

Dr hab. inż. Krzysztof Galos, prof. nadzw. IGSMiE PAN
Instytut Gospodarki Surowcami
Mineralnymi i Energią PAN, Kraków
Email: krzysztof.galos@min-pan.krakow.pl

Kraków, 15.09.2016

RECENZJA

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

1. Podstawa formalna recenzji

Przedmiotową recenzję rozprawy doktorskiej mgr inż. Dariusza Sali pt. „**Skład mineralny i chemiczny, warunki powstawania oraz możliwości wykorzystania osadów ochrowych (na przykładzie wystąpienia w Zabratówce koło Dynowa)**” opracowałem jako recenzent wyznaczony przez Radę Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Zlecenie w tej sprawie wystosował do mnie Dziekan Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH – prof. dr hab. inż. Adam Piestrzyński w dniu 11 lipca 2016 r.

Przedmiotowa recenzja została wykonana zgodnie z wymogami obowiązującej Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki wraz z późniejszymi zmianami. Zgodnie z ustawą (art. 13) rozprawa doktorska „powinna stanowić oryginalne rozwiązanie problemu naukowego (...) oraz wykazywać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej”.

Zdaniem Recenzenta przedstawiona rozprawa pod względem merytorycznym mieści się w dziedzinie nauk o Ziemi w dyscyplinie geologia.

2. Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr inż. Dariusza Sali pt. „Skład mineralny i chemiczny, warunki powstawania oraz możliwości wykorzystania osadów ochrowych (na przykładzie wystąpienia w Zabratówce koło Dynowa)”. Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Tadeusz Ratajczak.

Praca składa się z ośmiu rozdziałów, w tym Wstępu, Celu badań oraz Podsumowania, jak również ze spisu literatury, spisu figur, spisu tabel i spisu fotografii. Praca liczy 142 strony. Zawiera 45 rysunków, 24 tabele i 13 fotografii. W spisie literatury znajdują się 204 pozycje literatury oraz 4 źródła internetowe.

Struktura pracy jest poprawna. Jej strona formalna jest właściwa. Praca jest napisana dobrym językiem pod względem stylistycznym. Pod względem redakcyjnym praca jest przygotowana wyjątkowo starannie. Można stwierdzić, że autor rozprawy wykazał się umiejętnością pisania prac o charakterze naukowym.

3. Charakterystyka tematu oraz celu rozprawy

Tematyka rozprawy doktorskiej mgr inż. mgr inż. Dariusza Sali pt. „Skład mineralny i chemiczny, warunki powstawania oraz możliwości wykorzystania osadów ochrowych (na przykładzie wystąpienia w Zabratówce koło Dynowa)” jest ważna zarówno z naukowego, jak i – potencjalnie - z praktycznego punktu widzenia. Jest to kolejna praca dotycząca charakterystyki mineralogicznej, chemicznej i technologicznej oraz możliwości wykorzystania ochr karpackich. Przedmiot badań jest jednak oryginalny – jest to nie badane wcześniej nagromadzenie osadów ochrowych w Zabratówce koło Dynowa.

Cel rozprawy – omówiony w rozdziale 3 – zdaniem Recenzenta nie został określony wystarczająco precyzyjnie. Autor pisze, że podstawowe cele badawcze wynikały z treści tytułu pracy, a więc należy uznać, że praca miała na celu analizę trzech aspektów dotyczących osadów ochrowych z Zabratówki koło Dynowa, tj. określenia ich składu mineralnego i chemicznego, warunków ich powstawania, wreszcie – właściwości fizykochemicznych połączonych z oceną możliwości praktycznego ich wykorzystania.

Aby to osiągnąć, Doktorant w pierwszej kolejności przedstawił obecny stan wiedzy na temat rodzajów i znaczenia ochr, ich mineralogii oraz występowania w Polsce. Następnie przedstawiono charakterystykę terenu badań i materiału do badań własnych, a także omówiono zastosowane metody badań. W dalszej, zasadniczej części pracy przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań oraz ich dyskusję. W końcowej części podjęto próbę określenia procesów powstawania pokrywy ochrowej w Zabratówce.

Należy jednak zauważyć, że w nawiązaniu do podanych wyżej celów pracy nie postawiono jednoznacznych tez pracy. Z drugiej strony należy zauważyć, że w pracy zaprezentowano interesujące wyniki badań osadów ochrowych w

Zabratówce oraz poddano je obszernej dyskusji pod kątem ich właściwości, potencjalnej przydatności jako sorbentów czy barwników, a także warunków i czynników, które spowodowały ich powstanie. Dzięki temu praca stanowi kolejny, ważny przyczynek do wiedzy na temat genezy i właściwości ochr karpackich.

Zaproponowany przez Doktoranta zestaw metod badań osadów ochrowych z Zabratówki był bardzo obszerny. Obejmował on - poza standardowymi w przypadku takich utworów badaniami terenowo-prospekcyjnymi oraz badaniami składu ziarnowego, chemicznego i mineralnego - także m.in. badania z użyciem georadaru celem okonturowania stref zalegania takich osadów, jak również badania cech fizykochemicznych wód i obecności mikroorganizmów oraz ich wpływu na powstawanie nagromadzeń ochry. Ważnym, nowym obszarem badań, jakim poddano osady ochrowe z Zabratówki, były badania pod kątem określenia ich przydatności jako sorbentów metali ciężkich, chromianów i fosforanów.

Na podstawie powyższego można stwierdzić, że postawione cele pracy były oryginalne (w szczególności te dotyczące genezy badanych utworów oraz możliwości ich praktycznego wykorzystania), a przedstawiony problem naukowy aktualny i sprecyzowany w sposób jasny i jednoznaczny.

4. Ogólne omówienie pracy

Jak już wcześniej wspomniano, rozprawa doktorska składa się z dziesięciu rozdziałów, w tym Wstępu, Celu badań oraz Podsumowania.

Pierwszym rozdziałem jest wstęp, gdzie Doktorant przedstawił trzy istotne aspekty dotyczące ochr, a więc: podstawowe definicje i rodzaje ochr wraz z ich znaczeniem w historii cywilizacji, źródła pigmentów żelazistych (głównie ochrowych) na terenie Polski, oraz aktualny stan wiedzy na temat mineralogii ochry.

W rozdziale drugim poddano charakterystyce rejon występowania badanych osadów ochrowych w Zabratówce, około 20 km na północ od Dynowa, w gminie Chmielnik w powiecie rzeszowskim. Omówiono cechy morfologiczne i hydrograficzne tego obszaru oraz – szczegółowo – budowę geologiczną tego obszaru.

W rozdziale trzecim omówiono cel badań. Cel ten – jak już wspomniano – nie został w tym miejscu wystarczająco precyzyjnie określony. Podano natomiast wszystkie istotne przesłanki wpływające na podjęcie badań osadów ochrowych w Zabratówce, wynikający z nich zakres badań tych utworów oraz zastosowany, szeroki zestaw metod badawczych.

Rozdział czwarty omawia sposób pobierania i rodzaj pobranego w trakcie prac terenowych materiału do badań, pochodzącego z odwiertów lub wkopów. Wyróżniono przy tym cztery podstawowe rodzaje występujących w nagromadzeniu z Zabratówki utworów ochrowych: ochry, ochry zaglinione, gliny ochrowe i konkretne ochrowe. Do badań pobrano także próbki tworzących się na wypływie wód gruntowych precypitów żelazistych, a także próbki wód z przepływających w tym obszarze potoków.

W rozdziale piątym szczegółowo omówiono zastosowane w pracy metody badań, w trzech obszarach: prac terenowych, analiz ziarnowych, chemicznych, mineralogicznych i mikrobiologicznych, oraz właściwości fizykochemicznych. Prace terenowe obejmowały kartowanie geologiczne, wykonanie odwiertów i wykopów z ich profilowaniem, badania georadarowe i analizy petrofizyczne (oznaczenie względnej zespolonej przenikalności elektrycznej i przewodności elektrycznej właściwej). Analizę granulometryczną wykonano metodą sitową i fotosedymentacyjną. Badania chemiczne dotyczyły oznaczania pierwiastków głównych metodą fluorescencji rentgenowskiej, pierwiastków śladowych z zastosowaniem spektrometru masowego z plazmą sprzężoną indukcyjnie, form wiązania żelaza z wykorzystaniem selektywnych ekstrakcji chemicznych, stężenia izotopów promieniotwórczych z zastosowaniem spektrometru promieniowania gamma. W zakres badań mineralogicznych wchodziły badania z zastosowaniem mikroskopu polaryzacyjnego do badań w świetle przechodzącym i odbitym, mikroskopu elektronowego skaningowego, dyfraktometrii rentgenowskiej, derywatografii (DTA-TG-DTG), spektroskopii moessbauerowskiej. Badanie chemizmu i cech fizykochemicznych wód obejmowały oznaczenia stężenia głównych kationów i anionów, pomiar pH, Eh, przewodności elektrolitycznej właściwej oraz temperatury in situ. Badania mikrobiologiczne, mające na celu oznaczenie ilościowe i półilościowe czterech grup bakterii, prowadzono metodami pośrednimi (hodowlanymi). W zakres badań właściwości fizykochemicznych osadów ochrowych weszło oznaczenie barwy w modelu CIE LAB (przeliczone na model RGB), ustalenie porowatości całkowitej, porowatości w zakresie mezoporów, powierzchni właściwej, oraz sorpcji wybranych kationów (ołowiu, miedzi) i anionów (chromianów, fosforanów).

Rozdział szósty jest głównym rozdziałem pracy, prezentującym wyniki przeprowadzonych badań oraz dyskusję tych wyników. W pierwszej kolejności dotyczyły one kształtu nagromadzenia i jego budowy geologicznej, przy czym podstawą do tych interpretacji były nie tylko tradycyjne metody kartowania geologicznego wraz z danymi z wkopów i otworów, ale także – w obszernym zakresie – wyniki zastosowanej metody georadarowej. W dalszej kolejności poddano charakterystyce skały podłoża – łupki menilitowe jednostki skolskiej, z którymi genetycznie związane są ochry karpackie. Zbadano w tym przypadku jedną próbkę, określając jej skład chemiczny oraz skład mineralny (metodami mikroskopii

polaryzacyjnej w świetle przechodzącym, mikroskopii elektronowej skaningowej i dyfraktometrii rentgenowskiej). Wyniki badań osadów ochrowych zaprezentowano w podziale na właściwe osady ochrowe (ochry, ochry zaglinione, gliny ochrowe, kongrecje ochrowe) oraz współwystępujące z nimi przerosty ilaste, zwykle szarobrunatne lub brązowe. W każdym z tych dwóch przypadków przedstawiono i poddano dyskusji wyniki analizy granulometrycznej, składu chemicznego (pierwiastki główne, pierwiastki śladowe, żelazo całkowite oraz ekstrahowane metodami DCB i buforu szczawianowego), składu mineralnego (wyniki badań z zastosowaniem mikroskopu polaryzacyjnego, mikroskopu elektronowego, dyfraktometrii rentgenowskiej, derywatografii, spektroskopii moessbauerowskiej). W kolejnym podrozdziale przedstawiono charakter fizykochemiczny wód (m.in. stężenia głównych kationów i anionów, wartości pH, Eh, przewodności elektrolitycznej właściwej) oraz rodzaj i ilość bakterii występujących w tych wodach, poddając wstępnej dyskusji ich rolę w powstawaniu nagromadzenia ochry w Zabratówce. W następnym podrozdziale przedstawiono wyniki badań składu chemicznego i mineralnego (mikroskopia elektronowa, dyfraktometria rentgenowska, spektroskopia moessbauerowska) precypitatów żelazistych z wpływów wód gruntowych. Ostatni podrozdział poświęcony był przedstawieniu właściwości użytkowych badanych osadów ochrowych z Zabratówki (ochry, ochry zaglinione, gliny ochrowe, kongrecje ochrowe). Podano ich podstawowe parametry teksturalne (gęstość pozorną, objętość porów, porowatość całkowita, powierzchnia właściwa), przedstawiono obszernie wyniki badań ich właściwości sorpcyjnych w stosunku do kationów Pb^{2+} , Cu^{2+} , PO_4^{3-} oraz CrO_4^{2-} (wielkość sorpcji i desorpcji oraz wartość pH przy różnych stężeniach) oraz porównano te wyniki z analogicznymi wykonanymi wcześniej dla innych surowców o właściwościach sorpcyjnych. Przedstawiono także ocenę tych utworów jako barwników ochrowych.

W rozdziale siódmym, na podstawie danych zgromadzonych w wyniki badań własnych oraz dostępnej literatury przedmiotu Autor zaprezentował obszerną dyskusję na temat procesów powstawania i ewolucji pokrywy ochrowej w Zabratówce. Określono podstawowe źródła powstających utworów ochrowych (piryt i glaukonit wietrzejących skał serii menilitowej), omówiono prawdopodobne procesy i stadia ich przeobrażania, a także czynniki wpływające lub sprzyjające tym procesom.

W ostatnim rozdziale Autor zawarł podsumowanie wyników przeprowadzonych badań oraz zaprezentował wnioski końcowe.

5. Oryginalne osiągnięcia pracy

Wyniki prac badawczych, podjętych w celu zarysowanym w rozdziale 3 na podstawie przedstawionych tam przesłanek, zostały przez Doktoranta szczegółowo omówione w najbardziej obszernym rozdziale 6. W rozdziale tym, jak też w kolejnym rozdziale analizującym procesy powstawania pokrywy ochrowej w Zabratówce oraz w rozdziale podsumowującym, otrzymane wyniki poddano dyskusji, także w odniesieniu do analizy dotychczasowego stanu wiedzy na temat ochr karpackich.

Za oryginalne osiągnięcia Autora pracy uznałbym:

- ***Komplementarną charakterystykę utworów ochrowych pochodzących z nie badanego do tej pory ich wystąpienia w Zabratówce, wraz z określeniem ich właściwości użytkowych dla potencjalnych zastosowań praktycznych;***
- ***Komplementarny model procesów powstawania i ewolucji pokrywy ochrowej w Zabratówce, z określeniem podstawowych źródeł powstających utworów ochrowych, prawdopodobnych procesów i stadiów ich przeobrażania, a także czynników wpływających lub sprzyjających tym procesom;***
- ***W nawiązaniu do powyższego – przedstawienie dyskusji na temat wpływu istniejącego charakteru fizykochemicznego występujących na tym terenie wód oraz występujących w nich bakterii na proces powstawania utworów ochrowych;***
- ***Szczegółowe badania właściwości sorpcyjnych badanych utworów ochrowych w stosunku do kationów Pb^{2+} , Cu^{2+} , PO_4^{3-} oraz CrO_4^{2-} (wielkość sorpcji i desorpcji oraz wartość pH przy różnych stężeniach).***

Warto też zauważyć inny element nowości w recenzowanej pracy, jakim jest próba zastosowania metody georadarowej do określenia zasięgu zalegania, formy i kształtu oraz zmienności litologicznej pokrywy ochrowej w Zabratówce.

Dodatkowo na podkreślenie zasługuje bardzo szeroki zestaw zastosowanych przez Doktoranta metod badawczych – głównie fazowych, chemicznych i granulometrycznych badanych utworów, ale także badań geofizycznych (georadarowych, petrofizycznych), badań mikrobiologicznych i cech fizykochemicznych wód z przepływających w badanym obszarze potoków, wreszcie cech fizykochemicznych (właściwości sorpcyjne, barwa) badanych utworów ochrowych z Zabratówki.

Należy też docenić fakt, że Doktorant w trakcie realizacji pracy doktorskiej opublikował - we współautorstwie - 5 publikacji związanych z tematyką pracy, dokumentujących cząstkowe wyniki badań.

6. Uwagi krytyczne i kwestie dyskusyjne

Pomimo przedstawionych wyżej walorów pracy Recenzentowi nasuwają się pewne uwagi natury merytorycznej oraz kwestie dyskusyjne, a także drobne uwagi natury redakcyjnej.

Najważniejsze kwestie dyskusyjne są następujące:

- Doktorant w prezentowanej pracy nie postawił jednoznacznych tez tej pracy, choć dostarcza ona wielu cennych informacji co do utworów ochrowych z nowego ich wystąpienia w Zabratówce, dotyczących ich właściwości, potencjalnej przydatności jako sorbentów czy barwników, a także – co jest szczególnie cenne i interesujące - warunków i czynników, które spowodowały ich powstanie.
- Jednym z istotnych elementów pracy, będących zarazem ważnym elementem nowości, jest próba zastosowania metody georadarowej do określenia zasięgu zalegania, formy i kształtu oraz zmienności litologicznej pokrywy ochrowej w Zabratówce. W ocenie Recenzenta, choć nie jest specjalistą z zakresu geofizyki, należałoby bardziej ostrożnie podchodzić do możliwości nie budzącej wątpliwości interpretacji wyników badań tą metodą, w szczególności przy dużej zmienności litologicznej utworów i zmiennym poziomie ich zawilgocenia. Co więcej, duże zawilgocenie utworów bardzo istotnie ogranicza zasięg głębokościowy badań metodą georadarową. Stąd stwierdzenie w punkcie 2) Podsumowania na stronie 116, że metoda ta może być z powodzeniem stosowana do okonturowania stref zalegania osadów ochrowych, wydaje się być zbyt przesadzające.
- Praca została bardzo starannie przygotowana pod względem redakcyjnym. Co do układu pracy Recenzent nie ma zasadniczych zastrzeżeń, z jednym wyjątkiem. Zdaniem Recenzenta praca byłaby bardziej spójna, gdyby podpunkt 6.4 „Charakter fizykochemiczny wód i rola mikroorganizmów w powstawaniu nagromadzenia ochry w Zabratówce” był elementem obszernej dyskusji na temat procesów powstawania i ewolucji pokrywy ochrowej przedstawionej w rozdziale 7.

Recenzent stwierdził także drobne błędy merytoryczne czy redakcyjne lub też kwestie dyskusyjne w stwierdzeniach podanych w pracy, a mianowicie:

- Strona 16 – brak podanego źródła danych podanych w tabeli 1.3.1;
- Strona 47 – brak opisu znaczenia kolorów na rysunku 6.1.3;
- Strona 50 – w tabeli 6.2.1. podano, że strata prażenia badanych łupków menilitowych wynosi aż 29,71% wag. Autor nie wyjaśnił, skąd może wynikać tak wysoka jej wartość;
- Strona 69 – na dyfraktogramie gliny ochrowej brak jest głównego piku goethytu przy obecności innych pików charakterystycznych dla tej fazy. Jak to wytłumaczyć?

- Strona 82 – brak interpretacji występujących na krzywej DTA (fig. 6.3.18) pików egzotermicznego (ok. 500°C) i endotermicznego (ok. 900°C);
- Strona 83 - brak podanego źródła stwierdzeń podanych w tekście na tej stronie;
- Strona 95 – niezrozumiałe jest stwierdzenie na początku akapitu drugiego: „Powierzchnia właściwa związana jest ze składem fazowym badanych próbek – rośnie wraz ze wzrostem zawartości tlenków żelaza...” – należałoby głębiej uzasadnić takie stwierdzenie;
- Strona 96 – brak podanych źródeł danych podanych w tabeli 6.6.2;
- Strona 110 – w drugim akapicie pada stwierdzenie: „... dominacja tego pierwszego może sugerować, że warunki fizykochemiczne panujące w trakcie powstawania powłoki ochronnej faworyzowały raczej powstawanie goethytu niż ferrihydru.” – brak doprecyzowania, jakie miałyby być te warunki, by powstawał goethyt.

Inne drobne uwagi natury redakcyjnej są następujące:

- Uwagi dotyczące cytowania pozycji literaturowych:
 - Strona 20 – Jucha 1959 czy Jucha 1969?
 - Strona 41 – McBride 2000 czy McBride 2000?
 - Strona 110 – Glasauer i in. 2000 czy Glasauer i in. 1999?
 - Strona 112 – McBride 2000 czy McBride 2000?
- Brak cytowania w tekście wybranych pozycji podanych w spisie literatury (a przynajmniej recenzent ich nie znalazł): Czuchrow i in. 1975; De Geyter i in. 1985; Fischer, Schwertmann 1975; Gołębiowski i in. 2013; Górniak 2008; Nealson 1983a; Nealson 1983b; Rentz 2010; Sala, Gołębiowski 2011; Sala, Rzepa 2013; Towe, Bradley 1967.

7. Ocena pracy jako rozprawy doktorskiej

Biorąc pod uwagę zawartość pracy stwierdzam, że Doktorant w sposób właściwy sformułował problem naukowy, a następnie rozwiązał go z zastosowaniem odpowiednich zaproponowanych metod badawczych.

Lektura rozprawy skłania do wniosku, że ***Doktorant posiada dobre opanowanie techniki pisania prac naukowych oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia prac naukowych.***

Zakres wiedzy Doktoranta w zakresie dyscypliny naukowej, której dotyczy praca, jest wystarczający. Na szczególną uwagę zasługuje jego znajomość metod dokumentowania osadów ochrowych (w tym z wykorzystaniem metody georadarowej) oraz kompleksowych metod określania ich składu mineralnego. Na podkreślenie zasługuje przeprowadzona analiza wpływu istniejącego charakteru fizykochemicznego

występujących na terenie wód oraz występujących w nich bakterii na proces powstawania utworów ochrowych, jak również przedstawiony komplementarny model procesów powstawania i ewolucji pokrywy ochrowej. Ważny - zdaniem Recenzenta - jest także fakt, że Doktorant w części pracy dotyczącej właściwości użytkowych badanych utworów ochrowych wskazał na potencjalne, istotne możliwości wykorzystania tych utworów jako bardzo dobrych naturalnych sorbentów mineralnych w stosunku do jonów Pb^{2+} , Cu^{2+} , PO_4^{3-} oraz CrO_4^{2-} .

8. Wniosek końcowy

Opracowana rozprawa, przy uwzględnieniu dotychczasowego stanu wiedzy w analizowanym obszarze tematycznym, prezentuje oryginalne wyniki badań własnych Doktoranta, stanowiące samodzielne rozwiązanie postawionego problemu naukowego w zakresie dyscypliny naukowej geologia, w szczególności w zakresie charakterystyki składu mineralnego, chemicznego i ziarnowego utworów ochrowych, procesów powstawania tych utworów oraz możliwości ich praktycznego wykorzystania. Praca ma zarazem potencjalny walor aplikacyjny.

Stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. **Dariusza Sali** pt. „**Skład mineralny i chemiczny, warunki powstawania oraz możliwości wykorzystania osadów ochrowych (na przykładzie wystąpienia w Zabratówce koło Dynowa)**” dzięki wartości poznawczej i – potencjalnie – aplikacyjnej **spełnia ustawowe wymagania dotyczące rozpraw doktorskich** zawarte w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz.U.2003.65.595 z późn. zm.). **Stawiam wniosek o przyjęcie rozprawy oraz dopuszczenie Doktoranta do publicznej obrony.**

Krzysztof Galas