

Warszawa, 29.01.2016 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. Katarzyny Raczyńskiej** **p.t. „Opracowanie metody oznaczania renu w materiałach geologicznych”**

Recenzja została wykonana zgodnie z decyzją Rady Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej z dnia 25 października 2015 r., o czym zostałem powiadomiony pismem z dnia 27.10.2015 r., przez Dziekana Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, prof. dr hab. A. Piestrzyńskiego.

Mgr inż. K. Raczyńska 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 opracowania metod (walidacji) oznaczania renu na spektrometrze mas sprzężonym z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) oraz składu litologiczno-mineralogicznego z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM-MLA 650FEG) w próbkach geologicznych pochodzących z obszaru żyłowego KGHM Polska Miedź na monoklinie przedsudeckiej.

Omawiana rozprawa liczy 170 stron obejmujących 7 rozdziałów i 22 podrozdziały. Spis literatury zawiera 42 pozycje. W pracy zamieszczonych jest 31 tabel, 67 rycin oraz 26 załączników graficznych. Tytuł doktoratu „*Opracowanie metody oznaczania renu w materiałach geologicznych*” jest mało precyzyjny. Brak jest w pracy definicji materiału geologicznego oraz wskazania obszaru, którego dotyczy rozprawa. Wydaje się, że bardziej adekwatnym byłby tytuł „*Opracowanie metody oznaczania renu w próbkach geologicznych z obszaru z żyłowego KGHM Polska Miedź na monoklinie przedsudeckiej.*”

W rozdziale pierwszym doktorantka oprócz krótkiego wprowadzenia przedstawia nam główne cele pracy. Wskazuje na potrzebę rozwiązania zagadnienia dla strategii odzysku renu ze złóż miedzi przez KGHM. Jednak podkreśla, że „*literatura na temat występowania oraz zawartości renu w poszczególnych typach litologicznych LGOM i minerałach jest jednak wciąż bardzo uboga*”. Ren jest odzyskiwany w KGHM już od ponad 30 lat i zawartości renu w różnych typach rudy zostały rozpoznane, jakkolwiek nie zidentyfikowano zbyt dokładnie form jego głównych nośników.

W rozdziale drugim K. Raczyńska przedstawiła opis geochemii renu, jego zastosowania w przemyśle, główne typy złóż oraz ich lokalizację. Jest tutaj kilka błędów merytorycznych i stylistycznych, a także nieścisłości i brak staranności w przedstawieniu danych liczbowych, cytowania, czy czytelności mapki przedstawiającej lokalizację złóż (rys. 1). Poniżej kilka przykładów, str. 7:

– zamiast określenia „*Ten stosunkowo młody pierwiastek*” powinno być: Ten stosunkowo niedawno odkryty pierwiastek

- jest „*Kaczatki*” powinno być Kamczatce.

Str. 8:

- nieprawidłowa pisownia minerałów: zamiast *pyrotin* powinno być *pirotyn*

- nie „*makinawit*” tylko *mackinawit*

- nieaktualna i nieprecyzyjna informacja o produkcji renu na świecie dodatkowo bez podania źródła. „*Największym producentem tego pierwiastka jest Chile, na drugim miejscu klasują się (chyba plasują) Stany Zjednoczone, a następnie Kazachstan, Rosja, Uzbekistan, Meksyk i Peru.*” Pominęto zupełnie produkcję w Polsce, która od 2006 r. notowana jest w światowych statystykach odnośnie produkcji renu.

Kolejne zastrzeżenie wzbudza zdanie: „*Odyskiwany był on głównie jako produkt uboczny ze złóż porfirowych, rud miedziowo-molibdenowych wydobywanych głównie w Kanadzie, Chile, Meksyku, Peru, Polsce i Stanach Zjednoczonych.*” W Polsce jak na razie jedyne udokumentowane złożo rud porfirowych Mo-Cu-W w Myszkowie nie jest przedmiotem eksploatacji.

- Błędne tłumaczenie typu złóż osadowych nie „*stratiformnych*” (ang. sediment-hosted stratiform copper deposits - SSC, Kupferschiefer-type) powinno być złóż stratoidalnych. Właśnie tego typu złoża stratoidalne, związane z cechsztyńską formacją łupków miedzionośnych występują w Polsce, o czym zapomina wspomnieć doktorantka w tym fragmencie pracy.

Str. 9:

- Rys. 1. Jest słabo czytelny, szczególnie indeksy liczbowe złóż oraz ich opisy w legendzie. Poza tym Legenda jest w języku angielskim. Brak jest lokalizacji złóż porfirowych Thassos i Chalkidiki.

Str. 10:

- w tabeli 1 pisownia przecinków jest nieprawidłowa, albo jednostki powinny być w tys. kg. Wprowadza to czytelnika w błąd, szczególnie przy wartościach liczbowych > 1 tys. t.

- w 3 kolejnych zdaniach powtarzany jest trzykrotnie w różnych formach czasownik oznaczać. Podobnie jak na stronie 12, gdzie w kolejnych zdaniach powtarzany jest czasownik tworzyć. Z kolei na stronach 12-13 powtarzane są wielokrotnie te same informacje odnośnie wykorzystania renu do produkcji turbin silników samolotów czy katalizatorów.

W rozdziale o geochemii renu nie wspomniano w ogóle o izotopach renu i wykorzystaniu tej właściwości pierwiastka w badaniach geochronologicznych. Metodyka Re-Os jest szczególnie efektywna w określeniu wieku izotopowego mineralizacji molibdenitowych (np. Stein i in. 2001, DOI: 10.1046/j.1365-3121.2001.00395.x).

Rozdział ten zawiera braki i powtórzenia. Widoczna jest słaba znajomość zagadnień z zakresu złóż rud metali zawierających ren jako kopalinę współwystępującą. Dodatkowo, w zakresie dystrybucji renu w poszczególnych typach rud w LGOM cytowana była starsza praca (Kijewski, Jarosz, 1987) zamiast najnowszych danych zaprezentowanych w artykule Kijewskiego i Wirtha z 2011r. Zupełnie pominięte zostały również prace o dystrybucji i korelacji renu i innych pierwiastków w obrębie formacji miedzionośnej z niecki północnosudeckiej prezentowane przez J. Kanasiewicza w artykułach z 1966 i 1967 r.

W kolejnym podrozdziale (2.2) przedstawiona została charakterystyka złoża LGOM. Tekst jest tu lepiej zredagowany i zawiera mniej błędów (niż. 2.1), aczkolwiek zdarzają się literówki (typu - ą, ę; str. 17 wersy: 4 i 29), powtórnie słaba czytelność legendy (ryc. 2) oraz uboga i zbyt selektywna cytowalność. Widoczne jest słabe zrozumienie różnic pomiędzy typem rudy, okruszcowaniem i minerałami płonnymi towarzyszącymi różnym typom rud (str. 17, wersy: 7-9). Do okruszcowania w rudzie łupkowej zaliczone zostały minerały płonne

(minerały ilaste, dolomit), kwarcyt (to nie minerał tylko skała, powinno być kwarc) oraz substancja organiczna.

Charakterystyka jest niepełna, brak jest opisu facji utlenionej w złożach LGOM, w której obecna jest lokalnie bogata mineralizacja Au-Pt-Pd.

Podrozdział 2.3 dotyczy charakterystyki głównych minerałów w złożu LGOM. Na 5 stronach opisanych zostało kilka głównych grup minerałów siarczkowych miedzi, cynku, ołowiu, srebra, molibdenu oraz minerałów szlachetnych z podziałem na grupy wg Piestrzyńskiego z 2007 r. Tytuły podrozdziałów zamiast „*Minerały systemu Cu-S złoża*” powinny brzmieć „*Minerały systemu Cu-S w złożu*”. W tym przypadku poprawnie gramatycznie jest pytanie *gdzie?* a nie *czego?* Opisy minerałów kruszcowych są wykonane prawidłowo. Charakterystyka jest zwięzła i logiczna w wydzieleniu różnych typów i form ich występowania w poszczególnych rudach. Liczba cytowań innych prac dotyczących opisów minerałów rudnych z obszaru LGOM jest jednak zbyt zawężona. Szkoda, że autorka nie zacytowała również i innych publikacji M. Banasia, H. Kuchy, A. Piestrzyńskiego czy J. Pieczonki, wybitnych badaczy złóż rud o sławie międzynarodowej w zakresie badań kruszcowych.

Opis wystąpień metali szlachetnych w obszarze LGOM jest zbyt skrótowy. Przy opisie mineralizacji Au-Pt-Pd (str. 24) nie zostało podane główne źródło danych odnośnie zasobów perspektywicznych Au-Pt-Pd w rejonie Polkowice-Sieroszowice. Jest to o tyle istotne, że znane są korelacje platynowców z występowaniem renu w złożach polimetalicznych. Nieprawidłowa jest pisownia facji utlenionej zamiast Route Faule powinno być zgodnie z oryginalną pisownią niemiecką - Rote Fäule. Pojawiają się literówki (str. 22, wersy: 7, 25, 27), lub brak spójników. Na przykład w zdaniu (str. 22 wers 15). W konsekwencji powoduje to nieścisłości w sformułowaniu „*Występuje (stromeyerit) najczęściej w zrostach z Ag-rodzimy i siarczkami miedzi, głównie digenitem, ..., galeną i sfalerytem.*” Brak spójnika powoduje błędne zaliczenie tych dwóch ostatnich minerałów do siarczków Cu. W opisie minerałów zamiast kilkakrotnie powtarzanego określenia wielkość powinno być długość lub średnica ziaren. Molibdenit występuje w Polsce w wielu miejscach również i w Sudetach, ale nie w Strzelnie tylko w Strzelinie (np. Lis, Sylwestrzak, 1986).

W rozdziale 3, który dotyczy części badawczej doktorantka przedstawiła zakres opróbowania, dobór materiału badawczego oraz metodykę przygotowania próbek do analiz chemicznych i mineralogicznych. Próbki do badań pobrane zostały z oddziałów górniczych kopalni Polkowice-Sieroszowice oraz Rudnej. Zebrano w sumie 36 reprezentatywnych dla LGOM próbek okruszczonych skał, w których za pomocą różnych metod chemicznych w Centrum Badań Jakości sp. z o.o. w Lubinie oznaczono 12 pierwiastków. Procedura przygotowania próbek litych dla prac chemicznych i mineralogicznych wskazuje na umiejętność w zakresie stosowania sprawdzonych procedur analitycznych. Doktorantka zamieściła b. szczegółowe opisy roztwarzania i oznaczania pierwiastków za pomocą różnych metod chemicznych (miareczkowanie, płomieniowa spektrometria atomowa oraz spektrofotometria), zgodne z obowiązującymi procedurami laboratoryjnymi stosowanymi w Dziale CK-4/T. Podobnie szczegółowe opisy dotyczą przygotowania zglądów do analiz na skaningowym mikroskopie elektronowym (MLA 650 FEG). Autorka w sposób wyczerpujący zapoznaje nas z tajnikami budowy mikroskopu oraz możliwościami analitycznymi w zakresie identyfikacji jakościowej i ilościowej minerałów. Opis wskazuje na świetną znajomość mikroskopu skaningowego MLA 650FEG i możliwość wykorzystania różnych jego trybów pomiarowych dla osiągnięcia postawionego zadania badawczego. Umiejętność ta będzie miała znakomitą przydatność przy weryfikacji procesu technologicznego w LGOM. Doktorantka opanowała tę umiejętność w wysokim stopniu. Prezentuje w sposób jasny i wyczerpujący przykładowe fragmenty próbek podczas badań za pomocą mikroskopu MLA w różnych trybach pomiarowych.

W rozdziale tym są również pojedyncze literówki (np. str. 38 wers 1), powtarzanie tekstów (str. 35, wersy:14-15 i 25). Brak jest również konsekwencji w opisie i tłumaczeniu angielskich terminów analitycznych. Niektóre autorka podaje, a innych już nie tłumaczy, np. step size – krok pomiarowy (str. 38), trigger - ?.

W rozdziale 4 omówione zostały wyniki analiz chemicznych renu w próbkach rud i koncentratów z obszaru eksploatacji KGHM w Polsce. Doktorantka opracowała walidację metody oznaczeń Re za pomocą ICP-MS. Szczegółowo i starannie opisała wszystkie parametry walidacji. Zbadła zakres stosowania metody, granice wykrywalności i oznaczalności renu, liniowość, precyzję metody, obciążenie metody oraz odporność metod na czynniki zewnętrzne, a także jej selektywność i specyficzność. Umiejętnie wykorzystwała oprogramowanie e-stat w zakresie regresji liniowej, obciążenia jak również oszacowania niepewności analizy jako niepewności cząstkowych. Z pełnym zrozumieniem wykazała sprawność metody jak również jej ograniczenia. Na diagramie przyczyn i skutków wg Ishikawy zaprezentowała autorskie opracowanie identyfikacji źródeł niepewności metody walidacji dla oznaczeń renu za pomocą ICP-MS. Główny cel walidacji czyli sprawdzenie metody w warunkach laboratoryjnych CBJ w Polkowicach został osiągnięty. W rozdziale tym zwraca uwagę dobra cytowalność różnych prac. Opis poszczególnych parametrów walidacji jest jasny i precyzyjny. Określenie średniej zawartości renu w poszczególnych typach próbek przeprowadzono z należytą starannością. Wykonano oznaczenia zawartości Re metodą dodatku wzorca dla poszczególnych poziomów referencyjnych. Wykazano pod względem statystycznym brak błędu systematycznego w pomiarach (błąd proporcjonalny oraz błąd stały okazały się nieistotne). Wyliczone zostały wartości niepewności standardowych dla powyższych parametrów. W tekście obecne są pojedyncze literówki (str. 47, wersy 6 i 7, str. 49 wers 2), brak precyzji w sformułowaniach np.: średni odczyt powinno być średni arytmetyczny odczyt (str. 47, 48); zamiast standardowe odchylenie powinno być odchylenie standardowe (str. 47), czy sformułowanie w krótkim okresie czasu zamiast w krótkim czasie (str. 51 i 52) czy tygodni czasu (str. 77).

W podrozdziale 4.1.3 przedstawione zostały analizy chemiczne oznaczeń renu w molibdenitach z różnych typów genetycznych złóż występujących w Europie (Polska, Słowacja, Rumunia, Czechy, Bułgaria, Ukraina i Rosja) oraz w Mongolii. Doktorantka wykorzystwała molibdenity zebrane wcześniej przez pracowników AGH. Brak jest jednak jakiegokolwiek charakterystyki mineralogicznej zbadanych próbek. Opis próbek (tabela 13) ogranicza się do wskazania głównych pierwiastków rudnych w poszczególnych złożach. Niewątpliwym osiągnięciem pracy jest stwierdzenie różnic w koncentracji Re w molibdenitach pochodzących z różnych typów genetycznych złóż. Jednak brak jest powołań na literaturę i przedstawienia dyskusji dystrybucji renu i w innych typach genetycznych złóż, a szczególnie w złożach stratoidalnych miedzi.

W kolejnych podrozdziałach (4.1.4 i 4.1.5) zostały przedstawione wyniki oznaczeń chemicznych w 3 głównych typach rud miedzi (piaskowcowej, węglanowej i łupkowej z dodatkowym podziałem na łupki dolomityczne i łupki smoliste). We wszystkich typach rud oprócz miedzi oznaczone zostały pierwiastki towarzyszące Mo, Re, Co, Fe, Zn, Mn, Ag, Pb, Ni i V. Bardzo schematycznie scharakteryzowano dystrybucję w/w pierwiastków w poszczególnych typach rud. Opis ograniczono do podania zakresów ich wystąpień bez podania źródeł głównych nośników metali. Pisownia zakresów jest czasem niekonsekwentna i najpierw podawana jest wartość większa zamiast mniejszej (np. str. 63 wers 3). Należy podkreślić, że oznaczenia renu w próbkach rudy łupkowej są niewątpliwym autorskim osiągnięciem doktorantki. Jednak brakuje tu dyskusji wyników oraz odniesienia do danych literaturowych. Nie wyjaśniono np. dlaczego niektóre pojedyncze próbki zawierają b. wysokie zawartości srebra (>425 ppm) czy kobaltu (>2,0%).

W podrozdziale 4.1.5 doktorantka zastosowała jedno z podstawowych miar jakości dopasowania modelu w postaci wyliczenia współczynnika determinacji - R^2 . Jednak przedstawiła nieprecyzyjną interpretację wyników. Dopasowanie modelu jest tym lepsze, im wartość R^2 jest bliższa jedności (zakres 0-1). Przyjmuje się, że dopasowanie jest zadowalające gdy R^2 jest 0,6-0,8, a dopasowanie dobre gdy R^2 wynosi od 0,8 do 0,9. Dopasowanie dobre mamy w przypadku Re z Mo ($R^2=0,8493$). Z kolei w innych przypadkach, np. pomiędzy Re i Ag ($R^2= 0,604$) możemy mówić jedynie o zadowalającym dopasowaniu, podobnie jak w przypadku Re i Ni ($R^2=0,5483$) oraz Re i Fe ($R^2=0,4739$). W pozostałych przypadkach gdy $R^2 < 0,5$ to jest to dopasowanie niezadowalające. Nie można dopasowania interpretować jako korelacji (patrz również str. 109, 125 i 126). Dla współczynnika korelacji, który jest liczbą określającą w jakim stopniu zmienne są współzależne, stosowane są różne wzory (inne niż dla współczynnika determinacji zastosowanego w pracy na 68 str.). Wyniki dla współczynnika korelacji przybierają wartości od -1 (zupełna korelacja ujemna), przez 0 (brak korelacji) do $+1$ (zupełna korelacja dodatnia). Nie przedstawiono dopasowania pomiędzy pozostałymi pierwiastkami, co niewątpliwie wzbogaciłoby pracę. Szkoda, że w pracy nie oznaczona była siarka, która mogłaby dodatkowo wskazać na jeszcze bardziej chalkofilny charakter dystrybucji renu w złożu. Populacja próbek jest pod kątem statystycznym mała ($n=14$) i słabo reprezentatywna dla całego złoża.

W podrozdziale 4.2 przedstawione zostały wyniki analiz mineralogicznych, a w tym przede wszystkim walidacja metody dla statystycznej oceny wyników oznaczania składu litologiczno-mineralnego rud Cu i produktów jej przerobu na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM MLA 650 FEG). Walidacja obejmuje zakres od przygotowania zglądu z próbki sypkiej, poprzez analizy na SEM MLA do obróbki statystycznej wyników w celu zdefiniowania precyzji metody (Etap I: powtarzalność i odtwarzalność) oraz oszacowanie niepewności metody jako składowej niepewności cząstkowych (Etap II). Istotnym zagadnieniem był brak wzorców co spowodowało brak możliwości obliczenia błędu systematycznego metody. Doktorantka definiuje czynniki wpływające na wyniki badań. Prawdłowo zalicza do nich takie elementy jak: reprezentatywność próbek, sposób ich przygotowania, odpowiednie napylenie powierzchni zabezpieczające przed jej utlenianiem, prawidłową kalibrację mikroskopu i dobór odpowiedniego powiększenia.

Przy omawianiu Etapu I w zakresie przygotowania próbek autorka podaje, że próbki koncentratu pochodziły z nadawy i odpadu z kopalni z rejonu Rudnej (str. 77), co nie pokrywa się z informacją ze str. 75, na której podano, że do eksperymentu walidacyjnego wykorzystano próbki z rejonu Lubina. Ponadto, w tekście należy poprawić nieprawidłową odmianę miejscowości Rudna, która jest rodzaju żeńskiego na co wskazuje końcowe a. Zamiast np. odpadu z rejonu Rudna powinno być odpadu z rejonu Rudnej (str. 77; 107).

Błędem jest kilkukrotne zaliczenie do minerałów łupka (str. 77, wers 11, 20, 22) czy brak precyzji odnośnie rozumienia dolomitu jako minerału czy skały (str. 77, 78, 80, 81) ? Brak jest objaśnień skrótów w tabelkach od nr 22 do nr 24.

Trudno jest też zgodzić się bezkrytycznie z założeniem przy pomiarach na mikroskopie w trybie GXMAP, że: „*zmiennosc złoża powinna być na tyle mala, ze różnica procentowego udziału poszczególnych minerałów powinna być stabilna.*” Ponadto, dlaczego do obliczeń z listy standardowej minerałów nie wybrano bornitu, który jest b. ważnym minerałem miedzi w złożu, a dodatkowo nośnikiem srebra. Także w tym podrozdziale zdarzają się literówki oraz niepoprawne terminy (np. zamiast wykalibrować powinno być skalibrować).

Z pomocą oprogramowania e-stat obliczono i zbadano jednorodność wariancji i ich średnich, błąd losowy w pomiarach, niepewność standardową, a także średnią i odchylenie standardowe powtarzalności, względne odchylenie standardowe powtarzalności oraz granicę powtarzalności. Odpowiednimi testami sprawdzono występowanie błędów grubych dla

każdej serii pomiarowej (test Grubbsa) oraz istotności różnic między skrajnymi wartościami względnego odchylenia standardowego - RSD (test F-Snedecora). Wyniki obliczeń oraz testów w sposób staranny i czytelny przedstawiono w odpowiednich załącznikach. Stanowią one cenne uzupełnienie w zakresie prezentacji wyników badań. Uzyskane rezultaty w zakresie powtarzalności i odtwarzalności analiz offline wykonanych przez 3 różnych analityków są zadowalające. Podobnie jak złożona niepewność standardowa oznaczania składu mineralogicznego i litologicznego w rudach Cu i produktach jej przerobu.

Ważnym osiągnięciem rozprawy doktorskiej jest opracowanie (rozdz. 4.2.2) dla badań na SEM-MLA Listy standardowej minerałów i skał pochodzących z obszarów złóżowych Lubina, Rudnej i Polkowic. Próbkki analizowane były w trybie XBSE_STD, który przeznaczony jest właśnie do tworzenia standardów. Opracowana lista wydaje się być adekwatną do standardowego monitorowania procesu technologicznego. Lista liczy 62 pozycje. Nie zawiera jednak rzadkich minerałów czy faz mineralnych z grupy platynowców, które są obecne w złożu (np. Kucha, 1982; Piestrzyński, Sawłowicz, 1999). Pisownia goethytu powinna być prawidłowa i zgodna (porównaj tabele nr 26 i 27), dwukrotnie wymieniony jest chromit (tab. 26, w grupie: Inne tlenki oraz w: Minerale Cr).

W podrozdziale 4.2.3 przedstawiona została charakterystyka mineralogiczna poszczególnych typów litologicznych rud miedzi na podstawie analiz za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego MLA 650FEG. Na podstawie opracowanej listy standardowej minerałów przeprowadzona została charakterystyka statystyczna składu pod kątem zawartości molibdenu i renu. Przed wykonaniem analizy wykonane zostały zdjęcia w mikroskopie polaryzacyjnym. Zdjęcia te są dobrej jakości mają odpowiednią barwę typową dla poszczególnych minerałów w świetle odbitym. Jednak na zdjęciach tych podziałki liniowe są wykonane mało starannie, a w niektórych przypadkach wydaje się, że nieprawidłowo. Wymaga to wyjaśnienia i ewentualnej korekty. Opis nad podziałkami liniowymi standardowo umieszczany jest w środkowej części podziałki.

Zdjęcia wykonane na mikroskopie SEM MLA w programie Image Processing są bardzo barwne, ale odróżnienie poszczególnych odcieni jest b. trudne dla niespecjalisty. Dla właściwej interpretacji obrazu konieczna jest większa różnorodność barw przypisanych poszczególnym minerałom. Lista standardowa minerałów i skał oraz przypisane im kolory są w kilku przypadkach zbliżone w obrębie niektórych grup. Trudno jest odróżnić np. ortoklaz od biotyту czy hornblendy. Legenda kolorów dla minerałów i skał wymaga większego zróżnicowania. Przetłumaczenia na język polski wymaga lista minerałów. W legendzie srebro rodzime jest wydzielone dwukrotnie w postaci dwóch różnych kolorów i opisów (Srebro rodzime i Native_Silver). Wymaga to korekty.

Przedstawiona charakterystyka statystyczna częstości wystąpień poszczególnych minerałów w różnych typach rud jest imponująca. Doktorantka przedstawiła poprawne opisy w pełni charakteryzujące rudy miedziowe w LGOM. Dodatkowo w tabelkach (nr 27-29) przedstawiła udziały procentowe i wagowe poszczególnych minerałów i fragmentów skał w zbadanych próbkach. W powyższych tabelkach konieczne są wyjaśnienia skrótów dotyczących zrostów: ChpPy+CoAs czy CrFeNi. Na fot. 33 (str. 97) kolorem różowym wyróżniono chalkopiryt i kwarc co jest niezgodne z opisem na fotografii.

Uwaga redakcyjna, w tekście najpierw powinien być opis i powołanie na jakąś tabelę czy rycinę, a nie odwrotnie (np. powołanie tabeli nr 28).

Należy docenić wysokiej jakości fotografie SEM MLA (nr 24; 37-39; 43-44) i umiejętność wykadrowania odpowiedniej części preparatu dla udokumentowania najważniejszych cech zbadanej rudy.

W kolejnych podrozdziałach 4.2.4 i 4.2.5 mgr inż. K. Raczyńska, przedstawiła nowatorskie w Polsce wyniki własnych prac z wykorzystaniem oprogramowania MLA w

trybie GXMAP dla wyboru minerałów molibdenu oraz określenia w nich koncentracji renu w różnych typach rud. Umiejętnie zostały wyselekcjonowane próby dla przeprowadzenia analiz. W pełni potwierdziła to identyfikacja we wszystkich typach rud minerałów molibdenitu oraz castaingitu. Szczególnie interesujące są dane odnośnie obecności molibdenitu w rudzie piaskowcowej czy dolomitycznej. B. dobrej jakości i cenne są fotografie molibdenitu współwystępującego w mikro-zrostach z chalkopirytem i uraninitem czy listewki molibdenitu w rudzie łupkowej oraz jego skupiska w łupku smolistym. Castaingit o rozmiarach od ok. 2 do 16 μm średnicy stwierdzono w ortoklazie i kalcytcie występującym w spoiwie kwarcowym w rudzie piaskowcowej. Castaingit występuje również w zrostach z pirytem framboidalnym i galeną. Na stronie 109 (wers 8) błędna jest pisownia castaingitu. Domieszkę renu udało się zidentyfikować jak na razie tylko w jednym ziarnie w obrębie rudy dolomitycznej. Słuszną wydaje się interpretacja uzyskanych wyników analizy MLA, że zidentyfikowano submikroskopowy (nie submikroskopiczny) zrost różnych faz mineralnych, które zawierają domieszkę renu. Konieczne są dalsze badania w tym zakresie dla wyjaśnienia obecności renu w rudach miedziowych LGOM. Tabelki przedstawiające składy chemiczne ziaren różnych minerałów (rys. 46; 55; 57; 65), które uzyskano na mikroskopie MLA 650FEG przy wykorzystaniu oprogramowania Esprit wymagają staranniejszego opracowania w rozprawie doktorskiej. Nie mogą być zamieszczone na zasadzie kopiuj – wklej.

Rozdział 5 dotyczy wniosków końcowych, a rozdział 6, jest podsumowaniem oraz dyskusją. Bardziej zasadnym wydaje się zamiana kolejności tych rozdziałów. Rozdziały te są poprawnie zredagowane chociaż ponownie jak i w innych miejscach pracy zawierają pojedyncze literówki (str. 127 wers 14 – nie „*castainitu*” tylko castaingitu; str. 128 wers 1; str. 127 wers 5 – poprawnie: z rejonu Rudnej).

W podsumowaniu opisano uzyskane rezultaty oraz przedstawiono dyskusję uzyskanych wyników wraz z odniesieniami do literatury przedmiotu. Jednak nie wszystkie cytowania są w spisie literatury np. Kijewski (2011; str. 127 wers 33). Omówiono wyniki walidacji oznaczania składu litologiczno-mineralnego metodą MLA oraz identyfikacji renu w różnych typach rud jak również walidacji oznaczenia renu metodą ICP-MS. Zidentyfikowano i wprowadzono na listę standardową nowy minerał – castaingit. Jednym z osiągnięć pracy jest identyfikacja obecności i form wystąpienia minerałów Mo - molibdenitu i castaingitu w rudach. Doktorantka wskazuje na ograniczenia metodyki w zakresie przygotowania próbek (kruszenie $<200 \mu\text{m}$) oraz polerowanie zgładów (wykruszenia). Konieczne są dalsze prace w wyjaśnieniu tego ważnego zagadnienia w związku z procesem odzysku renu. Należy podkreślić, że uzyskane wyniki wymagają dalszych b. szczegółowych prac gdyż nie wyjaśnione zostały nośniki Re w rudach. Konieczne są dalsze prace jak wnioskuje doktorantka w zakresie dokładnej analizy dystrybucji molibdenitu i związanego z nim występowania renu w obrębie siarczków Cu oraz prawdopodobnie w substancji organicznej. Omówienie wyników zawartości Re w molibdenitach z różnych typów rud w odniesieniu do innych przykładów z literatury jest poprawne i słuszenie umieszczone w dyskusji wyników. Korekty wymaga określenie „*związanych z grejzenami*” na poprawne - z grejzenami (str. 128; wers 17).

Jednak konsekwentnie jak i w jednym ze wcześniejszych rozdziałów pracy opisano niepoprawnie korelację pomiędzy renem, a innymi pierwiastkami w zbadanych próbkach pomimo iż wyliczone zostały nie współczynniki korelacji lecz współczynniki determinacji - R^2 czyli dopasowanie par pierwiastków (str. 125 i 126).

Założone cele pracy zostały osiągnięte. Przeprowadzone zostały metody walidacji dla określenia występowania renu i oznaczania jego koncentracji w rudach z LGOM. Ren jest najrzadszym pierwiastkiem w skorupie ziemskiej dlatego metodyka oznaczeń jest wyjątkowo trudna i ciągle niezadowolająca. Doktorantka wykonała kolejny krok, który umożliwił Jej aplikację nowej metodyki MLA dla identyfikacji molibdenitów głównych nośników Re w

złożach LGOM oraz określenie koncentracji Re w poszczególnych typach rud miedzionośnych. Wypracowane metody walidacji powinny umożliwić lepsze rozpoznanie dystrybucji renu w eksploatowanych złożach na monoklinie przedsudeckiej.

Systematyczne oznaczanie renu w próbkach geologicznych będzie kluczowe dla identyfikacji i obliczeniu zasobów w złożu. Doktorantka proponuje szereg kroków w celu wyjaśnienia dystrybucji Re w złożach LGOM. Do najważniejszych zalicza analizy minerałów siarczkowych na LA-ICP-MS pod kątem zawartości Re szczególnie w rudzie łupkowej z rejonu Lubina oraz badania stref wzbogaconych w PGE, flotację laboratoryjną i separację wybranych minerałów dla analiz mineralogicznych MLA.

Wnioski końcowe zostały ujęte w 8 punktach. W pierwszym punkcie dotyczącym walidacji metody oznaczania renu za pomocą ICP-MS określono zakres analityczny metody (0,6-45 g/Mg), ale nie podano niepewności standardowej metody dla drugiego poziomu analitycznego. W przypadku walidacji oznaczania składu litologiczno-mineralnego metodą MLA uzyskano zadowalającą złożoność niepewności standardowej – $U_c = 9\%$. Wskazano na zakres występowania renu w poszczególnych typach rud. Uzyskane oznaczenia koncentracji Re w próbkach molibdenitów pochodzących z różnych typów złóż są interesujące i wzbogacają wartość merytoryczną rozprawy poprzez odniesienie się do innych typów genetycznych złóż rud metali. Godnym odnotowania jest fakt, że w wyniku przeprowadzenia walidacji oznaczania minerałów innowacyjną metodą MLA do stosowanej Listy Standardowej LGOM mgr inż. K. Raczyńska dopisała nowo zmierzony minerał castaingit, a także dokładnie scharakteryzowała jego dystrybucję w rudach. Minerał ten nie wykazał jednak domieszki renu. Identyfikacja nośników renu za pomocą metody MLA jest jednak niewystarczająca. Koniecznym wydaje się uwzględnienie w dalszych badaniach technik nano.

W rozdziale 7 autorka przedstawiła spis literatury. Zawiera on 42 pozycje literatury światowej jak i polskiej. Niestety brak jest przynajmniej kilkunastu ważnych prac dotyczących charakterystyki minerałów kruszcowych oraz szlachetnych z obszaru LGOM. Brak również cytowania starszych prac dotyczących dystrybucji renu w formacji cechsztyńskiej w niecce północnosudeckiej, czy w innych złożach stratoidalnych miedzi. W obrębie rysunków należy wydzielić figury i fotografie jako bardziej adekwatne tytuły do zamieszczonych informacji graficznych. W przygotowaniu publikacji do druku należy uzupełnić pracę w zakresie cytowania literatury przedmiotu.

Podsumowanie

Przedstawiona do oceny rozprawa ma istotne zalety metodyczne. Praca stanowi oryginalne osiągnięcie Doktorantki. Układ pracy jest logiczny i przejrzysty. Poziom techniczny i dobór zamieszczonych fotografii jak i ilustracji jest odpowiedni. Język polski rozprawy jest poprawny aczkolwiek zawiera nieliczne fragmenty tekstu z błędami pisowni. Doktorantka opracowała metodykę (walidację) w zakresie oznaczania renu za pomocą spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) oraz analiz mineralogiczno-litologicznych z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM MLA 650FEG. Z przeprowadzonych badań wyciągnęła wnioski odnośnie dystrybucji renu i jego ścisłego współwystępowania z minerałami molibdenu w różnych typach rud obszaru LGOM. Wykazała również ograniczenia metody SEM MLA w zakresie identyfikacji nośników renu. Należy podkreślić ważny aplikacyjny charakter rozprawy doktorskiej i prawidłową interpretację uzyskanych wyników prac metodycznych.

Wniosek końcowy

Po przeprowadzeniu krytycznej oceny przedłożonej rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Raczyńskiej pt. „*Opracowanie metody oznaczania renu w materiałach geologicznych*” stwierdzam, że stanowi ona oryginalny wkład w zakresie metod (walidacji) oznaczania renu oraz geochemii i mineralogii kruszców. Dowodzi umiejętności Doktorantki w zakresie samodzielnego prowadzenia badań wraz z wypracowaniem autorskiej metodyki. 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. Katarzyny Raczyńskiej do dalszego postępowania przewidzianego regulaminem przewodu doktorskiego.

SWA
28/01/16