

Warszawa, 05.02.2017 r.

Dr hab. Stanisław Z. Mikulski, *prof. nadzw.* PIG-PIB
Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy
Rakowiecka 4; 00-975 Warszawa
e-mail: stanislaw.mikulski@pgi.gov.pl

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Kołodziejczyk pt. „*Mineralogical and geochemical diversity within the Stan Terg deposit, Kosovo*”

Recenzja została wykonana zgodnie z decyzją Rady Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej z dnia 21 listopada 2016 r., o czym zostałem powiadomiony pismem z dnia 28.11.2016 r., przez Dziekana Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, prof. dr hab. inż. J. Matyszkiewicza.

Mgr inż. Joanna Kołodziejczyk wykonała rozprawę doktorską pod kierunkiem dr hab. Jaroslava Pršeka w Katedrze Geologii Żyłowej i Górniczej na Wydziale Geofizyki, Geologii i Ochrony Środowiska AGH.

Rozprawa doktorska przedstawiona do recenzji dotyczy charakterystyki mineralogicznej i geochemicznej mineralizacji kruszcowej złoża Stan Terg w Kosowie z wykorzystaniem metod mikrosondy elektronowej EPMA oraz ablacji laserowej na spektrometrze masowym z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (LA-ICPMS). Rozprawa napisana jest w języku angielskim, liczy 219 stron, obejmujących 6 rozdziałów i 37 podrozdziałów, 21 tabel, 105 figur i 4 apendyksy. Spis literatury zawiera 256 pozycji. Rozprawa doktorska poprzedzona jest krótką przedmową, podziękowaniami oraz abstraktem. Doktorantka wykonała swoje badania terenowe dzięki współpracy pomiędzy AGH i przedsiębiorstwem górniczym Trepča w Kosowie. Badania laboratoryjne na mikroskopie polaryzacyjnym oraz EPMA wykonała na AGH, a prace analityczne na LA-ICPMS w laboratorium Instytutu Geologicznego Bułgarskiej Akademii Nauk w Sofii oraz w Laboratorium Mikroskopowym LA-ICPMS na Uniwersytecie Adelajda w Australii.

W przedmowie oprócz krótkiego wprowadzenia w zagadnienia złóż cynku i ołowiu doktorantka przedstawia nam główne cele swej pracy, do których zalicza: (a) zbadanie pod względem mineralogicznym i geochemicznym rud Pb-Zn ze złoża Stan Terg przy pomocy nowoczesnych metod analitycznych EPMA i LA-ICPMS; (b) lokalizację wystąpień pierwiastków pobocznych i śladowych w złożu oraz (c) identyfikację jakościowo-ilościową pierwiastków śladowych w minerałach kruszczowych. Ponadto, wskazuje na potrzebę zbadania, czy niektóre z pierwiastków śladowych obecne w rudach mogą wpływać na proces przeróbki i czy jest możliwość ich odzysku.

We wstępie, który jest pierwszym rozdziałem, doktorantka na 25 stronach opisała w 6 podrozdziałach kolejno: Ogólny model metasomatyczno-hydrotermalnych złóż Pb-Zn na świecie (rozdz. 1.1); Dystrybucję pierwiastków pobocznych i śladowych w złożach Pb-Zn (rozdz. 1.2); Złoża metasomatyczno-hydrotermalne Pb-Zn w strefie Vardar na Półwyspie bałkańskim (rozdz. 1.3); Budowę geologiczną złoża Stan Terg (rozdz. 1.4); Wcześniejsze wyniki badań geochemiczno-mineralogicznych złoża Stan Terg (rozdz. 1.5); Przedmiot badań i wynikające ograniczenia (rozdz. 1.6).

Zwraca uwagę nieprawidłowa pisownia symboli chemicznych w tytułach rozdziałów oraz w opisach do figur. Symbole nazw pierwiastków chemicznych piszemy z wielkiej litery, a druga litera jest zawsze mała. Doktorantka prawidłowo używa symboli w tekście, ale błędnie stosuje dwie wielkie litery w tytułach.

Dwa pierwsze podrozdziały rozprawy doktorskiej zawierają podręcznikowe informacje, odnośnie modelu genetycznego złóż Pb-Zn oraz dystrybucji w nich pierwiastków pobocznych i śladowych. Zwraca uwagę pominięcie wśród wymienionych typów genetycznych złóż stratoidalnych Pb-Zn w piaskowcach oraz zupełnie marginalne potraktowanie złóż hydrotermalnych w węglanach typu doliny rzeki Missisipi (MVT). Szkoda, że autorka nie zacytowała podręczników i monografii z geologii złóż jak np. z serii pt. „*Surowce mineralne świata – Zn, Pb, Cd*” pod redakcją A. Bolewskiego (1978), czy podręcznika „*Rudy Metali nieżelaznych i szlachetnych*” autorstwa A. Paulo i B. Strzelskiej-Smakowskiej (2000).

Kolejne 3 podrozdziały (1.3 do 1.5) zawierają podstawowe informacje o metasomatyczno-hydrotermalnych złożach Pb-Zn z bałkańskiej prowincji metalogenicznej oraz o budowie geologicznej złoża Stan Terg jak i historii jego badań mineralogicznych i geochemicznych. Autorka rzeczowo przedstawia charakterystykę geologiczno-złożową strefy Vardar. Wymienia złoża z tego regionu i bardzo umiejętnie z ogólnego zarysu metalogenicznego przechodzi do szczegółowego opisu budowy geologicznej, charakterystyki mineralogicznej i geochemicznej złoża Stan Terg. Należy zwrócić w tym miejscu uwagę na dobre cytowanie regionalnej literatury przedmiotu. Klasyfikuje złożo do Pb-Zn-Ag złóż hydrotermalno-metasomatycznych z dominującą mineralizacją skarnową związaną z oligoceńsko-mioceniowym wapniowo-alkalicznym magmatyzmem i wulkanizmem. Zalicza to złożo do ważnych dla rozwoju Europy, a nawet do złóż klasy światowej (str. 15, wers 5). Jednak trudno zaliczyć je pod względem zasobów do złóż klasy światowej, gdyż udokumentowane zasoby rudy wynoszą ok. 29 mln t (3,45% Pb, 2,30% Zn i 80 g/t Ag; str. 19) i umiejscawiają je w grupie złóż małych, ale o bogatych zawartościach metali. Dwie figury graficzne (nr 2 i 5) są słabo czytelne. Szczególnie fig. 5 powinna być barwna i mieć większe napisy oraz czytelniejsze wydzielenia głównych uskokuw. Na fig. 5 wydzielenie skarnów jest słabo widoczne. Brak jest lokalizacji złoża Stan Terg na uproszczonej mapce geologiczno-tektonicznej regionu. Są pewne nieścisłości pomiędzy opisami zawartymi w tekście na kolejnych stronach, a także pomiędzy tekstem i figurami graficznymi. Np. raz opisywany jest wapień, a w innym miejscu marmur (s. 16-17), łupki serycytowe (s. 17) lub fyllity (s. 15). Według opisu doktorantki głównym minerałem w złożu raz jest galena (np. s. 41, w. 2 i w. 10) a w innym miejscu sfaleryt (s. 19 w. 5). Nieprecyzyjne są niektóre stwierdzenia jak np. średnica brekcji od 100-200 m, a na przekroju (fig. 5) średnica jest mniejsza od 100 m. Brak jest pionowej podziałki liniowej na fig. 5. Nie do zaakceptowania jest stwierdzenie „*volcanic*

magma” (s. 18 w. 14). Powinno być *volcanic lava*. Również błędne jest stwierdzenie, że zbrekcjonowane fragmenty skał są scementowane siarczkami i na odwrót (s.19-20). Nieuporządkowana jest pisownia w języku angielskim rzeczowników jak np. siarczek i / lub siarkosole, raz jest *sulfide* (np. s. 20 w. 1, s. 22 w. 27 i in.), a w innym miejscu *sulphide* (np. s. 24 w. 22 i in.), czy *sulfosalts* (s. 19 w. 25) albo *sulphosalts* (s. 197 w. 31) jak również w przypadku stosowania przedimka określonego *the* (np. s. 19 w. 6, 13, s. 22 w. 23, i in.) lub powtarzania wyrazów (np. *that* – s. 24 w. 25), czy użycie rzeczownika *vine* zamiast *vein* (apendyks B, s. 6 w. 10). Jednak, chciałbym podkreślić, że praca jest starannie zredagowana, a język angielski nie budzi większych wątpliwości. Pracę czyta się dobrze, a użyte poprawnie fachowe słownictwo w zakresie geologii surowcowej, czy mineralogii wskazuje na swobodę i doświadczenie doktorantki w posługiwaniu się językiem angielskim w pracy naukowej.

W ciekawie zredagowanym podrozdziale o wcześniejszych badaniach mineralogiczno-geochemicznych w złożu Stan Terg pojawiają się niewielkie nieścisłości w sformułowaniach. Na przykład powołując się na wyniki badań Kěpuska (1998) oraz innych autorów doktorantka wylicza 7 pierwiastków (*W, Ga, Ge, In, Se, Tl i In*; s. 20 w. 14-19), które były analizowane w sfalerytach i galenach z tego złoża. Jednak w następnych zdaniach omawia zawartości również i innych pierwiastków (*Cd, Bi, Sn, Au i Ag*), których wcześniej nie wymieniła przy powołaniu na materiały źródłowe. W rozdziale tym należy zwrócić uwagę, że dyskusyjnym jest stwierdzenie doktorantki odnośnie wyłącznie magmowego pochodzenia siarki siarczkowej przy zawartościach izotopu $\delta^{34}\text{S}$ w zakresie od -5,5 do +10‰ (s. 21). Przy podawaniu temperatury krystalizacji arsenopiryty podczas retrogresywnego etapu precypitacji kruszców należy pamiętać, o znacznych ograniczeniach stosowania geotermometru arsenopirytyowego ze względu na domieszki innych metali.

W końcu podrozdziału 1.6. doktorantka jeszcze raz definiuje cel swej pracy. W tym miejscu za celowe uważa określenie dystrybucji i zawartości pierwiastków zaliczanych do tzw. grupy pierwiastków dla wysoko zaawansowanych technologii (np. In, Ga, Ge, Sn, Bi, Te i Cd) i ich relacji do metali szlachetnych (np. Ag i Au) w obrębie różnych typów rud w złożu.

W rozdziale drugim mgr inż. J. Kołodziejczyk przedstawiła metodykę i zakres opróbowania. Opróbowanie wykonała we współpracy z geologami z kopalni na złożu Stan Terg. W okresie 2011-2015 bezpośrednio z wyrobisk kopalni pobrała reprezentatywne próbki rud. W rozdziale tym opisała zakres planowanych badań mikroskopowych oraz szczegółowe, pod względem metodyki oraz parametrów technicznych, charakterystyki badań geochemicznych za pomocą mikrosondy elektronowej (EPMA) i ablacji laserowej na spektrometrze masowym z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (LA-ICPMS). Te ostatnie badania zrealizowała w ramach współpracy z zagranicznymi ośrodkami naukowymi w Bułgarii oraz w Australii. Badania mikroskopowe oraz EPMA na mikrosondzie elektronowej JEOL JXA-8230 wykonała na AGH. Rozdział ten jest bardzo dobrze opracowany pod względem merytorycznym. Dodatkowo uzupełniony jest przez dwa apendyksy A i D. Apendyks A zawiera opisy makroskopowe oraz mikroskopowe w świetle odbitym zbadanych próbek oraz ich lokalizację. Z kolei apendyks D, przedstawia porównanie wyników analiz LA-ICPMS przeprowadzonych w laboratorium bułgarskim i australijskim ze standardem USGS MASS-1 i NIST 610. Opisy zbadanych próbek są zwięzłe i rzeczowe wskazują na dobry warsztat badawczy doktorantki w tym zakresie. Zabrakło jedynie cyfrowego zdefiniowania rozmiarów

opisywanych minerałów, czy żył zarówno w skali makro jak i mikro. Stosowany opis jak np. „*fine-grained ore minerals*”, czy „*coarse-grained galena*” jest prawidłowy, ale subiektywny i wymaga uzupełnienia o dane liczbowe.

W rozdziale 3 omówione zostały szczegółowo wyniki przeprowadzonych badań analitycznych na EPMA oraz LA-ICPMS. Rozdział ten jest największy pod względem objętościowym ponieważ zajmuje 128 stron i podzielony jest na 3 podrozdziały i 17 podpodrozdziałów. W podrozdziale 3.1. doktorantka na podstawie danych literaturowych i własnych obserwacji wydzieliła w złożu Stan Terg w Kosowie następujące style mineralizacji: skarnową, pierwotnie hydrotermalną, rodochrozytową, oligonitową, brekcje, żyły oraz gniazda. Podkreśla, że strefy z wyżej wymienioną mineralizacją występują w różnej odległości do centralnej części kanału wulkanicznego, a głębokość zalegania kanałów wulkanicznych oraz mineralizacji jest jak dotychczas rozpoznana tylko do XV poziomu kopalni. W powyższym wydzieleniu stylów mineralizacji mamy pomieszczenie wydzieleni z klasyfikacji genetycznej (skarnowa, hydrotermalna), z klasyfikacją geometryczną form mineralizacji (żyła, gniazdo, brekcja) oraz z klasyfikacją mineralogiczną (rodochrozyt, oligonit). Poza tym zamiast określenia styl mineralizacji lepszym byłoby tu sformułowanie typ mineralizacji. Doktorantka wprowadza określenie typ mineralizacji w dalszych rozdziałach pracy jednak stosuje je zamiennie ze stylem mineralizacji.

W kolejnych 6 podrozdziałach mgr inż. J. Kołodziejczyk scharakteryzowała poszczególne typy mineralizacji pod względem ich rozmieszczenia w złożu i zróżnicowania mineralogicznego. Warto odnotować fakt, że doktorantka jako pierwsza wyróżnia w złożu mineralizację rodochrozytową wstęgowaną z kruszcami oraz mineralizację kruszczową oligonitową (syderyt manganowy). We współautorstwie opisała również jako pierwsza występowanie minerałów bizmutu w rudzie typu brekcji. Tekst uzupełniają różne pod względem jakości barwne fotografie rud ze ścian wyrobisk (autorstwa prof. S. Jelenia) oraz fragmentów rud (autorstwa doktorantki). Do fotografii są krótkie opisy. Koniecznym jest uzupełnienie opisów i zdjęć poprzez wprowadzenie literowych objaśnień minerałów (np. gn – galena, sf – sfaleryt). Pojawiają się pojedyncze błędy w pisowni jak np. zamiast „*form*” powinno być *from* (s. 39 w. 1d - od dołu) czy zamiast czasownika „*has*” poprawnie w liczbie mnogiej powinno być *have* (s. 40 w. 11).

Rozdział 3.3. Skład mineralny rudy głównej zawiera 12 podrozdziałów, w których doktorantka omawia kolejno charakterystykę mineralogiczną poszczególnych kruszców oraz jakościowo-ilościową zawartość w nich pierwiastków śladowych uzyskanych za pomocą badań EPMA i LA-ICPMS. W rozdziałach od 3.3.1. do 3.3.7 przedstawione zostały zawartości pierwiastków śladowych w kruszczach (kolejno: galena, sfaleryt, piryt, pirotyl, chalkopiryt oraz grupa tetradrytu) z różnych typów rud w złożu Stan Terg. Szczegółowe opisy wyników dystrybucji pierwiastków śladowych w kruszczach uzupełnione są bardzo dobrej jakości zdjęciami BSE badanych minerałów z zaznaczonymi na nich punktami analiz oraz kolorowymi wykresami średnich koncentracji pierwiastków z pomiarów LA-ICPMS. Jednak w przypadku zdjęć galen zabrakło lokalizacji punktów analitycznych ablacji laserowej. Uzyskane na LA-ICPMS wyniki koncentracji pierwiastków głównych, pobocznych i śladowych mieszczą się w szerokim interwale od 1-2 ppm, aż do kilkudziesięciu % wagowych. Tak wysoka precyzja pomiarów na poziomie kilku ppm dla różnych pierwiastków

śladowych w poszczególnych kruszcach pozwoliła uzyskać pierwsze tego typu dane dla złoża Stan Terg w Kosowie. Doktorantka przeprowadziła wnikliwą analizę wyników dystrybucji pierwiastków pobocznych i śladowych w zbadanych głównych kruszcach w złożu i wydzieliła ich kilka generacji. Na przykład wydzieliła po 4 generacje galen i sfalerytów, po 3 generacje pirotynu i arsenopiryty i aż 5 generacji tetraedrytów. Charakterystycznym, dla galen jest obecność w ich strukturze zmiennych i różnych zawartości pierwiastków takich jak: Bi, Ag, Au, Tl, Sn i Sb. Z kolei w sfalerytach wykazała zróżnicowanie domieszek Mn, Hg czy Co. Domieszki Ag, Hg, czy Ga w sfalerytach są na poziomie kilku, a Ge poniżej 1 ppm. Jednak zróżnicowanie zawartości Hg w 4 wydzielonych generacjach sfalerytów wydaje się być niewielkie bo w zakresie od 4 do 11 ppm. Podziały sfalerytów w tak wąskim zakresie zawartości Hg są raczej dyskusyjne. Pirotyny wykazują znaczne różnice w zakresie domieszek Co i Ni oraz obecność śladów Pb i Bi wskazującą na submikroskopowe inkluzje galeny. W chalkopirytach różnych generacji stwierdzono wzrost domieszek Ge i Ag (na poziomie odpowiednio kilkunastu i kilkudziesięciu ppm). Tetraedryty różnią się domieszkami As, Sb, Hg, Cd i/lub Ag. Doktorantka wskazuje nam, które ze zbadanych metali mogą występować w postaci podstawień w strukturach kruszców, lub w postaci mikro-inkluzji. Bardzo interesujące są również mapki dystrybucji metali śladowych i pobocznych w galenie na podstawie analiz LA-ICPMS. Niektóre zdjęcia BSE są zbyt małe i słabo czytelne (fig. 31, 32, 44, 49). Szczególnie fotografie pirytów i arsenopirytów, które wykazują niehomogeniczność składu chemicznego.

Dla wszystkich generacji głównych minerałów kruszcowych zostały opracowane kolorowe wykresy zależności pomiędzy parami lub grupami oznaczonych pierwiastków. Jest to bardzo ważne osiągnięcie pracy doktorskiej gdyż przedstawia graficznie liczne korelacje lub ich brak pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami w głównych kruszcach z różnych typów rud występujących w złożu Stan Terg. Doktorantka szczegółowo omawia korelacje pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami śladowymi, a pierwiastkami głównymi i pobocznymi w kruszcach. Wysokie zawartości Bi (maks. do ok. 1,8 % wag) korelują się w galenach ze złotem, a w przypadku sfalerytów pozytywne są korelacje pomiędzy Cd i Co (na poziomie 0,1-0,2 % wag.) oraz Ga+In+Sn i Cu+Ag, a także wyraźnie negatywne pomiędzy Zn i Fe oraz In i Cu. Przedstawionych zostało kilkadziesiąt wykresów, ale brakuje klasycznych korelacji pomiędzy niektórymi pierwiastkami. Przykładem może być brak dla pirytów wykresu zmienności As i Au, czy w przypadku arsenopirytów wykresu pomiędzy Co i As.

Dodatkowo w formie tabelarycznej przedstawione zostały podstawowe parametry statystyczne dla wystąpień pierwiastków w minerałach kruszcowych. Przy czym nie zdefiniowano czy „*mean*” jest średnią arytmetyczną, czy geometryczną i nie objaśniono skrótu - *S.D.* Najprawdopodobniej *S.D.* oznacza odchylenie standardowe, ale jakie? Brak jest również informacji o liczbie elementów w poszczególnych zbiorach.

Przy opisach pojawiają się pewne nieścisłości w sformułowaniach jak np. możliwości rozróżnienia w mikroskopie do światła odbitego rzadkich siarkosoli Bi, takich jak lilianit i heyrowskit (s. 47 w. 5-7), czy pojedyncze literówki (s. 50, w. 23 jest „*rasnges*” powinno być *ranges*; s. 58 w. 11 jest „*punting*” powinno być *pointing*; s. 64 w. 7 oraz s. 87 w. 17 jest *2x „are.*”, powinno być *and are*; s. 90 w. 15 i 20 powtórzenie: „*...are presented in Appendix C, Table 6...*”; s. 108 w. 21, powinno być *nickel*; s. 114 w. 9, powinno być *numbers*).

W rozdziałach od 3.3.8 do 3.3.10 doktorantka prezentuje nam wyniki badań, które przedstawione zostały w trzech publikacjach we współautorstwie z innymi badaczami. Są to następujące artykuły:

- (1) Kołodziejczyk J., Pršek J., Asllani B., Maliqi F. 2016a. *"The paragenesis of silver minerals in the Pb-Zn Stan Terg deposit, Kosovo: an example of precious metal epithermal mineralization"*; *Geology, Geophysics & Environment*, v.42 (1), s.19-29. [14 pkt - Lista B MNiSW].
- (2) Kołodziejczyk J., Pršek J., Melfos V., Voudouris P., Maliqi F., Kozub-Budzyń G. 2015. *"Bismuth minerals from the Stan Terg deposit, (Trepça, Kosovo)"*; *Neues Jahrbuch Mineralogische Abhandlungen*, v. 192 (3), s. 317-333. [15 pkt - Lista A MNiSW].
- (3) Kołodziejczyk J., Pršek J., Melfos V., Voudouris P., Melfos V., Asllani B. 2016b. *"Sn-bearing minerals and associated sphalerite from lead-zinc deposits, Kosovo: An electron microprobe and LA-ICPMS study"*; *Minerals*, 2016, 6, 42. [25 pkt - Lista A MNiSW].

Dwie publikacje z powyższych są w czasopismach z listy filadelfijskiej, a trzecia w czasopiśmie z listy B MNiSW. W publikacjach tych doktorantka występuje na pierwszym miejscu i należy uznać, że jej udział był przeważający. Jednak koniecznym jest, aby zadeklarowała jaki jest jej procentowy udział w każdej z tych publikacji. Jest to o tyle istotne, że materiały przedstawione kolejno od strony 120 do strony 158 są w znacznej części autocytowaniami z powyższych publikacji. Dlatego istotnym jest określenie wkładu i zakresu prac jakie doktorantka wykonała w ramach w/w publikacji oraz zaprezentowała w recenzowanej rozprawie doktorskiej.

W rozdziale 3.3.8. przedstawione zostało zagadnienie występowania asocjacji mineralnej srebra w złożu Stan Terg. Wymienione zostały takie minerały srebra jak pirargiryt / pirostilpnit (pisownia minerałów wg „*Glosariusz minerałów*” aut. Manecki A., Łodziński M., Wrzak J., Wydawnictwo Mineralogiczne Mineralpress w Krakowie, 2011), fereieslebenit oraz srebrowy tetraedryt i freibergit, a także elektrum i towarzyszący minerałom Ag - antymon rodzimy. Wyniki analiz chemicznych EPMA zaprezentowane zostały w formie tabelarycznej i graficznej (wykresy). Przedstawione zostały również zdjęcia BSE minerałów srebra. Dla poprawienia ich jakości konieczne jest wrysowanie ramek na fotografiach (fig. 63 a, b, d i f), które oddzieliłyby białe pola minerałów na fotografiach od białego tła kartki.

W kolejnych dwóch rozdziałach w podobnym schemacie omówione zostały asocjacje minerałów bizmutu z tellurkami (rozdz. 3.3.9) oraz asocjacja mineralna cyny (rozdz. 3.3.10). Rozdział dotyczący minerałów Bi i Te jest jednym z większych pod względem objętości w rozprawie doktorskiej (od str. 127 do 153). Minerały bizmutu i telluru stwierdzone zostały w rudach skarnowych i w brekcjach. Autorzy artykułu udokumentowali szereg rzadkich minerałów i faz mineralnych z grupy Ag-Pb-Bi siarkosoli i Bi-halogenków takich jak: lillianit, herovskýit, izoklakeit, cannizzaryt, bismutynit, ikunolit oraz babkinit i in. Te rzadkie minerały są trudne do identyfikacji i wymagają zaawansowanych technik nowoczesnej mikrosondy elektronowej. Doktorantka wykonując tego typu badania zdobyła

duże doświadczenie w zakresie interpretacji wyników analitycznych uzyskanych na EPMA. Minerale z grupy siarkosoli czy halogenków stanowią niejednokrotnie fazę pośrednią pomiędzy skrajnymi członami mineralnymi i stąd trudność w ich jednoznacznej identyfikacji i klasyfikacji. Pomimo, iż opisane ze złoża minerale z grupy lillianitu należą do najstarszej znanej homologicznej serii w grupie siarkosoli to i tak poszczególne fazy mineralne sprawiają problemy z ich dokładną identyfikacją. Pomocne są wykresy trójkątne zmian składu chemicznego pierwiastków dla poszczególnych grup siarkosoli. Doktorantka zastosowała odpowiednie wykresy i w sposób prawidłowy zinterpretowała wyniki analityczne. Wyliczyła również poprawnie wzory stechiometryczne rzadkich minerałów siarkosoli i ich faz pośrednich. Poza materiałem przedstawionym we wcześniejszej publikacji (Kołodziejczyk i in., 2015) zaprezentowała również nowe wyniki oraz zdjęcia BSE (fig. 73a-h) niezidentyfikowanych faz mineralnych z grupy siarko-tellurków Bi-Sb-Pb-Te-S. Przedstawiła nowe dane dla cosalitu oraz dla Bi-jamesonitu. Wartościowym jest również zamieszczona w dysertacji kolorowa mapa EPMA dystrybucji pierwiastków w przerostach galeny z minerałami Bi i Te. Jednak opis do mapki wymaga uzupełnienia, że są to barwy sztuczne oraz konieczne jest dołączenie skali intensywności barw. W rozdziale tym należy również uzupełnić tabele (14-15 i 17-19) lub opis o informacje, że wyniki są podane w % wagowych. Nieliczne są również literówki w pisowni angielskiej (s. 121 w. 18; s. 128 w. 7; s. 132 w. 6; s. 133 w. 15; s. 136 w. 12; s. 137 w. 4 od dołu).

W kolejnych rozdziałach krótko opisuje występowanie staninu i Sn w sfalerytach (rozd. 3.3.10), bulanzerytu i burnonitu (rozd. 3.3.11) oraz pierwiastków rodzimych (rozd. 3.3.11). Charakterystyki minerałów uzupełniają fotografie z mikrosondy elektronowej BSE oraz wyniki analiz w postaci tabelarycznej (dodatkowo apendyks B) i wykresów. Nieścisłość pojawia się w rozdziale zatytułowanym „*Pierwiastki rodzime*” (rozd. 3.3.12). Doktorantka wymienia, że w złożu występują rodzime metale takie jak złoto, antymon i bizmut. Bizmut rodzimy i antymon rodzimy zostały opisane wcześniej w pracy. Jednak zaprezentowany dla złota rodzimego opis w zasadzie dotyczy elektrum, w którym złoto zawiera domieszkę izomorficzną srebra ($Au_{0,82} Ag_{0,18}$). Przyjęto, że w szeregu Au-Ag faza o zawartości Au od 85 do 100% wag. Au nazywana jest złotem rodzimym, a elektrum zawiera od 50 do 80 % wag. Au i od 20 do 50 % wag. Ag.

W rozdziale 4, zatytułowanym Dyskusja, doktorantka wydzieliła 6 głównych zagadnień, w których kolejno omówiła: Porównanie wyników EPMA i LA-ICPMS (rozd. 4.1); Dystrybucję pobocznych i śladowych pierwiastków w systemie hydrotermalnym złoża Stan Terg (rozd. 4.2); Geologiczne znaczenie obecności cyny w złożu (rozd. 4.3); Bizmut jako wskaźnik wysokotemperaturowych procesów (rozd. 4.4), Epitermalną mineralizację z zespołem minerałów Ag (rozd. 4.5); Sukcesję mineralną w złożu Stan Terg (rozd. 4.6).

Doktorantka, porównując metodykę badań przeprowadzonych na mikrosondzie elektronowej z badaniami za pomocą ablacji laserowej ICPMS wykazuje zalety i ograniczenia obydwu metod. Ilustruje to bardzo dobrze załączony wykres porównujący wyniki uzyskane obydwoma metodami dla zawartości manganu i żelaza w sfalerytach (fig. 82 a,b).

Kolejny rozdział jest niewątpliwie jednym z głównych osiągnięć uzyskanych w trakcie realizacji badań nad dysertacją doktorską. Zawiera omówienie wyników badań La-ICPMS i EPMA nad dystrybucją pierwiastków głównych, pobocznych i śladowych w złożu Stan Terg. Dodatkowo dyskusja ta przeprowadzona została z podziałem złoża na część północną, centralną i południową. Zróżnicowanie pierwiastków śladowych jest bardzo dobrze widoczne na starannie opracowanych wykresach graficznych. Zwraca uwagę wysoka domieszka srebra czy bizmutu w poszczególnych częściach złoża. Doktorantka wydziela dwie główne postaci dla wystąpień Ag, Bi czy Au. Pierwszą są minerały własne typowe dla tych pierwiastków, takie jak np. pirargiryt, bizmutynit czy elektrum, a drugą domieszki w innych minerałach np. w galenach. Stwierdza, że koncentracje kadmu, indu, galu oraz cyny są zróżnicowane w złożu i związane głównie z występowaniem sfalerytu. German występuje głównie w postaci domieszek w arsenopirycie (ok. 50 ppm), a tal stanowi domieszki w galenach (na poziomie kilku ppm), a w galenach ze skarnów nawet na poziomie ok. 100 ppm. Stwierdza, że rtęć oraz kobalt i nikiel występują w śladowych koncentracjach. Ten rozdział jest dobrze zredagowany i świadczy o umiejętności doktorantki do syntetyzowania wyników prac analitycznych uzyskanych w trakcie realizacji badań.

W następnych trzech rozdziałach, mgr inż. J. Kołodziejczyk przedstawia kolejno wyniki prac, które wcześniej opublikowała we współautorstwie (prace wymienione wcześniej w recenzji). Duże fragmenty tekstu są ponownie autocytowaniami z w/w publikacji. W tekście pojawiają się powtórnie sformułowania typu my, jak na przykład „*for the identification of tellurides phases we propose following ...*” (s. 185), czy „*...we were not able to repeat measurements with the EPMA*” (s. 190). Powtórnie zasadnym jest deklaracja doktorantki w zakresie procentowego udziału prac własnych w powyższych artykułach. Przytaczane są dyskusje mineralogiczno-genetyczne odnośnie obecności w złożu charakterystycznych paragenez i asocjacji mineralnych. Autorzy podkreślają znaczenie geologiczne występowania w złożu mineralizacji cynowej. Wspólnie ze współautorami dowodzi, że obecność w złożu mineralizacji bizmutowej jest związana z rozwojem wysokotemperaturowych procesów hydrotermalnych, a mineralizacji srebrowej z rozwojem procesów epitermalnych. Przeprowadzone dyskusje w powyższych zagadnieniach wskazują na dużą wiedzę w zakresie geologii złóż rud metali. Doktorantka, dobrze rozumie ograniczenia w stosowaniu geotermometru pary minerałów siarczkowych Sn i Zn (stanin-sfaleryt). Dyskusje wyników są bardzo interesujące. Pewnym zastrzeżeniem może być fakt, że doktorantka przy omawianiu wyników cytując wiele prac z literatury światowej, pomija udokumentowane z terenu Polski wystąpienia rzadkich minerałów i faz mineralnych Bi-Pb-Te. Wyjątkiem są jedynie tylko dwa cytowania prac o mineralizacji z Rędzin w Sudetach.

Nieliczne w tych rozdziałach są literówki pisowni jak np. (s. 172 w. 7; s. 187 w. 18, 22 i 25; s. 188 w. 14 i w. 27; s. 192 w. 25), czy powtarzanie fragmentów tekstu i figur graficznych (np. s. 136 fig. 72 i s. 182 fig. 102). W rozdziale 4.6. przedstawiona została sukcesja mineralizacji kruszcowej w złożu Stan Terg oparta na wynikach prac własnych na EPMA i LA-ICPMS. Wydzieliła kilka nowych generacji minerałów dotychczas nieopisywanych ze złoża. Jak na przykład cztery generacje galeny i sfalerytu (dotychczas opisywanych było po 3) i co najmniej pięć generacji minerałów z grupy tetraedrytu.

Ponadto, wykazała strefowość mineralizacji oraz obecność poszczególnych generacji minerałów kruszcowych w różnych typach rud. Niewątpliwie, tego typu wydzielenia są zawsze subiektywne i często dyskusyjne, ale dowodzą naukowej dociekliwości doktorantki w tym zakresie. Swoje obserwacje oparła na nowoczesnych badaniach, które jako pierwsza zastosowała na próbkach rud ze złoża Stan Terg.

Rozdział 5 dotyczy wniosków końcowych, a rozdział 6 zawiera spis cytowanej literatury. We wnioskach opisano rezultaty prac przeprowadzonych na nowoczesnej aparaturze badawczej jaką jest EPMA i LA-ICPMS. Genezę złoża łączy z oligoceńsko-miocenią aktywnością magmowo-wulkaniczną w środowisku subdukcyjnym. Za najważniejszą pod względem surowcowym uważa Pb-Zn mineralizację skarnową wraz z towarzyszącą jej mineralizacją Bi i Au oraz epitermalną mineralizację ze srebrem i antymonem występującą w zewnętrznych częściach złoża. Zastosowanie metodyki LA-ICPMS pozwoliło po raz pierwszy określić obecności pierwiastków śladowych w minerałach rudnych w złożu już od zawartości na poziomie ok. 1 ppm. Stwierdziła, że galena jest głównym nośnikiem takich metali jak: Bi, Ag, Au, Sb, Sn i Tl. Z kolei sfaleryt zawiera domieszki Sn, In, Ga, Cd i Hg, a piryt domieszki Co i Ni. W arsenopirytach udokumentowała domieszki Ge, Au i Co, w chalkopirytach domieszki Ag, Ge, Cd, Sn i Ni, a w tetraedrytach zmienne domieszki Ag i Hg.

Niewątpliwym osiągnięciem jest również rozpoznanie po raz pierwszy w złożu Stan Terg rzadkich siarkosoli bizmutu, tellurków Bi i halogenków oraz niezidentyfikowanych dwóch faz mineralnych. Zwraca uwagę na brak w złożu tellurków Au i Ag typowych dla tego typu złóż. Stwierdziła, że obecność srebra związana jest głównie z domieszkami Ag w galenie i własnymi minerałami w paragenezie z antymonem i rodochrozytem jako typowych dla środowiska hydrotermalnego niskich temperatur. Na podstawie obecności typowych minerałów określiła również warunki fizyko-chemiczne krystalizacji paragenes kruszcowych w złożu. Porównuje system mineralizacji w złożu Stan Terg do innych tego typów mineralizacji i sugeruje poszukiwania. Powinny one doprowadzić do udokumentowania nowych wystąpień rud szczególnie w zewnętrznych częściach złoża. Niektóre z przedstawionych wniosków są powtórzeniem wniosków zaprezentowanych we współautorskich publikacjach. Szkoda, że doktorantka nie zaprezentowała więcej wniosków z prac własnych przeprowadzonych za pomocą metodyki LA-ICPMS.

W rozdziale 6 autorka przedstawiła spis literatury. Zawiera on 256 pozycji z literatury światowej i polskiej. Niestety brak jest cytowań przynajmniej kilku prac o występowaniu tellurków i bizmutków z Sudetów, czy ze strefy kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim.

Podsumowanie

Przedstawiona do oceny rozprawa jest na wysokim poziomie naukowym i zasługuje na wyróżnienie. Układ pracy jest logiczny i przejrzysty. Redakcja tekstu oraz poziom techniczny i dobór zamieszczonych ilustracji graficznych i fotografii jest odpowiedni. Język angielski dysertacji jest poprawny aczkolwiek w tekście pojawiają się nieliczne literówki z

błędami pisowni. Założone cele pracy zostały w pełni osiągnięte. Doktorantka zaprezentowała wyniki własnych prac mineralogiczno-geochemicznych za pomocą mikrosondy elektronowej EPMA oraz ablacji laserowej na spektrometrze masowym z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (LA-ICPMS). Z przeprowadzonych badań wyciągnęła poprawne wnioski odnośnie dystrybucji pierwiastków pobocznych i śladowych w złożu Stan Terg w Kosowie. Wykazała również ograniczenia metody EPMA i LA-ICPMS w zakresie identyfikacji pierwiastków. Należy podkreślić ważny aplikacyjny charakter rozprawy doktorskiej i prawidłową interpretację uzyskanych wyników prac badawczych.

Wniosek końcowy

Po przeprowadzeniu krytycznej oceny przedłożonej rozprawy doktorskiej mgr inż. Joanny Kołodziejczyk pt. „*Mineralogical and geochemical diversity within the Stan Terg deposit, Kosovo*” stwierdzam, że stanowi ona oryginalny wkład w zakresie mineralogii i geochemii pierwiastków pobocznych i śladowych w różnych typach rud w złożu Stan Terg w Kosowie. Dowodzi umiejętności doktorantki w zakresie prowadzenia badań wraz z opanowaniem nowoczesnych metod badawczych EPMA i LA-ICPMS. Stawiam w związku z tym wniosek do Rady Naukowej Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisław Staszica w Krakowie o dopuszczenie mgr inż. Joanny Kołodziejczyk do dalszego postępowania przewidzianego regulaminem przewodu doktorskiego.

