stechiometrycznych, jak i stopni utlenienia pierwiastka. Rozumiem, że Autorka użytym wzorem chemicznym dla tego minerału chciała podkreślić +3 stopień utlenienia żelaza, ale lepiej jest tę informację wkomponować w poprawnie sformułowany wzór sumaryczny związku, czyli w tym przypadku: np.  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ . Podobna uwaga dotyczy też wzorów chemicznych minerałów zawierających żelazo ujętych w Tabeli 26.

Rozdział trzeci rozpoczyna część badawczą pracy. Pierwszy podrozdział (3.1.) zawiera krótki opis i kodyfikację obiektów badań – próbek geologicznych uzyskanych z czterech oddziałów górniczych LGOM oraz próbek archiwalnych pochodzących z różnych typów genetycznych złóż w świecie. W kolejnym podrozdziale (3.2.) Autorka szczegółowo przedstawia metodykę postępowania w badaniach własnych obejmującą: etap przygotowania próbek do analiz chemicznych, zastosowanie metod analitycznych do oznaczania wybranych pierwiastków (miedzi, molibdenu, srebra, ołowiu, żelaza, kobaltu, cynku, manganu, niklu, węgla pochodzenia organicznego, wanadu) oraz etap przygotowania próbek i przeprowadzenia analizy mineralogiczno-litologicznej badanych materiałów złożowych. Warto zauważyć, że



procedury pomiarowe (analityczne i mineralogiczno-litologiczne) zostały opracowane w formie instrukcji wykonawczych stosowanych w laboratoriach Centrum Badań Jakości sp. z o. o. w Lubinie. Jednym z najbardziej nowatorskich tutaj rozwiązań jest wdrożenie do badań metody oznaczania składu mineralogiczno-litologicznego wykorzystującej technikę pomiarów za pomocą Skaningowego Mikroskopu Elektronowego sprzężonego z Analizatorem MLA (Mineral Liberation Analyzer). Technika SEM-MLA obok procentowego udziału poszczególnych minerałów w próbce dostarcza ilościowych informacji o stopniu uwolnienia minerałów w próbce oraz rozkładzie ich występowania z innymi minerałami.

Kolejny rozdział (4) jest najbardziej obszernym fragmentem rozprawy grupującym uzyskane wyniki badawcze. Obejmują one ilościowe charakterystyki opracowanych przez Autorkę metod pomiarowych oraz ich możliwości skonfrontowane z wcześniej zaprezentowanymi obiektami badań w kontekście postawionego celu pracy.

Pierwszy nurt wyników (podrozdział 4.1.) obejmuje aspekt analiz chemicznych próbek geologicznych. Za szczególnie cenne w tej części pracy uważam przeprowadzenie pełnej walidacji metody oznaczania renu w próbkach geologicznych techniką ICP-MS zakończonej prezentacją skonstruowanego budżetu niepewności metody. Walidacja metody badawczej dostarcza ilościowych wskaźników świadczących o tym, że zaproponowany schemat postępowania jest poprawny pod względem naukowym w określonych warunkach stosowania i umożliwia uzyskiwanie miarodajnych wyników. Przeprowadzenie pełnej walidacji metody badawczej jest wymagane w przypadku nowych metod lub metod zmodyfikowanych na bazie już istniejących. Obejmuje następujące wskaźniki / parametry: charakterystykę krzywej kalibracyjnej w wytyczonym zakresie roboczym, ocenę granic wykrywalności i oznaczalności (w przypadku metod analitycznych), selektywność, precyzję w warunkach powtarzalności lub odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej, obciążenie / poprawność oraz odporność metody. Wszystkie te parametry wymagają właściwego zaprojektowania eksperymentu walidacyjnego, którego wyniki, po przetworzeniu z wykorzystaniem odpowiednich narzędzi analizy statystycznej, dostarczają ilościowych wskaźników jakości opracowanej metody. W końcowym etapie procesu walidacji dokonuje się zestawienia uzyskanych w ten sposób wskaźników statystycznych z wartościami akceptowalnymi dla danej metody lub odnosi się je do ich odpowiedników uzyskanych innymi metodami. Schemat walidacji (obejmujący starannie zaprojektowane eksperymenty walidacyjne, rodzaj użytych narzędzi analizy statystycznej, proces weryfikacji uzyskanych rezultatów) opracowanej przez Autorkę metody oznaczania renu został przeprowadzony wzorcowo. Cennym efektem końcowym tego zadania jest skonstruowany budżetu niepewności metody pozwalający analizować wkłady poszczególnych źródeł niepewności do niepewności całkowitej oznaczanej zawartości renu w próbkach



geologicznych. Dwa elementy tego fragmentu pracy wymagają pewnych wyjaśnień lub uściśleń:

1. Co może być przyczyną znacznych (ponad rząd wielkości) różnic wartości granic wykrywalności i oznaczalności wyznaczonych z wykorzystaniem ślepej próby (str. 48) i krzywej kalibracyjnej (Załącznik 1)?
2. W równaniu modelowym przedstawionym na str. 57, wyraz  $dF$  (sumaryczny wpływ błędu losowego – precyzja pomiarów w zmiennych warunkach) jest ujęty w formie iloczynu. W równaniach wprowadzonych do obliczeń numerycznych (Załącznik 14) wyraz ten występuje jako człon addytywny. W przypadku braku jednorodności odchyłeń standardowych odtwarzalności zarówno bezwzględnych, jak i względnych w wytyczonym zakresie roboczym, właściwym podejściem jest skonstruowanie niezależnych budżetów niepewności dla kilku wybranych poziomów oznaczanego metalu na podstawie równania modelowego zawierającego wkład błędu losowego w charakterze addytywnym. Miarą niepewności standardowej tego wkładu jest wtedy odchylenie standardowe odtwarzalności  $SD_{odtw}$  (w % wag.) wyznaczone dla rozważanego poziomu podzielone przez pierwiastek kwadratowy z liczby powtórzonych analiz w działaniach rutynowych.

Szczególnie interesującym aspektem części analitycznej pracy jest analiza korelacyjna występowania renu z innymi pierwiastkami. Efekty takiej analizy mogą posłużyć do zbudowania mechanizmu przewidywania potencjalnych lokalizacji mineralogicznych charakteryzujących się dużą zawartością Re bez konieczności bezpośredniego oznaczania tego pierwiastka w losowo wybranych lokalizacjach. Korelowano zawartości Re w odniesieniu do zawartości innych pierwiastków towarzyszących w próbkach geologicznych zawierających Re na oznaczalnym poziomie, czyli w próbkach rudy z frakcji łupkowej złoża LGOM. Ilościowe wnioski analizy korelacyjnej zostały wyprowadzone na podstawie obliczeń współczynnika determinacji  $R^2$ . Definicja tego współczynnika podana na stronie 68 jest jednak zaprezentowana w sposób niewłaściwy. Zgodnie z przyjętymi oznaczeniami licznik tego wyrażenia powinien zawierać sumowanie wyrazów  $(\hat{y}_i - \bar{y})^2$  natomiast mianownik – sumowanie wyrazów  $(y_i - \bar{y})^2$ . Nie wpływa to jednak na jakość dalszych rozważań, ponieważ obliczenia dla danych eksperymentalnych zostały przeprowadzone w arkuszu kalkulacyjnym wykorzystującym bibliotekę standardowych funkcji statystycznych. Końcowe wnioski dotyczące „siły” zależności między zawartościami Re i wybranego pierwiastka zostały oparte na uzyskanych wartościach współczynnika determinacji korelowanych zmiennych. Najlepsze dopasowanie uzyskano dla zestawu Re-Mo, co jest zgodne z przewidywaniami literaturowymi.



Proces analizy wartości  $R^2$  był oparty na następującym rozumowaniu: dopasowanie jest tym lepsze im bliższa 1 jest wartość współczynnika  $R^2$ . Wartość  $R^2$  dążąca do 0 wskazuje na brak korelacji między dopasowanymi zmiennymi. Tego typu analiza wartości  $R^2$ , wykorzystana w pracy (Tabela 21, str. 74), pozwala jedynie na wyprowadzenie wniosków jakościowych. Niewątpliwym wzmocnieniem wnioskowania o „sile” korelacji byłoby wyznaczenie istotności wyznaczonych eksperymentalnie wartości współczynników determinacji. Współczynnik istotności  $R^2$  pozwala ilościowo ocenić brak lub istnienie korelacji na zadanym poziomie ufności. Pewien niedosyt budzi niepełne wykorzystanie potencjału zgromadzonych danych eksperymentalnych. Wymienić można kilka dodatkowych działań, które na pewno uzupełniłyby obraz zmienności wśród danych analitycznych:

1. zastosowanie innego niż liniowy model (np. wielomian drugiego stopnia) do oceny dopasowania;
2. ocena korelacji w wybranych podzakresach wytyczonego zakresu zmienności;
3. poszukiwanie metodą regresji liniowej wielokrotnej wielowymiarowej (jednoczesnej) korelacji zawartości Re z zawartościami innych pierwiastków towarzyszących.

Drugi nurt wyników badań obejmuje rezultaty oznaczeń składu litologiczno-mineralogicznego rud miedzi i produktów jej przerobu z wykorzystaniem techniki Skaningowego Mikroskopu Elektronowego sprzężonego z analizatorem MLA (podrozdział 4.2.). Niewątpliwym osiągnięciem w ramach tego zadania badawczego było przeprowadzenie walidacji metody SEM-MLA. Szczególną trudnością było w tym przypadku ujęcie w schemacie walidacji metody nieilościowych jej etapów, związanych np. z reprezentatywnością próbki, sposobem przygotowania próbki, efektami chemicznej interakcji przygotowanej próbki z otoczeniem, wpływami osobowymi itp. Uwzględnienie tych czynników we wskaźnikach metody wymagało zaprojektowania bardzo specyficznych eksperymentów walidacyjnych. Efektem tych prac jest dogłębna analiza precyzji metody w warunkach zarówno powtarzalności, jak i odtwarzalności oraz konstrukcja budżetu niepewności na podstawie grupy zidentyfikowanych źródeł zmienności w pomiarach. Brak certyfikowanych materiałów odniesienia do analiz mineralogicznych uniemożliwia przeprowadzenie badań obciążenia metody, a tym samym pełnej walidacji i skonstruowanie kompletnego budżetu niepewności. Niemniej jednak uzyskane wyniki stanowią bardzo cenne źródło informacji o możliwościach i ograniczeniach metody SEM-MLA. Poniżej podaję kilka wątpliwości / sugestii, które pojawiły się w trakcie lektury tej części pracy:

1. Lista minerałów włączonych do badań walidacyjnych, obok ściśle zdefiniowanych pod względem chemicznym i krystalograficznym (tj. chalkozyn, chalkopiryt, piryt, kwarc,



dolomit), zawiera również łupek, który obejmuje grupę skał i w tym zestawieniu raczej powinien być traktowany jako matryca występowania minerałów.

2. Na str. 79 w ramach akapitu dotyczącego badań odtwarzalności wszystkie parametry walidacyjne (odchylenie standardowe, względne odchylenie standardowe, granica) powinny odnosić się do odtwarzalności, a nie jak napisano powtarzalności.
3. Wyniki analiz podwójnych zgromadzone w Tabeli 24 zostały przeprowadzone przez różnych analityków dla wybranego minerału i 10 próbek (a nie 14 jak wskazuje tytuł tabeli). Który z minerałów poddany został analizom podwójnym i jakie było kryterium wyboru minerału do tego eksperymentu?

Ważnym praktycznym aspektem tej części pracy było stworzenie listy standardowej minerałów złóż LGOM wraz ze szczegółową charakterystyką mineralogiczną (bogato udokumentowaną wynikami analiz MLA) poszczególnych typów litologicznych tego regionu. Uzyskana baza danych pozwoliła następnie Autorce wyselekcjonować minerały molibdenu, które, zgodnie z wcześniejszymi przewidywaniami, mogą charakteryzować się obecnością renu. W próbkach pochodzących z różnych typów litologicznych zostały oznaczone dwa minerały molibdenu, tj. molibdenit oraz castaingit. Ten ostatni poddano szczegółowym badaniom mineralogicznym, aby włączyć go do opracowanej listy standardowej minerałów. Metoda SEM-MLA obok analizy mineralogiczno-litologicznej umożliwia również przeprowadzenie ilościowej analizy chemicznej pierwiastków występujących w minerałach. Tym samym staje się ona podejściem alternatywnym do opracowanej i zwalidowanej metody oznaczania renu wykorzystującej technikę ICP-MS z mineralizacją próbki. Świetnym epilogiem pracy byłoby porównanie tych dwóch metod oznaczania renu pod kątem precyzji i poprawności oznaczeń. Tego typu analiza wymagałaby jednak wykorzystania prób mineralogicznych charakteryzujących w miarę jednorodnym rozkładem renu w całej objętości próbki.

Rozprawę wieńczą rozdziały eksponujące wnioski końcowe z przeprowadzonych badań (rozdział 5), podsumowujące badania w formie dyskusji wraz z wytyczeniem dodatkowych obszarów badawczych (rozdział 6) oraz bibliografia (rozdział 7) i zestaw załączników.

Od strony edytorskiej rozprawa jest przygotowana w sposób bardzo estetyczny i czytelny z dużą dbałością o szczegóły formatowania tekstu i elementów graficznych.

Podsumowując, szczególnym osiągnięciem pracy jest opracowanie i wnikliwa weryfikacja narzędzi do przewidywania lokalizacji w złożu charakteryzujących się potencjalnie zwiększoną zawartością renu. Sprzężenie analiz chemicznych z analizami mineralogiczno-litologicznymi uważam za szczególnie trafne. Szczegółowa charakterystyka statystyczna



wygenerowanych rezultatów podwyższa dodatkowo jakość uzyskiwanych przewidywań. Na tej podstawie stwierdzam, że recenzowana rozprawa jest oryginalna i zawiera elementy nowości naukowej. Wyniki badań, stanowiące merytoryczną podstawę rozprawy doktorskiej, zostały zawarte w jednym opublikowanym już artykule oraz dwóch kolejnych wysłanych do czasopism o zasięgu międzynarodowym i krajowym. Materiał zawarty w pracy, w mojej ocenie, z pewnością może być jednak przedmiotem co najmniej dwóch kolejnych publikacji naukowych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Zgłoszone wcześniej uwagi nie zmieniają całościowej pozytywnej oceny pracy, której walory merytoryczne nie budzą wątpliwości. Przedstawiona do recenzji rozprawa spełnia zatem urzędowe wymogi Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 roku (z późniejszymi zmianami). Wnioskuje zatem o dopuszczenie mgr inż. Katarzyny Raczyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

*Wojciech Głyk*