

Prof. dr hab. inż. Irina Galuskina
Instytut Nauk o Ziemi
Wydział Nauk Przyrodniczych
Uniwersytet Śląski

tel.: 32 3689 221

e-mail: irina.galuskina@us.edu.pl

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Magdaleny Sitarz

pt.: „Mineralizacja hydrotermalna w Tatrach Polskich. Inwentaryzacja i charakterystyka sztolni i hałd górniczych będących pozostałością po historycznym górnictwie tatrzańskim”

przygotowanej pod kierunkiem dr hab. inż. Bożeny Gołębiowskiej, Prof. AGH

1. Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr Magdaleny Sitarz zatytułowana „*Mineralizacja hydrotermalna w Tatrach Polskich. Inwentaryzacja i charakterystyka sztolni i hałd górniczych będących pozostałością po historycznym górnictwie tatrzańskim*” przygotowana pod opieką promotora, którym była dr hab. Bożena Gołębiowska, profesor Akademii Górniczo-Hutniczej, a realizowana w Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii, Wydziału Geologii i Ochrony Środowiska, AGH w ramach I programu „Doktorat Wdrożeniowy”.

2. Podstawa formalna opracowania recenzji

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi decyzja Rady Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie z dnia 6 grudnia 2021 r. oraz prośba Dziekana Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska i jednocześnie Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej Nauki o Ziemi i Środowisku, Pana Prof. dr hab. inż. Jacka Matyszkiewicza o wykonanie recenzji z dnia 16 lutego 2022 r.

Recenzję wykonano w oparciu o dostarczony egzemplarz pracy doktorskiej.

3. Przedmiot i zawartość rozprawy

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Sitarz pt.: „Mineralizacja

hydrotermalna w Tatrach Polskich. Inwentaryzacja i charakterystyka sztolni i hałd górniczych będących pozostałością po historycznym górnictwie tatrzańskim”. Praca składa się ze streszczenia w języku polskim i angielskim, *Wstępu* oraz siedmiu rozdziałów głównych oraz rozdziału *Podsumowanie i wnioski* i spisem bibliograficznym, zawierającym 128 pozycji. Po rozdziale *Bibliografia* dodano *Spis Tabel* i *Spis Figur*, oraz **Załączniki** zawierające *Załącznik 1*, prezentujący 40 figur, oraz *Załącznik 2*, prezentujący 8 Tabel z analizami badanych faz mineralnych. Tekst rozprawy bez Załączników liczy 169 stron, w tym 52 figury oraz 36 tabel.

We *Wstępie* (rozdział 1) doktorantka przybliży czytelnikowi rozwój okresu przemysłowego w polskiej części Tatr, który trwał od początku XVI wieku do momentu utworzenia Tatrzańskiego Parku Narodowego w dniu 1 stycznia 1955r. Jako pracownik Tatrzańskiego Parku oraz geolog (mineralog i geochemik) z wykształcenia Pani mgr M. Sitarz opisuje dlaczego podjęła się opracowaniu tematu dotyczącego historycznej mineralizacji hydrotermalnej kruszcowej w polskiej części Tatr. W ramach doktoratu wdrożeniowego doktorantka postawiła sobie następujące cele:

- inwentaryzacja i dokumentacja pozostałości po historycznym górnictwie kruszczowym z okresu XVI – XVIII w. w rejonie Tatr Zachodnich;
- kompleksowa charakterystyka mineralogiczna i geochemiczna mineralizacji kruszcowej w Tatrach Zachodnich;
- próba interpretacji genetycznej badanej mineralizacji kruszcowej.

Rozdział 2. **Złóża hydrotermalne w Tatrach Polskich** składa się z dwóch podrozdziałów – 2.1. *Historia badań mineralizacji hydrotermalnej w Tatrach Polskich* oraz 2.2. *Charakterystyka złóż mineralnych w Tatrach Polskich*. W części 2.1 autorka krótko podsumowuje przebieg badań mineralizacji hydrotermalnej prowadzonych w polskiej części Tatr od początku XIX w., które można sklasyfikować jako sporadyczne, nieregularne. Dokładniejsze badania były prowadzone przez naukowców od okresu międzywojennego, lecz były to badania na miarę tamtych lat (cytowane prace pochodzą z okresu 1930-2007), przy czym tylko w pracach Gawęda i Paulo (1998), Gawęda et al. (2001, 2007) zastosowano współczesne metody badawcze takie jak mikrosonda elektronowa, ICP-MS oraz badania stabilnych izotopów tlenu i węgla. W drugiej części (2.2) doktorantka na podstawie danych literaturowych opisuje 4 typy mineralizacji, jeden typ: polimetaliczno-miedziowo-srebrna, czy srebrna?, w Tatrach Zachodnich oraz trzy typy: kwarcowo-złotoonośna z antymonitem, rozproszona pirytowa oraz rozproszona molibdenitowa, w Tatrach Wysokich. Pierwszy typ mineralizacji – polimetaliczno-miedziowo-srebrny z Tatr Zachodnich, jest opisany wystarczająco dokładnie, zostały także wyróżnione trzy kolejne etapy powstawania tej mineralizacji. Pozostałe trzy z Tatr wysokich są opisane dosłownie w kilku zdaniach, czego powodem jest mała liczba publikacji na ten temat.

W Rozdziale 3. **Budowa geologiczna Tatr** doktorantka prezentuje uproszczoną mapę

geologiczną Centralnych Karpat Zachodnich i opisuje jednostki strukturalne.

Rozdział 4. ***Górnictwo tatrzańskie na przestrzeni wieków*** jest podzielony na dwa podrozdziały 4.1. *Początki górnictwa miedzi i srebra w Tatrach* oraz 4.2. *Inwentaryzacja i charakterystyka sztolni i hałd górniczych w tatrach Zachodnich...* Doktorantka opisuje rozwój górnictwa tatrzańskiego w sposób lakoniczny, a jednocześnie wyczerpujący, korzystając z materiałów archiwalnych TPN (mapa oraz plan i przekrój największej i najzasobniejszej w Cu i Ag sztolni „Czarne Okno”). W podrozdziale 4.2 doktorantka także na podstawie danych literaturowych, głównie korzystając z materiałów dotyczących prac wykopaliskowych i archeologicznych wykonanych przez Zespół Tatrzański, w tabeli wyznaczyła trzy główne rejony w Tatrach zachodnich oraz dwa obszary w Tatrach Wysokich, gdzie zostały zachowane sztolnie, szybiki lub pozostałości po zabudowaniach przy tych wyrobiskach. Te historyczne rejony eksploatacji również pokazane są na mapach. Wymienione wyżej stanowiska z Tatr Zachodnich zostały opisane szerzej.

Od rozdziału 5. ***Lokalizacja obszaru badań, prace terenowe i inwentaryzacyjne*** zaczynają się badania własne doktorantki. W tym rozdziale opisuje ona wytypowane stanowiska do pobrania próbek do badań, w formie tabeli przedstawia pobrane próbki oraz preparaty jakie były z nich przygotowane. Z zebranych próbek wykonano 42 krążki polerowane, 35 preparatów uniwersalnych oraz 23 preparaty na inkluzje. W dalszej części dokładnie opisuje każde stanowisko, gdzie były pobrane próbki, oraz przedstawia opracowane przez autorkę plany i przekroje sztolń, a także lej po zapadniętym szybie i hałdę w rejonie doliny Pyszniańskiej w Tatrach Zachodnich. Zostały wykonane plany oraz przekroje sztolń dla następujących stanowisk historycznych: „Żleb Piekło”, „Czarne Okno”, „Żleb Ornaczański I”, „Żleb Ornaczański II”. Plan i przekrój dla zapadniętego szybu i hałdy „Na Kunsztach”.

W rejonie Tatr Wysokich próbki pobrano ze stref tektonicznych nad Wielkim Piargiem nad Morskim Okiem oraz poniżej Rysów, w rejonie Buli pod Rysami.

Zastosowane metody badawcze zostały opisane w rozdziale 6. ***Metodyka badań***. Badania zostały wykonane w różnych laboratoriach AGH: mikroskop optyczny do światła odbitego i przechodzącego – w Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska (WGGiOŚ), SEM – Wydziałowe Laboratorium Badań Fazowych, Strukturalnych, Teksturalnych i Geochemicznych (WLBFASTG), badania z wykorzystaniem micro-Ramana wykonano w dwóch laboratoriach – w WLBFASTG oraz w laboratorium na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH; analizy mikrosondowe w Laboratorium Pierwiastków Krytycznych. Część badań wykonano we współpracy z innymi jednostkami badawczymi, w tym także zagranicznymi: badania inkluzji fluidalnych na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego, analizy LA-ICP-MS w laboratorium Instytutu Geologii, Bułgarskiej Akademii

Nauk (Sofia, Bułgaria); stabilne izotopy siarki, tlenu i węgla zmierzono w Instytucie Nauk o Ziemi, Słowackiej Akademii Nauk (Bańska Bystrzyca, Słowacja).

Najbardziej obszerny rozdział pracy – rozdział 7. **Wyniki badań**, doktorantka prezentuje w trzech częściach: 7.1. *Obserwacje makroskopowe oraz mikroskopowe w świetle przechodzącym i odbitym*; 7.2. *Charakterystyka chemiczna mineralizacji kruszcowej* oraz 7.3. *Badania inkluzji fluidalnych i izotopów*. W części 7.1 opisano makroskopowo próbki pobrane do badań oraz obserwacje z mikroskopu optycznego zarówno w świetle przechodzącym jak i odbitym. Wyniki badań wsparte są licznymi zdjęciami makro-próbek, a także obrazów optycznych w świetle przechodzącym i odbitym, wszystkie zdjęcia dodano do pracy jako Załącznik 1. Rozdział 7.2 zawiera dane badań z SEM-EDS, EPMA oraz LA-ICP-MS. Po krótkim wprowadzeniu doktorantka w podrozdziale 7.2.1. *Tetraedryt* zapoznaje czytelnika z nową nomenklaturą i klasyfikacją minerałów grupy tetraedrytu zaakceptowaną przez CNMNC IMA (Biagoni et al. 2020) i przytacza dane badanego tetraedrytu pochodzącego z trzech lokalizacji Tatr Zachodnich – z Zachodniego i Wschodniego zbocza Ornaku oraz z Doliny Pyszniańskiej. Doktorantka podaje analizy wyjściowe i wyniki obliczeń wzorów krystalochemicznych w tablicach, prezentuje także dane krystalochemiczne na wykresach korelacyjnych. Większość analiz wskazuje, że tetraedryt z Tatr Zachodnich jest prezentowany przez tetraedryt-(Zn), rzadziej przez tetraedryt-(Fe). Już w tym miejscu chciałabym podkreślić, że jest to pierwsze szczegółowe badanie krystalochemiczne tetraedrytu z lokalizacji Tatr Zachodnich, dane te należy opublikować w czasopiśmie mineralogicznym. Wcześniej Gawęda et al. (2007) opisali także tetraedryt-(Fe) z Ornaku, podając tylko wzór krystalochemiczny i zaznaczając, że badany tetraedryt zawiera 1.5-2.0 wt.% Ag, co daje we wzorze 0.31 apfu Ag. Dane analityczne uzyskane w trakcie badań tetraedrytu z zachodniego zbocza Ornaku potwierdziły zawartość Ag do 4.72 wt.%, co odpowiada 0.72 apfu we wzorze krystalochemicznym. W dwóch pozostałych lokalizacjach zawartość Ag w analizach jest niższa i nie przekracza 1.98 wt.% w tetraedrycie ze wschodniego zbocza Ornaku oraz 1.48 wt.% w analizach tetraedrytu z Doliny Pyszniańskiej. Wyniki badań LA-ICP-MS wskazują na podwyższone zawartości Co, Mo, Cd, Hg oraz Bi w tetraedrycie. Również dane analityczne dla chalkopiryty, piryty i galeny są zamieszczone w pracy. Analizy śladowe LA-ICP-MS były wykonane tylko dla chalkopiryty z uwagi na wystarczającą wielkość ziaren, piryty i galena z powodu małych rozmiarów ziaren nie nadawały się do tej analizy. W chalkopirycie stwierdzone podwyższone zawartości Ni, Ag, Cd, Hg oraz Bi. Osobno został omówiony problem Ag w badanych próbkach. Autorka stwierdza, że wtórne związki srebra pojawiają się tylko na wietrzejących ziarnach tetraedrytu, rzadziej kowelinu. Widma EDS tych wtórnych mikronowych faz pokazane są na Fig. 30-36. Są to niezidentyfikowane siarczki i siarczany, oprócz Ag zawierające Cu, Sb, Hg i Si. Niektóre fazy próbowano analizować na mikrosondzie, ale tylko

pierwsze dwie analizy można w miarę dobrze przeliczyć na minerał z grupy tetraedrytu – rozhdestvenskayait-Fe i -Zn, odpowiednio 1 i 2 analiza, a reszta minerałów nie należy do tej grupy. W części 7.2.4 opisany został baryt – analizy chemiczne oraz spektra Ramana. Baryt zawiera niewielkie domieszki Sr, co znajduje odzwierciedlenie także na spektrach molekularnych. Dalej w części 7.2.5 scharakteryzowane zostały węglany, głównie, syderyt, dolomit, kalcyt. Analizy wszystkich węglanów były przeliczone na 1CO_3 , co w przypadku dolomitu jest nieprawidłowe, dlatego że idealny wzór dolomitu zawiera 2 grupy (CO_3). W części 7.2.6 opisane zostały minerały powstałe w wyniku wietrzenia pirytu i tetraedrytu oraz pokazane obrazy BSE i widma charakteryzujące te fazy. Nie przeprowadzono dokładniejszej identyfikacji wymienionych faz.

Rozdział 7.3. *Badania inkluzji fluidalnych i izotopów* – oddzieliłabym wyniki tych dwóch metod badawczych. Bardzo dobry wstęp do badań inkluzji fluidalnych i szczegółowa prezentacja wyników badań. Dla izotopów stabilnych zabrakło takiego wstępu, a prezentowane wyniki badań są porównywane z wynikami Gawęda et al. (2007) i właściwie uzyskano ten sam rezultat co poprzednicy.

Rozdział 8. *Dyskusja wyników badań* – omawiając wyniki badań na początku *Dyskusji* Autorka stwierdza, że inwentaryzacja pozostałości po górnictwie tatrzańskim była możliwa w kilku lokalizacjach Tatr Zachodnich, natomiast w Tatrach Wysokich nie zostały odnotowane ślady dawnej działalności górniczej. Dalej autorka omawia wyniki badań mineralizacji kruszcowej z kilku lokalizacji Tatr Zachodnich porównując wyniki swoich badań z badaniami poprzedników wykonywanych w polskiej części Tatr, które raczej można nazwać sporadycznymi, oraz z badaniami w Tatrach Słowackich. Doktorantka także odnotowała występowanie wtórnych minerałów srebra, których pojedyncze analizy zostały wykonane. Analizy te wskazywałyby na obecność rozhdenstveskayaitu oraz freibergitu w badanej asocjacji, ale te dane wymagają weryfikacji i dokładniejszych badań, jak stwierdza sama autorka. Interpretacja danych analitycznych oraz wyników badań inkluzji fluidalnych i izotopów stabilnych dała możliwość dyskusji nad genezą badanej mineralizacji kruszcowej. Porównując dane swoich badań oraz badań słowackich naukowców doktorantka zakwalifikowała większość próbek pochodzących z badanej mineralizacji hydrotermalnej z Tatr Zachodnich do etapu dolomitowo-barytowego z tetraedrytem. Natomiast, część próbek klasyfikuje się do etapu kwarcowego z siarkosolami Cu. Wcześniej po polskiej stronie Tatr nie wyróżniano przez badaczy etapu kwarcowego z siarkosolami miedzi. Badania pierwiastków śladowych dla tetraedrytu i chalkopiryty dostarczyły nowych danych, które wskazują na podwyższone zawartości w składzie tetraedrytu Bi, Hg, a także Cd i Co. W chalkopirycie odnotowano podwyższone zawartości Ag, Mn, Bi i Cd. Dalej autorka dyskutuje uzyskane wyniki badań inkluzji fluidalnych w kwarcu z żył kruszcowych w Tatrach zachodnich oraz żył kwarcowych z Tatr Wysokich. Wyniki badań są porównywalne do wyników

opublikowanych wcześniej dla Tatr, zarówno po stronie słowackiej jak i polskiej, a także dla innych masywów jednostki Tatric. Badania izotopów stabilnych S, C i O pozwoliły doktorantce na sugestię, że mineralizacja kruszcowa została uformowana z roztworów mieszanych magmowo-meteorycznych w Tatrach Zachodnich, a w Tatrach Wysokich większy udział miały roztwory meteoryczne. Doktorantka stwierdza, że badania inkluzji fluidalnych oraz izotopów stabilnych wymagają przemyślenia i krytycznego spojrzenia.

Podsumowanie i wnioski zostały krótko omówione po *Dyskusji wyników badań*. A w ostatnim podrozdziale *Wdrożenie wyników badań* Pani mgr M. Sitarz przedstawia w jaki sposób już zostały zastosowane lub dopiero będą zastosowane w edukacji popularno-naukowej Tatrzańskiego Parku Narodowego.

4. Ocena merytoryczna rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr Magdaleny Sitarz jest przygotowana w postaci monografii. Układ pracy jest prawidłowy. Wstęp teoretyczny zawierający informacje historyczne dotyczące górnictwa w Tatrach polskich, prezentacja wyników badań oraz dyskusja są wyważone. Metody badań zostały dobrane prawidłowo i opisane są szczegółowo, język rozprawy jest poprawny. Wszystkie postawione cele badawcze zostały osiągnięte w trakcie realizacji pracy. Doktorantka wykazała umiejętność syntetycznego opracowania danych i sformułowania wniosków uzyskanych wyników badań. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska spełnia wymogi pracy naukowej.

Aktualność tematu badawczego.

Temat rozprawy doktorskiej dotyczy badań mineralizacji hydrotermalnej w Tatrach polskich w ramach doktoratu wdrożeniowego. Mineralizacja hydrotermalna zawierająca minerały kruszcowe jest ważnym elementem geologii obszaru Tatrzańskiego Parku Narodowego. Górnictwo tatrzańskie stanowi istotny element wiedzy na temat historii i rozwoju przemysłu w tym rejonie. Kompleksowe opracowanie tematu dotyczącego historycznego górnictwa, w tym inwentaryzacja historycznych sztolni i hałd, a także zbadanie minerałów, przy wykorzystaniu współczesnych metod badawczych, przyczyni się do uzupełnienia materiałów edukacyjnych, kolekcji minerałów, publikacji popularnonaukowych i opracowania ścieżek dydaktycznych, co zakładano zgodnie z celami doktoratu wdrożeniowego. Poza tym doktorantka przeprowadziła szczegółowe badania siarczków i sklasyfikowała gatunki mineralne w serii tetraedrytu (zgodnie z aktualną nomenklaturą i klasyfikacją) występujące w Tatrach Zachodnich. Są to tetraedryt-(Zn), bardziej pospolity, oraz tetraedryt-(Fe) – rzadszy od pierwszego. Także w słowackiej części Tatr stwierdzono występowanie tylko tetraedrytu-(Fe) (Bakos 2003). Ponadto, autorka wykonała kilka analiz fazy, którą można wstępnie zidentyfikować jako *rozhdienstvenskayait*. Mineral ten jest rzadkim Ag-minerałem grupy tetraedrytu, występującym

tylko w czterech krajach na świecie. W Polsce został rozpoznany po raz pierwszy. Rozhdestveskayait wymaga dalszych badań, tak jak i inne fazy zawierające Ag, Sb, Hg, których wstępne analizy zostały zaprezentowane w tej pracy. Niniejsza praca doktorska wskazuje, że badania mineralogiczne prowadzone z wykorzystaniem współczesnych metod badawczych rozpoczęte w obszarze Tatrzańskiego Parku Narodowego są badaniami perspektywicznymi, pozwalającymi na uzyskanie nowych danych na temat minerałów występujących na tym obszarze.

Wartość naukowa i praktyczna wyników badań.

Wyniki otrzymane w ramach realizowanej pracy doktorskiej stanowią kompleksowe, wartościowe opracowanie mineralizacji hydrotermalnej z kilku lokalizacji Tatr Zachodnich. Szczegółowe badanie minerałów oraz identyfikacja gatunków mineralnych wcześniej nie notowanych w tych rejonach należy do wiedzy podstawowej. Pani mgr M. Sitarz przeprowadziła liczne analizy mikrosondowe siarczków i innych minerałów znajdujących się w asocjacji kruszcowej, wykonała analizy pierwiastków śladowych w tetraedrycie i chalkopirycie (LA-ICP-MS) i porównała z danymi podobnych badań przeprowadzonych w Tatrach Słowackich (Bakos 2003).

Pani mgr M. Sitarz opracowała na razie tylko jedną publikację dotyczącą hydrotermalnej mineralizacji kruszcowej polskiej części Tatr (Sitarz et al. 2021). Uważam, że przynajmniej jeszcze 1-2 publikacje powinny być opracowane na podstawie danych zawartych w pracy doktorskiej.

Wdrożenie wyników badań.

Praca doktorska Pani mgr Magdaleny Sitarz była realizowana w ramach I programu „Doktoratu wdrożeniowego” na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie i w Tatrzańskim Parku Narodowym. Wdrożeniem wyników badań uzyskanych przez doktorantkę jest dokumentacja pozostałości po górnictwie kruszczowym, opracowanie planów i przekrojów zachowanych sztolń i hałd historycznych, dokumentacja fotograficzna badanych obiektów. W ramach wdrożenia na podstawie danych otrzymanych w trakcie realizacji doktoratu zostanie opracowany cykl warsztatów geologicznych, będą przygotowane tablice edukacyjne informujące o rozwoju górnictwa tatrzańskiego i obecnym stanie historycznych wyrobisk, opracowana zostanie ścieżka edukacyjna, a Lapidarium Tatrzańskie już zostało wzbogacone o okazy zawierające rudy Cu i Ag z kopalń tatrzańskich. Uważam, że powinna powstać publikacja popularnonaukowa opowiadająca o rozwoju górnictwa na tych terenach, a także przedstawiająca obecny stan historycznych kopalń zawierająca wyniki badań mineralogicznych.

Publikacje w ramach tematu pracy doktorskiej.

Wyniki badań zostały zaprezentowane na międzynarodowych konferencjach naukowych:

1. Sitarz M., Gołębiowska B. (2018) The paragenesis of Ag and Cu mineralization in the Polish Tatra Mountains. XIX International Conference of Young Geologists, Herlany, Słowacja, 5-7.04.2018 r.
2. Sitarz M., Gołębiowska B., Dimitrova D. (2018) Trace elements in tetrahedrite from Polish Tatra Mountains (Tatric Unit, Western Carpathians): results of EMPA and LA-ICP-MS analysis. *Geologica Balcanica* 279.
3. Sitarz M., Jeleń P., Gołębiowska B., Nejbert K. (2019) Methane inclusions in Western Tatra Mountains mineralization: study by Raman spectroscopy. *Mineralogia – special papers*, volume 49, 82.
4. Sitarz, M., Nejbert, K., Gołębiowska B. (2021) Fluid Inclusion Studies From The Western Part of Polish Tatra Mountains, Tatric Unit. *Acta Mineralogica-Petrographica, Abstract Series*, Szeged, Vol. 11.

Na podstawie danych uzyskanych podczas realizacji pracy doktorskiej Pani mgr. M. Sitarz przygotowała jeden artykuł naukowy, przyjęty do druku w 2021:

1. Sitarz M., Gołębiowska B., Nejbert K., Dimitrova D., Milovský R. (2021) Hydrothermal ore mineralization from Polish part of the Tatra Mountains, Central Western Carpathians, Poland. *Geology, Geophysics and Environment – artykuł przyjęty do druku za rok 2021 (100 pkt)*.

Nowe dane otrzymane w trakcie realizacji pracy doktorskiej.

- przeprowadzono inwentaryzację historycznych sztolni, szybów oraz hałd górniczych w rejonie Tatr Zachodnich znajdujących się w trzech lokalizacjach: wschodnie i zachodnie zbocza Ornaku oraz Dolina Pyszniańska.
- wykonano plany i przekroje trzech („Żleb Piekło”, „czarne Okno”, „Żleb Ornaczański I”, „Żleb Ornaczański II”) najlepiej zachowanych pozostałości po górnictwie tatrzańskim.
- stwierdzono, że mineralizacja kruszcowa, głównie tetraedryt i chalkopiryt, występują w asocjacji z kwarcem i syderytem.
- po raz pierwszy stwierdzono występowanie tetraedrytu-(Zn), wcześniejsze analizy opublikowane przez innych badaczy wskazywały tylko na tetraedryt-(Fe). Stwierdzono, że odmiana cynkowa tetraedrytu – tetraedryt-(Zn), jest przeważająca w Tatrach Zachodnich. Tetraedryt-(Fe) występuje w tych samych lokalizacjach, ale jest to odmiana występująca w mniejszych ilościach.
- po raz pierwszy wstępnie zbadano fazy wtórne, zawierające w swoim składzie Ag, Sb, Cu, Hg, S. Wykonano analizy mikrosondowe, które mogą wskazywać na obecność w badanych próbkach rozhdenstveskayaitu-(Fe) oraz -(Zn), ale te badania należy kontynuować. Rozmiar tych faz pokazanych na rysunkach w pracy jest odpowiedni, żeby zbadać je dokładniej.

- genetyczna interpretacja badanej mineralizacji hydrotermalnej z Tatr Zachodnich: mineralizacja kruszcowa tworzyła się w dwóch etapach: dolomitowo-barytowym z tetraedrytem oraz kwarcowym z siarkosolami Cu. Do tej pory po polskiej stronie Tatr badacze wyróżniali tylko jeden etap tworzenia się mineralizacji hydrotermalnej – dolomitowo-barytowy z tetraedrytem.

5. Uwagi krytyczne i kwestie dyskusyjne

Uwagi ogólne:

- Rozdział 2.2. Charakterystyka złóż mineralnych... – prawidłowo byłoby nazwać ten podrozdział „Charakterystyka hydrotermalnej mineralizacji kruszcowej...”.

- często w tekście autorka używa liczby mnogiej minerałów, np. tetraedryty, syderyty, dolomity, baryty, kwarcy, malachity. W literaturze naukowej nazwy minerałów stosowane są w liczbie pojedynczej.

- w Tabeli 3 doktorantka przytacza nomenklaturę i klasyfikację grupy tetraedrytu, która była opublikowana przez Biagonni et al. (2020). Proszę się zastanowić nad tłumaczeniem z angielskiego „subgroup” jako „podgrupa”, a nie „seria”. Także zwraca uwagę nazewnictwo tych serii odmieniając nazwy minerałów, np. „seria tetraedrytowa” itp. Prościej chyba będzie napisać seria tetraedrytu itp.

- Tabele:

- analizy wyjściowe wypisuje się do tabeli zgodnie z wartościowością pierwiastków, np. analizy siarczków można wpisać od pierwiastków o ujemnej wartościowości, dalej można zacząć od pierwiastków o wyższej wartościowości do jednowartościowych lub na odwrót. Druga część tabeli – obliczenie wzoru krystalochemicznego, dla tetraedrytu jest zapisana prawidłowo, wg pozycji strukturalnych. Natomiast, tabele z analizami chalkopiryty, galeny i minerałów srebronośnych nie są uporządkowane w żadnej części. To samo dotyczy analiz tlenkowych – węglanów, siarczanów, stosowana jest ta sama zasada. Dane wyjściowe – od tlenków pierwiastków o wyższej wartościowości do niższej. Dolna część tabeli powinna być rozpisana wg pozycji strukturalnych.

- ze wszystkich tabel powinny być usunięte wartości poniżej granicy wykrywalności.
- cytowania literatury w języku angielskim należy cytować Gawęda et al. 2007, a nie Gawęda i in. 2007. Jeżeli publikacja ma dwóch autorów, to wymieniamy w cytowaniu obydwoh autorów itp.

Uwagi szczegółowe:

Rozdział 2.2. Charakterystyka złóż mineralnych...

- typ mineralizacji „polimetaliczna-medziowo-*srebr*owa” można byłoby nazwać „polimetaliczna ze srebrem” lub „Ag-polimetaliczna” lub słownie „srebrno-polimetaliczna”.

rozdział 6. Metodyka badań

str. 56 — 6. 2. Analiza SEM-EDS – przy opisie pomiarów – natężenie prądu 2×10^{-8} A, -8 powinno być zapisane jako indeks górny, zamiast małej litery „x” można użyć symbol „x”

str. 57 – 6.3. Analiza EPMA i LA-ICP-MS – wymieniając mierzony pierwiastek i linię analityczną, np. As $L\alpha$, zazwyczaj piszemy bez spacji „As $L\alpha$ ”, a literę oznaczającą linię analityczną wyróżniamy kursywą.

str. 58 – 6.4. Badania fazowe – dwa razy powtórzono ten sam akapit w tekście.

rozdział 7. Wyniki badań

str. 62-63, druga linijka od dołu i dalej – opisując asocjację mineralną raczej nie używa się liczby mnogiej – syderyty, dolomity, baryty... kwarce, „drobne naleciałości zielonych malachitów...” (w dalszym opisie tego fragmentu na str. 63)

str. 63, 3-cia linijka od dołu – „Rzadko występuje samodzielnie, zazwyczaj *przywiązany* jest do pozostałych minerałów kruszcowych”. Raczej powinno być – „znajduje się w asocjacji”

str. 64 – opis syderytu – to samo – „...*przywiązana* jest...”, jest dużo synonimów naukowych – np., współwystępuje, jest w asocjacji czy tworzy paragenezę itp.

Wyniki badań.

Rozdział 7.2. Charakterystyka chemiczna mineralizacji kruszcowej

str. 67 – błędy przy opisie wypełnienia pozycji C i D. Dla pozycji C dwa razy powtórzono te same pierwiastki Cu^{2+} i Fe^{2+} , zamiast powtórzeń powinno być Cu^{+} i Fe^{3+} . Dla pozycji D – jest Te^{3+} , powinno być Te^{4+} .

str. 69 – nieprawidłowo cytowane nazwisko, jest Škachl i in. 2020, powinno być Škacha et al. 2020.

str. 93 – nieprawidłowy zapis nazwy minerału –powinno być „rozhdestvenskayait”, jest „rozhdestvenskyit”.

- nie wiadomo dlaczego analizy chemiczne zostały przeliczone wg schematu zastosowanego w Škacha et al. 2020. Jego przeliczenia dotyczą minerału *pošepnyite*, który ma wakancje w pozycji A.

W przypadku badanych tetraedrytów można normalnie obliczać analizy na liczbę pierwiastków we wzorze.

- w Tabeli 6 – nie powinno być Se, Cd, Te, a wartości przy Bi należy sprawdzić.

- Tabele 8, 10 – wpisane są zerowe wartości dla As, Se, Cd i Te, a Bi i Pb praktycznie dla wszystkich analiz jest poniżej limitu detekcji.

- Tabela 9 – nie ma Te, Bi, a Cd i Hg w niektórych analizach jest poniżej wykrywalności.

- Tabela 11 (piryt) – powinno zostać tylko kilka linijek – Cu, Fe, As, Sb, Ag, reszta ma być wyrzucona.

- Tabela 12 (galena) – powinny zostać tylko Fe, S, Pb, wartości dla Cd chyba wpisane są błędnie w obliczeniach wzoru, należy to sprawdzić. Nie jest napisane w jaki sposób był obliczany wzór krystalochemiczny. Druga część tabeli - obliczone analizy, powinna być rozpisana według pozycji strukturalnych.

Rozdział 7.2.4. Baryt

str. 95 – widmo EDS nie odpowiada barytowi, jest to stroncjanit

str. 97 – interpretacja widm Ramanowskich powinna odbywać się na podstawie dokładnego dopasowania składu chemicznego do punktu otrzymania widma molekularnego.

Rozdział 7.2.5. Węglany

str. 100 – błędne cytowanie tabel zawierających analizy chemiczne syderytu i dolomitu z zachodniego i wschodniego zbocza Ornaku – cytowane jako Tabele 1 i 2, a powinno być Tabele 16 i 17.

- wzory krystalochemiczne, które autorka nazywa dolomit żelazowy: $Fe_{0.206}Mg_{0.272}Mn_{0.020}Ca_{0.499}CO_3$ oraz $Fe_{0.197}Mg_{0.284}Mn_{0.019}Ca_{0.499}CO_3$, nie odpowiadają dolomitowi, który ma idealny wzór $CaMg(CO_3)_2$. W przypadku dolomitu wszystkie współczynniki we wzorze powinny być podwojone: $Ca_{1.00}(Mg_{0.54}Fe_{0.41}Mn_{0.04})(CO_3)_2$ oraz $Ca_{1.00}(Mg_{0.57}Fe_{0.39}Mn_{0.04})(CO_3)_2$.

- wzór $Fe_{0.453}Mg_{0.508}Mn_{0.023}Ca_{0.012}CO_3$, w którym jest więcej Mg niż Fe nazywamy syderytem a nie dolomitem, współczynniki powinny być podwojone.

- te same uwagi dotyczą wzorów krystalochemicznych dolomitów żelazowych i przeliczeń prezentowanych na str. 101, 102 oraz w Tabeli 17 na str. 102. Jeden ze wzorów na str. 102 – $Fe_{0.241}Mg_{0.229}Mn_{0.025}Ca_{0.505}CO_3$ opisywany w grupie dolomitów żelazowych, powinien wyglądać następująco: $Ca_{1.01}(Fe_{0.48}Mg_{0.46}Mn_{0.05})(CO_3)_2$. W tym przypadku nawet nieznaczna przewaga Fe nad Mg daje podstawy nazwać ten minerał ankerytem.

str. 101 – „romboidalnych” ziaren? – jeżeli ziarna to raczej nieregularne, a kryształy rombowe.

Rozdział 7.3. Badania inkluzji fluidalnych i izotopów

- str. 121 – cytowania Gawęda i in. bez roku publikacji w dwóch miejscach w tekście w części *Badania izotopów*.

Uwagi do Tabel:

Tabela 3 – w kilku miejscach współczynnik we wzorze jest napisany normalną czcionką, a nie jako indeks dolny.

- błąd w zapisie nazw minerałów serii girauditowej? czy giradudytovej?

- czy prawidłowo należy pisać goldfieldyt? czy goldfieldit? Autorka używa tej ostatniej nazwy.

- błąd w nazwie serii - „rozhdienstvenkaitowa”..., powinno być „rozhdienstvenskayaitowa”.

Tabela 4 – linijka z wartościami Cu_{tot} powinna być oddzielona od pierwiastków znajdujących w pozycji A.

Tabela 5 – analizy ZB7 bardzo odbiegają od prawidłowych obliczeń. Z czym jest to związane?

Tabela 16 – w drugiej części tabeli (obliczenia wzoru) pomyłono dane dla poszczególnych pierwiastków...

Tabela 16-20 – dolomity oblicza się na $2 CO_3$

- uwzględniając tak wysokie granice wykrywalności dla węglanów w tabeli należy zostawić tylko MnO, FeO, CaO, MgO i obliczone CO_2 .

Uwagi do Figur:

- Fig. 4 – różna czcionka w opisie rysunku

- Fig. 8 – jasna faza rudna w środku zdjęcia, dużo jaśniejsza od tetraedrytu – nie jest opisane co to jest?

Fig. 25E oraz Fig. 28C pokazuje ten sam strefowy kryształ barytu o wysokiej i niskiej zawartości Sr w składzie.

6. Podsumowanie

Recenzowana praca doktorska Pani mgr Małgorzaty Sitarz prezentuje wystarczający poziom naukowy. Wymienione uwagi krytyczne nie wpływają na ogólną dobrą ocenę tej pracy. Rozprawa doktorska mgr Małgorzaty Sitarz należy do prac, które przygotowano w ramach doktoratu wdrożeniowego, a zaprezentowane w niej wyniki badań mają także aspekt praktyczny, co będzie wykorzystane na potrzeby Tatrzńskiego Parku Narodowego. Recenzowana praca spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim (Ustawa z dnia 20 lipca 2018 r., Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2018, poz. 1668 z późn. zm.) o stopniach i tytułach w systemie szkolnictwa wyższego i nauki. Wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Małgorzaty Sitarz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Irina Baluykina