

Prof. dr hab. Zdzisław M. Migaszewski, prof. zw. UJK
Zakład Geochemii i Ochrony Środowiska
Instytut Chemii
Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach
25-406 Kielce
ul. Świętokrzyska 15G
tel: 041 349-70-26
e-mail: zmig@ujk.edu.pl

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Piotra Olchowego pt. „Środowiska sedymentacji i charakterystyka izotopów trwałych węgla i tlenu w utworach siarkonośnych rejonu złoża siarki rodzimej Osiek-Baranów Sandomierski, zapadlisko przedkarpackie” wykonanej w Katedrze Analiz Środowiskowych, Kartografii i Geologii Gospodarczej, na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica pod kierunkiem dr hab. Andrzeja Gąsiewicza, prof. nadzw. PIG-PIB.

Problematyka genezy siarki w polskiej części zapadliska przedkarpackiego jest przedmiotem ożywionej dyskusji od drugiej połowy XX w. Powszechnie obowiązująca wówczas hipoteza epigenetyczna, zaproponowana przez zespół badawczy profesora Pawłowskiego (m.in. 1965, 1970), zakładała bakteryjną redukcję gipsów przez metan, a następnie utlenienie powstałego siarkowodoru do siarki rodzimej. Jej modyfikacją była hipoteza bioepigenetyczna powstania złóż siarki (m.in. Parafiniuk i in., 1994; Nieć, 1982, 1986). Druga z kolei hipoteza zakłada synsedymencyjną genezę serii wapieni siarkonośnych (Gąsiewicz, 2000). Z tego też względu recenzowana praca doktorska mieści się w nurcie badawczym wymienionej problematyki. Praca została przygotowana pod kierunkiem Pana dr hab. prof. nadzw. PIG-PIB Andrzeja Gąsiewicza, znanego specjalisty z zakresu sedymentologii oraz petrologii skał węglanowych i gipsowych, który od wielu lat zajmuje się badaniem utworów siarkonośnych w zapadlisku przedkarpackim.

Ocena redakcyjna rozprawy

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Piotra Olchowego liczy 351 numerowanych stron, 59 figur, 5 tabel, 44 tablic oraz 342 pozycje bibliograficzne – w zdecydowanej większości oryginalne artykuły naukowe z listy Journal Citation Reports (JCR). Tuż po stronie tytułowej umieszczony jest „Spis treści” a następnie krótki „Wstęp”, w którym przedstawiono zarys historii badań prowadzonych na przedmiotowym obszarze, w tym dwie podstawowe hipotezy genezy wapieni siarkonośnych oraz cel i zakres wykonanych przez Doktoranta badań. Stanowi on bardzo dobre wprowadzenie do właściwej części teoretycznej, w skład której wchodzi dwa rozdziały: „Zarys geologii brzeżnej północnej części zapadliska przedkarpackiego” i „Obszar badań ze szczególnym uwzględnieniem złoża siarki rodzimej Osiek-Baranów Sandomierski”.

Część eksperymentalna pracy z licznymi elementami teoretycznymi obejmuje z kolei następujące rozdziały: „Metodyka prac”, „Składniki”, „Facje”, „Rozkład facjalny”,

„Charakterystyka izotopowa serii chemicznej”, „Interpretacja środowisk sedymentacji”, „Rozkład facjalny i izotopowy – implikacje środowiskowe”, „Porównanie facji siarkonośnych z facjami gipsów”, „Model facjalno-diagenetyczny”, „Wnioski” i „Zakończenie”. Przed „Spisem literatury” załączono „Podziękowania”.

Zawartość recenzowanej rozprawy doktorskiej jest zgodna z jej tytułem a przedstawione tezy są kompletne. Ogólnie biorąc, strukturę pracy oceniam jako poprawną, choć z korzyścią dla odbioru rozprawy przez czytelnika byłoby jednak jej uzupełnienie o streszczenie w języku angielskim. Doktorant nie uniknął jednak licznych powtórzeń w swojej pracy, dotyczy to szczególnie różnych aspektów składu mikrofacjalnego i izotopowego oraz rozmieszczenia wydzielonych mikro- i litofacji. Zdaniem recenzenta niektóre rozdziały pracy powinny być połączone, np. „Facje” z „Rozkładem facjalnym”. Dodatkowo, ilość zdjęć w tabelach fotograficznych powinna być zredukowana – te same zdjęcia powinny być w miarę możliwości wykorzystane do opisu składu mineralnego, mikrofacjalnego oraz charakterystyki asocjacji facjalnych.

Do mniej istotnych uchybień redakcyjnych obejmujących błędy terminologiczne, sformułowania żargonowe oraz drobne błędy językowe należą:

1. Stosowanie w pracy oryginalnych angielskich terminów mikrofacjalnych proponowanych przez Dunhama (1962). Używanie angielskiej „kalki” bez cudzysłowów w opracowaniach polskich brzmi sztucznie i uniemożliwia ich deklinację. Doktorant mógł się wzorować w stosowanej terminologii na znakomitym podręczniku Andrzeja Maneckiego i Marka Muszyńskiego „Przewodnik do Petrografii” lub różnych prac sedymentologicznych w języku polskim.
2. Umieszczenie tablic fotograficznych oraz figur 5-43 w części tekstowej zamiast w formie załączników na końcu pracy. W obecnej jej wersji wiele stron nie jest w pełni wypełnione tekstem, np. str. 29, 31, 79, 105, 116-117, 128, 153.
3. Brak wyraźnego wyodrębnienia każdego rozdziału od nowej strony, co także powoduje powstawanie dodatkowych niezapełnionych stron.
4. Brak w spisie literatury pozycji: Gąsiewicz i in., 2015 (str. 14); Nieć, 1992b (str. 93); Rybicki, 1992 (str. 297); chyba Schreiber, 1988? (str. 282) i Krumbein, 1983? (str. 303).
5. Niewłaściwe umiejscowienie pozycji bibliograficznych w „Spisie literatury”: Benison K.C., Benison B.B., 2013 (str. 327); Breemen van N. i Buurman P., 1998 (str. 328).
6. Brak cytowania w tekście pozycji bibliograficznych uwzględnionych w *Spisie literatury*: Calvo J.P. et al., 2000 (str. 328); Kubica B., Pawłowska K., 1984 (str. 337).
7. Brak rozróżnienia mikrosparytu/sparytu *sensu stricto* od mikroneosparytu/neosparytu – powstałego w wyniku neomorfizmu (głównie rekrytalizacji) mikrytu (np. Tabl. 11b-e, Tabl. 19ab, Tabl. 27a, str. 268).
8. Wartości $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ powinny być podawane z dokładnością do pierwszego miejsca po przecinku (Tab. 2-4, oraz w odpowiednich rozdziałach, w których omówiono wyniki analiz izotopowych). Doktorant jest też często niekonsekwentny i poza tabelami podaje najczęściej wartości $\delta^{13}\text{C}$ w liczbach całkowitych a wartości $\delta^{18}\text{O}$ z dokładnością do pierwszego miejsca po przecinku.
9. Współczynniki korelacji należy w omawianym przypadku podać z dokładnością do drugiego miejsca po przecinku (Tab. 3, 5).
10. W pracy błędnie zapisywane są:
 - powinno być „... oznaczeń trwałych izotopów węgla i tlenu” zamiast „analiz izotopów trwałych węgla i tlenu” (str. 22, 24);
 - powinno być „pobieranie próbek” zamiast „pobór próbek” lub „opróbowanie” (str. 23, 24);

- powinno być „... w spektrometrze mas ...” zamiast „... w spektrometrze masowym ...” (str. 24);
- powinno być „ostrokrawędziste” zamiast „kanciaste” (str. 59 i w pozostałych częściach tekstu pracy);
- powinno być „... w odległości 1 m” zamiast „... na dystansie 1 m” (str. 62, 134);
- powinno być „Tabl. 5f” zamiast „Tab. 5h” (str. 77);
- powinno być „spoiwo mikrytowe” zamiast „spoiwo kalcytowe” (Tabl. 26a);
- powinno być „mikryt” zamiast „mikryt kalcytowy” (str. 135);
- powinno być „niejednorodny intraklast mikrytowy” zamiast „mikrytowy, niejednorodny intraklast wapienny” (Tabl. 31a);
- powinno być „sparytowe spoiwo kontaktowe” zamiast „sparytowe kalcytowe spoiwo kontaktowe” (Tabl. 31b);
- powinno być „intraklast mikrytowo-(neo)sparytowy” zamiast „mikrytowo-sparytowy intraklast wapienny” (np. Tabl. 31c) itp. (np. Tabl. 33b);
- powinno być „... owalne wprysnięcia pirytu” zamiast „... punktowe kulki pirytu” (str. 160); „... smuga mikrytowo-ilasta z intraklastem mikrytowo-ilastym” zamiast „... smuga wapienno-ilasta z intraklastem wapienno-ilastym” (Tabl. 41a);
- powinno być „sparytu” zamiast „kalcysparytu” (Tabl. 41d);
- powinno być „Liczne klasty ilaste w spoiwie ilastym” zamiast „Liczne klasty ilaste w drobnookruchowym spoiwie ilastym” (Tabl. 42b);
- powinno być „... z pustkami ... wypełnionymi przez mikryt” zamiast „... z pustkami ... wypełnionymi przez wapień” (Tabl. 43a);
- powinno być „mudstone (lepiej by brzmiało mudstonach lub madstonach) poselenitowych osiarkowanych (9,0‰)” zamiast „mudstone osiarkowanych (8,5‰)”;
- powinno być „mikryt” zamiast „kalcymikryt” (str. 235);
- powinno być „wód wzbogaconych w jony wapniowe i wodorowęglanowe” zamiast „wód wzbogaconych w węglan wapnia” (str. 258, 260, 263);
- powinno być „autigeniczny CaCO₃” zamiast „autogeniczny CaCO₃” (str. 310, 311);
- powinno być „strefa siarkowodorowa” zamiast „strefa siarczkowa” (str. 318).

Trzeba podkreślić, że praca jest napisana bardzo poprawną polszczyzną a błędy stylistyczne i interpunkcyjne należą do rzadkości (nieuwzględnione w recenzji). Zwraca uwagę szczególnie poprawne zredagowanie „*Spisu literatury*” wraz z odpowiednimi odwołaniami do części tekstowej pracy.

Moje uwagi, co do strony redakcyjnej nie obniżają oceny rozprawy jako bardzo wartościowego opracowania naukowego zawierającego ogromną ilość materiału faktograficznego (wyniki badań setek szlifów cienkich i zglądów oraz oznaczeń trwałych izotopów węgla i tlenu). Bardzo pozytywnie oceniam sposób prezentacji niektórych zestawień graficznych – szczególnie starannie wykonanych figur w postaci niestandardowego formatu obejmującego profile litofacjalne wraz z charakterystyką sedymentologiczną i składem izotopowym węgla i tlenu. Większość makro- i mikrofotografii w sposób wzorcowy ilustruje różne procesy zachodzące w osadzie na etapie sedymentacji i diagenety.

Ocena merytoryczna rozprawy

Część teoretyczna pracy, mimo, że została opracowana w sposób bardzo zwięzły, zawiera najważniejsze treści, które dotyczą zarysu budowy geologicznej północnej części zapadliska

przedkarpackiego oraz obszaru badań – zwłaszcza jego serii chemicznej obejmującej złoża Osiek-Baranów Sandomierski, w skład którego wchodzi trzy pola eksploatacyjne (od NW w kierunku SE): Niekrasów, Osiek i Skopanie.

W ramach realizacji pracy doktorskiej zbadano rdzenie z 24 otworów wiertniczych ze złoża Osiek-Baranów Sandomierski oraz z 15 otworów wiertniczych zlokalizowanych poza jego granicami dokumentacyjnymi. Zakres badań obejmował analizę facjalną, mikrofacjalną i petrograficzną na zglądach i płytkach cienkich oraz analizę izotopową – oznaczenia trwałych izotopów węgla i tlenu. **Część eksperymentalna świadczy o bardzo dobrej znajomości przez Doktoranta metodyki badań oraz tematycznego zagadnienia.** Skład mineralny i mikrostrukturalny (ziarnowy) oraz struktury i tekstury sedimentacyjne badanych próbek rdzeni są opisane w sposób przejrzysty i profesjonalny oraz prawidłowo zinterpretowane. Tylko w nielicznych przypadkach można dokonać alternatywnej interpretacji (laminacje czy mikrostylolity, neosparyt czy cement sparytowy wypełniający pory/próżnie w osadzie o różnej genezie) – choć wynikać to może z jakości zdjęcia lub z różnicy między obrazem mikroskopowym a odpowiednim zdjęciem.

W oparciu o uzyskane wyniki badań Doktorant wyróżnił trzy asocjacje facjalne (w nawiasach spolszczone nazwy facji preferowane przez recenzenta):

1. Wapienną (mudston płonny, mudston osiarkowany, mudston poselenitowy płonny, mudston poselenitowy osiarkowany, floatston płonny, floatston osiarkowany, floatston poselenitowy płonny, floatston poselenitowy osiarkowany, rudston płonny, rudston osiarkowany, rudston poselenitowy płonny, rudston poselenitowy osiarkowany, wapienie gruboposelenitowe, bindston osiarkowany, kalkrety);
2. Klastyczną (margle, mułki wapienne, łożyska, wertisole);
3. Gipsową.

Wymienione asocjacje facjalne reprezentują mieszany typ sedimentacji charakterystyczny dla marginalnej części zbiornika ewaporatowego (gipsowego). Wchodzi one odpowiednio w skład strefy wapienno-gipsowej (osiarkowanej) o rozciągłości NW-SE, przechodzącej ogólnie w kierunku północnym w strefę gipsową, natomiast w kierunku południowym, w strefę wapieni płonnych pozbawionych siarki. W tych dwóch ostatnich strefach dominują mudstony ponne a w strefie wapienno gipsowej znaczący udział mają również mudstony osiarkowane. Facje ponne i osiarkowane tworzyły się na płyckiej wapiennej równi mułowej (ang. *limestone mudflat*) w zróżnicowanych środowiskach wysokoenergetycznych (floatstony i rudstony) i niskoenergetycznych (w tym mudstony, bindstony, gipsy). Najbardziej interesujące do jednoznacznej oceny syngedymantacyjnej genezy siarki są rudstony i floatstony osiarkowane, zawierające intraklasty wapienne, siarkowe i gipsowe. Ich zróżnicowane rozmiary oraz stopień obtoczenia i wysortowania świadczą o utworzeniu się siarki w różnych przedziałach głębokości. Wskazują one też na dominujący udział paleopądów w transporcie redeponowanych składników ziarnistych.

Doktorant stwierdził również zróżnicowanie sygnatury izotopowej węgla i tlenu, zarówno w profilu jak i wzdłuż rozciągłości serii złożowej. Przewaga bardzo ujemnych wartości $\delta^{13}\text{C}$ w przedziale od $-56,9\text{‰}$ do $1,4\text{‰}$ (średnio $-36,3\text{‰}$) i $\delta^{18}\text{O}$ od $-9,3\text{‰}$ do $0,8\text{‰}$ (średnio $-5,0\text{‰}$) wskazuje na niewielki wpływ wód morskich, które charakteryzują się bardziej dodatnimi wartościami (dla węglanowych osadów kopalnych $\delta^{13}\text{C} = \pm 4\text{‰}$ i $\delta^{18}\text{O} = \pm 2\text{‰}$), jak również na intensywne parowanie wód lub zwiększenie tempa akumulacji węgla organicznego w stosunku do węgla węglanowego. Z kolei, dominujące bardziej ujemne wartości $\delta^{13}\text{C}$ wapieniach świadczą o bakteryjnej degradacji substancji organicznej w warunkach anaerobowych, która prowadzi do znacznego wzbogacenia CO_2 lub CH_4 w lżejszy izotop węgla. Z danych literaturowych wynika, że w zależności od źródła pochodzenia, związków węgla wartości $\delta^{13}\text{CO}_2$ wahają się od -70 do -20‰ , natomiast $\delta^{13}\text{CH}_4$ od -85 do -26‰ . W wodach podziemnych wartości $\delta^{13}\text{C}$ dla CO_2 będącego w równowadze z HCO_3^-

wynoszą odpowiednio ok. -23% i -14% . Bardzo ujemne sygnatury $\delta^{18}\text{O}$ wskazują z kolei na dopływ wód opadowych lub lokalnie wód podziemnych. Najlepsze warunki do tworzenia nagromadzeń siarki występowały w centralnej i wschodniej części serii złożowej (pola Osiek i Skopanie), która charakteryzowała się największym wzbogaceniem kalcytu w lżejsze izotopy węgla i tlenu oraz większym udziałem floatstonów, rudstonów i lokalnymi płycznami.

Interpretacja wyników oznaczeń trwałych izotopów węgla i tlenu w różnych mikrofacjach nie budzi zastrzeżeń recenzenta. Pewne trudności interpretacyjne mogą wynikać z nałożenia się różnych procesów o zróżnicowanej sygnaturze izotopowej. **Należy podkreślić, że Doktorant znakomicie powiązał wyniki badań mikrofacjalnych i izotopowych.** Na ich podstawie wyłania się obraz zróżnicowanego batymetrycznie zbiornika z okresowo lokalnymi wynurzeniami subaeralnymi i przejawami krasowienia, o zmiennym zasoleniu, wykazującego przypuszczalnie stratyfikację chemiczną i gęstościową. W tym ostatnim przypadku mogło dochodzić też do sezonowego mieszania się wód o różnym chemizmie, jak to ma obecnie miejsce we współczesnych jeziorach dimiktycznych. Na taką ewentualność mogą wskazywać naprzemianległe laminy mikrytowe i siarki w bindstonach.

O ile wykonane badania wskazują na synsedymencyjne pochodzenie przeważającej ilości siarki, to jednak nie wyjaśniają one do końca źródła jej pochodzenia. Doktorant zakłada, że redukcja rozpuszczonych w wodzie siarczanów prowadziła do powstania siarki, choć z pewnością niewielkie jej ilości mogą się tworzyć też w wyniku rozkładu samych szczątków organicznych, w których pierwiastek ten wchodzi w skład takich związków jak: metionina, cysteina, cystyna, biotyna, glutation itp. Wydaje się jednak, że ilość rozproszony w osadzie materii organicznej, która uczestniczyła w procesie redukcji siarczanów, mogła być za mała do wytworzenia złożowych koncentracji siarki. Nie należy wykluczyć więc obecności układu otwartego i dopływu siarkowodoru i metanu ze starszych formacji skalnych. Zagadnienie to wymaga jednak dalszych szczegółowych badań w aspekcie produktywności organicznej środowiska siarkowego oraz analizy strukturalno-tektonicznej podłoża badanej części basenu sedymencyjnego.

Podsumowanie

Mimo pewnych niedociągnięć redakcyjnych sędzę, że w rozprawie doktorskiej znajdują się bardzo wartościowe dane, które mogą być uznane za nowatorskie. W szczególności za taki element uważam powiązanie przez Doktoranta analizy mikrofacjalnej i izotopowej celem określenia warunków paleośrodowiskowych oraz synsedymencyjnej genezy złoża siarki na badanym obszarze. Ważne jest również stwierdzenie, że brak zmian strukturalnych i teksturalnych na kontakcie gipsów z wapieniami, wyklucza epigenetyczną konwersję serii gipsowych. Moim zdaniem, rozprawa doktorska Pana mgr inż. Piotra Olchowego może mieć duże znaczenie dla dalszych badań nad źródłem pochodzenia siarkowodoru, stanowiącego podstawowy substrat do powstania nagromadzeń siarki.

Rekapitulując, uważam, że rozprawa doktorska mgr inż. Piotra Olchowego **spełnia wymogi formalne i merytoryczne** stawiane pracom doktorskim i wnioskuje o podjęcie uchwały o **dopuszczeniu Doktoranta** do dalszego etapu postępowania kwalifikacyjnego w celu uzyskania stopnia naukowego doktora Nauk o Ziemi w zakresie geologii.



Prof. dr hab. Zdzisław M. Migaszewski