



Dr hab. inż. Wojciech Franus, prof. PL
Wydział Budownictwa i Architektury
Katedra Geotechniki
w.franus@pollub.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Dariusza Sali pt.: „Skład mineralny i chemiczny, warunki powstawania oraz możliwości wykorzystania osadów ochrowych (na przykładzie występowania w Zabratówce koło Dynowa)”

Formalną podstawą przygotowania opracowania jest Pismo prof. dr hab. inż. Adama Piestrzyńskiego, Dziekana Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, zgodnie z umową z dnia 11 lipca 2016 r.

Przedmiotem rozprawy doktorskiej mgr inż. Dariusza Sali są badania dotąd nierozpoznanego nagromadzenia ochry z miejscowości Zabratówka koło Dynowa. Ochra to specyficzny osad geologiczny, którego identyfikacja litologiczna, petrograficzna czy mineralno-chemiczna stwarza spore trudności analityczne. Jest to związane z mnogością występujących w nich faz mineralnych żelaza oraz niskim stopniem ich krystaliczności. To wymusza na badaczach tego typu osadów stosowania szeregu niekonwencjonalnych metod badawczych wzajemnie się uzupełniających. Niewystarczająco rozpoznane są również mechanizmy geologiczno – geochemiczno - mineralogiczne, a także hydrogeochemiczne i rola udziału mikroorganizmów współuczestniczących w procesach powstawania tego typu specyficznych osadów. Te wszystkie czynniki wpływają na właściwości fizykochemiczne osadów ochrowych, które determinują nowe, jak dotąd szeroko nie badane kierunki zastosowania ich w charakterze sorbentów mineralnych.

Zagadnienia poruszane w pracy dotyczą w pierwszej kolejności badań podstawowych z zakresu geologii, mineralogii, geochemii osadów ochrowych, a także mają aspekt praktyczny związany z możliwością zastosowania ich w przemyśle produkcji sorbentów mineralnych.

Bardzo ważnym elementem recenzowanej pracy jest fakt, iż omawiane zagadnienia mogą być niezwykle istotne dla zrozumienia i wyjaśnienia mechanizmu powstawania osadów ochrowych i mogą mieć znaczenie dla badań aplikacyjnych związanych z ich właściwościami sorpcyjnymi. W tym kontekście wybór tematu pracy można uznać za niezwykle trafny i aktualny.

Praca powstała pod opieką naukową Profesora dr hab. inż. Tadeusza Ratajczaka, promotora w Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Zespół naukowy Pana Profesora legitymuje się znaczącymi osiągnięciami w zakresie badań mineralogicznych, chemicznych i geologicznych osadów ochrowych występujących między innymi na obszarze Karpat i Gór Świętokrzyskich.

Ocena redakcyjna rozprawy

Rozprawa doktorska Pana mgr inż. Tomasza Sali liczy 142 numerowanych stron. Tuż po stronie tytułowej znajdują się podziękowania, następnie umieszczony jest spis treści. Zasadniczą część tekstową pracy rozpoczyna wstęp, w którym zawarte są definicje, rodzaje i historia związana z wykorzystaniem kopaliny o charakterze ochr. Autor omawia ich znaczenie jako naturalnych pigmentów oraz przedstawia aktualny stan wiedzy na temat mineralogii tego typu osadów.

Następny rozdział, który można uznać za bardzo dobre wprowadzenie do części metodycznej i badawczej to „Charakterystyka terenu badań”. Doktorant omawia w nim budowę geologiczną obszaru badań z uwzględnieniem położenia geograficznego, morfologii i hydrografii rejonu Zabratówki.

Na tle dwóch pierwszych rozdziałów o charakterze teoretycznym Autor przedstawia podstawowe cele badawcze i zakres realizowanej pracy. Wskazuje w nich potrzebę zbadania:

- **składu mineralnego i chemicznego** z uwzględnieniem badań: nagromadzeń osadów ochrowych, precypitatów wytrącających się z wód gruntowych i powierzchniowych, skał podłoża,

- **genezy osadów ochrowych** na podstawie badań charakteru i ilości połączeń żelaza w skałach podłoża, warunków ich wytrącania i transformacji w strefie hipergenicznej, wpływu mikroorganizmów oraz chemizmu wód i jego roli w procesach tworzenia pokrywy ochrowej,
- **właściwości fizykochemicznych** utworów tworzących pokrywę wraz z propozycją potencjalnych możliwości ich praktycznego wykorzystania.

Łącznie, część teoretyczna pracy zajmuje 24 strony, co stanowi prawie 20% całej jej objętości. Rozprawa została napisana z należytą starannością i dużą kompetencją, co zostało poparte rozeznaniem Doktoranta w literaturze związanej z tematyką pracy (192 pozycje bibliograficzne wśród, których dominują artykuły naukowe w języku polskim i angielskim. Autor w elegancki sposób dokonał kompilacji najważniejszych zagadnień oraz przedstawił zasadność ich wyboru. Efektem czego było jednoznaczne przedstawienie powodu podjęcia oryginalnych badań opisywanych w dalszej części pracy.

Na część eksperymentalną rozprawy składa się 5 rozdziałów „Materiał do badań”, „Metodyka badań”, „Wyniki badań i ich dyskusja”, „Procesy powstawania i ewolucji pokrywy ochrowej w Zabratówce” i „Podsumowanie”. Na uwagę w części pracy dotyczącej dyskusji zasługuje fakt, iż Autor dokonał bardzo wartościowego porównania swoich wyników badań z najistotniejszymi informacjami wynikającymi z prac „starszych” jak i najnowszych doniesień z zakresu prowadzonych badań. Mój niedosyt w spisie literatury jedynie wynika z braku powołań na prace Doc. Jana Kubisza dotyczące jarosytu. Po spisie literatury znajdują się spisy figur (45 pozycji), tabel (24 pozycje) i fotografii (13 pozycji).

Strukturę recenzowanej rozprawy doktorskiej oceniam jako poprawną. Z korzyścią dla odbioru rozprawy przez czytelnika byłoby uzupełnienie pracy o streszczenie w języku polskim i angielskim oraz wprowadzenie spisu skrótów i oznaczeń stosowanych w pracy.

Zawartość pracy jest zgodna z jej tytułem, a podział treści i kolejność rozdziałów są prawidłowe. Przedstawiony cel i tezy pracy są kompletne.

W treści pracy znajdują się bardzo nieliczne błędy terminologiczne, sformułowania żargonowe oraz drobne błędy językowe zaznaczone w wersji drukowanej pracy. Poniżej przedstawię tylko kilka wybranych przykładów:

Str. 12 „Złoże stało się przedmiotem zainteresowania przemysłu”. Powinno być Zasoby złoża „Buk” stały się przedmiotem zainteresowania,

Str. 12 „Również w Sudetach odnotowano przypadki eksploatacji odmian surowca mającego znamiona pigmentów żelazistych. Należała do nich kopalnia „Wolność””. Raczej zasoby eksploatowane w kopalni „Wolność” miały znamiona pigmentów żelazistych a nie kopalnia,

Str. 23 „Jej podstawowe cele badawcze wynikały przede wszystkim z treści tytułu...”, nie z treści tytułu a z nierozwiązanego do tej pory problemu naukowego,

Str. 53 „Spośród minerałów ilastych zdiagnozowano klinoptilolit” – minerały raczej się rozpoznaje, a klinoptilolit to zeolit a nie minerał ilasty

Przykłady sformułowań żargonowych:

str. 23 „form związania żelaza” powinno być - form występowania żelaza,

str. 42 „kolorystyka” powinno być - barwa,

str. 68 „słaba krystaliczność” powinno być - niski stopień krystaliczności.

str. 70 „załamanie endotermiczne” powinno być – efekt endotermiczny,

Poza powyższymi drobnymi uchybieniami praca jest zredagowana bardzo starannie i napisana poprawną polszczyzną. Moje uwagi, co do strony redakcyjnej nie obniżają oceny rozprawy jako wartościowego opracowania naukowego. Bardzo pozytywnie oceniam również sposób prezentacji graficznych czyli: fotografii, rysunków i tabel. Z pełnym przekonaniem mogę napisać, iż pracę pod względem edytorskim można uznać za wzorową.

Ocena merytoryczna rozprawy

W badaniach, które przeprowadzono na potrzeby recenzowanej rozprawy doktorskiej wykorzystano łącznie 49 próbek pochodzących z 18 stanowisk - odwiertów i wkopów. Materiał badawczy stanowiły: skały podłoża, osady ochrowe i wody gruntowe oraz wody pochodzące z przepływających przez teren badawczy cieków wodnych.

Prace terenowe wykonane na obszarze nagromadzenia osadów ochrowych w rejonie Zabratówki objęły rozpoznanie budowy geologicznej z uwzględnieniem zasięgu nagromadzenia badanych osadów. Obok klasycznych prac geologiczno- prospekcyjnych wykonane zostały również badania geofizyczne metodą georadarową, co pozwoliło skorelować wyniki tych prac z rezultatami badań litologicznych utworów ochrowych.

W badaniach chemicznych do określenia koncentracji pierwiastków głównych wykorzystano metodę fluorescencji rentgenowskiej (XRF), natomiast do oznaczenia zawartości pierwiastków śladowych zastosowano metodę ICP-MS. Chemiczne formy żelaza występującego w utworach ochrowych określono wykorzystując selektywne ekstrakcje chemiczne. Wartości stężenia izotopów promieniotwórczych oznaczono za pomocą spektrometrii promieniowania gamma.

Badania mineralogiczne przeprowadzono w oparciu o mikroskopię w świetle przechodzącym i odbitym, skaningową mikroskopię elektronową SEM, oraz dyfraktometrię rentgenowską (XRD), badania termiczne i spektroskopię mössbauerowską.

Analizy mikrobiologiczne, celem których było określenie liczebności oraz rodzajów bakterii wykonano metodą Kocha z wykorzystaniem roztworu soli fizjologicznej, a także z zastosowaniem selektywnych podłoży.

Badania właściwości sorpcyjnych obejmowały wyznaczenie porowatości całkowitej, powierzchni właściwej i porowatości w zakresie mezoporów przy użyciu systemu sorpcyjnego ASAP 2010.

Eksperyment sorpcji/desorpcji kationów i anionów wykonano w warunkach statycznych.

Tak szerokie spektrum wykorzystanych metod badawczych świadczy o bardzo dobrej znajomości technik analitycznych stosowanych przez Doktoranta.

Dane uzyskane w wyniku prac terenowych i georadarowych umożliwiły ustalenie granic zalegania pokrywy ochrowej oraz oszacowanie miąższości i form występowania poszczególnych odmian litologicznych tych osadów. Na podstawie przeprowadzonych prac Doktorant stwierdził iż, osady ochrowe przyjmują formy cienkich przeławień o miąższości od kilkunastu do kilkudziesięciu centymetrów lub soczewkowych nagromadzeń, spotykanych na różnych głębokościach. Wartością dodaną prowadzonych prac jest sformułowanie wniosków na temat możliwości i ograniczeń zastosowania techniki GPR do lokalizacji nagromadzeń ochr karpackich występujących w utworach fliszowych.

Analiza granulometryczna osadów ochrowych pozwoliła na ich klasyfikację względem normy PN-B-02481:1998 jako pyły piaszczyste. W badaniach składu chemicznego Doktorant wykazał, że całkowita zawartość żelaza w badanych osadach ochrowych zmienia się od 48,04% wag. w konkretnych ochrowych

przez 19,89-35,26 wag. w ochrach, po 5,13% wag. w glinach ochrowych. Dla dwóch pozostałych ważnych składników chemicznych badanych osadów (SiO_2 i Al_2O_3) Doktorant wykazał korelację asymetryczną w stosunku do ilości połączeń żelaza. Im wyższy stopień zażelazienia tym mniejsza zawartość tych tlenków. Analiza zawartości pierwiastków śladowych wykazała iż największe bezwzględne ilości odnotowane zostały dla niklu, cynku, baru, arsenu, kobaltu oraz strontu. Pozostałe pierwiastki śladowe występują w zbliżonych ilościach.

Badania składników autigenicznych osadów ochrowych wykazały, iż dominującym ich składnikiem mineralnym jest goethyt o słabo uporządkowanej strukturze oraz jarosyt. Potwierdzają to przeprowadzane przez Doktoranta wnikliwe analizy dyfraktometryczne, derywatograficzne i widma mössbauerowskie.

Badania skał ilastych zalegających w serii osadów ochrowych w Zabratówce wykazały iż ich głównym składnikiem są minerały o strukturze mieszanopakietowej typu smektyt-illit, którym towarzyszą niewielkie ilości illitu.

Przeprowadzone badania i uzyskane przez Doktoranta wyniki dotyczące chemizmu oraz parametrów fizykochemicznych wód z Zabratówki wykazały szczególną rolę kationów żelaza, którego koncentracja zawiera się w przedziale od 3,09 do 4,00 mg/dm^3 jak również znaczącą rolę mikroorganizmów biorących udział w jego przemianach. Wyniki badań mikrobiologicznych i fizykochemicznych wód w rejonie Zabratówki wykazały możliwość wytrącania się z nich połączeń żelaza o charakterze precypitatów, w których dominuje ferrihydryt.

Przeprowadzone przez Doktoranta eksperymenty sorpcji jonów Pb^{2+} , Cu^{2+} i anionów PO_4^{3-} i CrO_4^{2-} przez osady ochrowe w porównaniu do innych sorbentów mineralnych wykazały iż, posiadają one lepsze właściwości sorpcyjne niż zeolity, minerały ilaste czy popioły lotne. Badane osady ochrowe mogą również stanowić naturalny pigment wykorzystywany w produkcji farb.

Uwagi dyskusyjne

Po lekturze pracy nasuwa mi się kilka uwag i komentarzy, o których rozwinięcie chciałby prosić Doktoranta na publicznej obronie:

1. Czy na podstawie otrzymanych wyników prac geologicznych i geofizycznych Autor próbował oszacować zasoby złożowe badanych osadów. Jeśli tak to - jak te zasoby mają się do innych wystąpień w Karpatach tego typu kopalin,
2. Czy dokonał Pan ilościowej analizy poszczególnych składników mineralnych występujących o badanych osadach, np. wykorzystując metodę Rietvelda?
3. Czy autor rozważał jeszcze inne kierunki zastosowania badanych osadów ochrowych np. sorpcja gazów.

Ocena końcowa rozprawy

Lektura rozprawy robi bardzo dobre wrażenie, a wymienione drobne niedociągnięcia i błędy są mało znaczące. Na uwagę zasługuje dobrze przemyślany plan badań, dobór szeregu wzajemnie uzupełniających się metod badawczych. Zakładane cele pracy zostały w pełni osiągnięte. Praca nie budzi żadnych zastrzeżeń pod względem formalnym i merytorycznym. Wnosi wiele elementów nowości naukowych zarówno w odniesieniu do części badawczej jak i interpretacyjnej. Wykorzystane w pracy metody badawcze, analiza wyników oraz ich dyskusja wskazuje na ogromną dojrzałość naukową Doktoranta.

Stwierdzam zatem, że rozprawa doktorska mgr inż. Dariusza Sali pt.: **„Skład mineralny i chemiczny, warunki powstawania oraz możliwości wykorzystania osadów ochrowych (na przykładzie występowania w Zabratówce koło Dynowa)”** spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003, nr 65, poz. 595, z późn. zm.). Stosownie do powyższego, wnioskuję o dopuszczenie Pana mgr inż. Dariusza Sali do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lublin 10.10.2016

