

dr hab. Stanisław Wołkowicz
prof. nadzw. PIG-PIB
Państwowy Instytut Geologiczny
Państwowy Instytut Badawczy
00-975 Warszawa, ul Rakowiecka 4

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Jacka Retki
pt. *„Ocena zmienności geochemicznej pierwiastków ziem rzadkich w łłach serii poznańskiej w aspekcie ich litotypów”*.

Recenzja została wykonana na zlecenie prof. nadzw. PIG-PIB dr hab. Andrzeja Gąsiewicza, p.o. Dyrektora Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego

Recenzowana rozprawa doktorska mgr inż. Jacka Retki pt. *„Ocena zmienności geochemicznej pierwiastków ziem rzadkich w łłach serii poznańskiej w aspekcie ich litotypów”* została wykonana pod kierunkiem Pani prof. Izabeli Bojakowskiej. Rozprawa liczy 124 strony. W tekście zawartych jest 64 rysunki i 41 tabel. Spis literatury obejmuje 126 pozycji, z czego około 40% to prace powstałe po roku 2000.

Problematyka pierwiastków ziem rzadkich (REE) pojawia się w ostatnich latach bardzo często, można mówić wręcz o „wysypie” różnego rodzaju prac, artykułów, nawet monografii. Z jednej strony spowodowane jest to dużym znaczeniem gospodarczym tych pierwiastków w związku z ich powszechnym zastosowaniem w nowoczesnych technologiach, z drugiej strony szczegółowe zajmowanie się geochemią REE umożliwiło opanowanie tanich metod analitycznych pozwalających na masowe ich oznaczenia z dużą dokładnością. Najczęściej prace te poświęcone są aspektom geologiczno – gospodarczym, z uwagi na monopolistyczne praktyki Chin w handlu REE, co spowodowało zaliczenie przez państwa Unii Europejskiej i Japonię pierwiastków ziem rzadkich, szczególnie członu ciężkiego (HREE) do tzw. surowców krytycznych. Duża część badań naukowych poświęcona jest szeroko pojętym aspektom środowiskowym. Recenzowana praca ma inny cel, ściśle poznawczy, którym jest analiza zmienności tej grupy pierwiastków w dość szeroko rozpowszechnionej w Polsce formacji skalnej jaką są łły poznańskie.

Na merytoryczną część rozprawy składa się 7 rozdziałów.

Wprowadzenie to zwarty, nieco ponad 3 stronicowy rozdział, w którym Doktorant przedstawia ogólną charakterystykę formacji poznańskiej, jej wykształcenie i rozprzestrzenienie. Zwraca uwagę na to, że łły stanowią około 60% całej formacji i mają duże znaczenie gospodarcze, gdyż są kopaliną szeroko wykorzystywaną do produkcji materiałów ceramiki budowlanej, a w garncarstwie używano je już w neolicie. Własności izolacyjne i jonowymienne powodują zaś ich wykorzystywanie jako warstwy izolacyjnej przy budowie składowisk oraz w rewitalizacji terenów przemysłowych. Autor wskazuje też na dużą zmienność, zarówno lateralną jak i pionową, skał formacji poznańskiej.

Rozdział drugi – *Cel pracy*, niespełna stronicowy, ascetyczny w formie i treści, zawiera informacje o tym, że celem pracy jest przedstawienie danych o występowaniu pierwiastków REE w łłach formacji poznańskiej, wykazanie zmienności ich zawartości w ujęciu regionalnym i litotypowym. Autor zaznacza, że w celu pogłębienia analizy geochemicznej wykorzystał w pracy wyniki oznaczeń pierwiastków głównych i śladowych uzyskanych przez prof. dr I. Bojakowską i dr. P. Brańskiego w ramach realizacji zadania

„Zróżnicowanie zawartości wybranych pierwiastków śladowych w utworach serii poznańskiej w obrębie zbiornika sedimentacji”.

Rozdział trzeci – *Geochemia pierwiastków ziem rzadkich*, 6-stronicowy, zawiera studium literaturowe dotyczące występowania REE w środowisku geologicznym. Doktorant skrótowo omawia również mineralogię REE oraz ich złoża. Warte podkreślenia jest to, że Doktorant dość szczegółowo omówił problematykę występowania REE w skałach ilastych, powołując się na przykłady badań z terenu Stanów Zjednoczonych, Portugalii, Iranu, Egiptu i Ugandy. W rozdziale tym, podobnie jak w całej pracy, znajduje się cały szereg uchybień związanych z nazewnictwem minerałów. W pracach naukowych pisownię minerałów należy stosować za Encyklopedią minerałów A. Maneckiego, 2004. Prawidłowe nazwy to goethyt, pirofyllit, baddeleyit, beidellit, bastnäsyty, montmorillonit, thorianit. Pewnym uproszczeniem jest również stwierdzenie, że nagromadzenia lantanowców o znaczeniu praktycznym są związane tylko z karbonatytami (za Ryką i Maliszewską, 1991). Nagromadzenia takie związane są również z różnymi odmianami syenitów alkalicznych czy alkalicznych granitoidów.

Rozdział czwarty – *Zakres i metodyka badań* o objętości 22 strony podzielony jest na trzy podrozdziały. Na pierwszą część składa się opis złóż, z których pochodziły pobrane do badań próbki. Łącznie do badań pobrano 129 próbek ilów z 18 złóż, których lokalizacja została przedstawiona na przeglądowej mapie geologicznej Polski. Podpis pod tą mapą (Rysunek 3) jest nazbyt lakoniczny, brak jest informacji czyjego autorstwa jest mapa geologiczna, objaśnienia powinny być uzupełnione o oznaczenie lokalizacji badanego złoża. W żadnym miejscu w dysertacji recenzent nie znalazł informacji o tym, czy Doktorant pobierał próbki samodzielnie czy też do badań zostały wykorzystane te same próbki, które były przedmiotem wcześniejszych badań Bojakowskiej i Brańskiego (2010). W dalszej kolejności Doktorant w sposób ujednolicony opisuje wszystkie złoża, z których zostały pobrane próbki. Opis dla jednego obiektu zamyka się w jednej stronie i składa się na niego kilkunastowersowy opis lokalizacji geograficznej oraz podstawowe dane zasobowe i parametry surowcowe zaczerpnięte z dokumentacji geologicznej złoża (o ile dokumentacja dane takie zawierała), szczegółowa mapa lokalizacyjna i obrazami z Geoportalu oraz tabelaryczny wykaz próbek pobranych z obiektu. Ta jednolitość opisu jest zaletą pracy. Niemniej w części tej recenzent dopatrzył się szeregu błędów. Mgr inż. J. Retka opisując skład frakcyjny używa zazwyczaj określeń: frakcja ilasta, pylasta, piaszczysta. Należy natomiast używać określeń: frakcja ilowa, pyłowa i piaszkowa. W konsekwencji najgrubsza frakcja to żwirowa, bo stosując nazewnictwo Doktoranta była by to frakcja żwirzasta. We wszystkich główkach tabel z wykazem próbek Autor używa określenia litostratygrafia, podczas gdy zawarte w tej kolumnie informacje to litologia próbek. Recenzent zupełnie nie rozumie skąd przy charakterystyce złoża Bojanice Doktorant pozyskał informacje o składzie ziarnowym występujących tam ilów: zawartość poszczególnych frakcji wynosi wg dysertacji: 0,01-0,14% frakcji ilowej, 14-45% frakcji pyłowej, 1-63% frakcji piaskowej. W tabeli nr 2 (Wyniki analizy areometrycznej) zeszytu Badania laboratoryjne z cytowanej Karty złoża Bojanice zawartości poszczególnych frakcji wynoszą: 13-84% frakcji ilowej, 14-45% frakcji pyłowej i 1-64% frakcji piaskowej, przy czym najwyższym udziałem frakcji piaskowej cechuje się warstwa przypowierzchniowa. Dla złoża Sośnica z kolei podana jest informacja o zawartości Fe_2O_3 w ilach, która zmienia się w granicach od 5,72 do 67,86%. Jest to raczej mało prawdopodobne.

Kolejny podrozdział dotyczy metodyki oznaczeń chemicznych. Widać w tym opisie profesjonalizm Doktoranta. Precyzyjnie opisano zastosowane metody analityczne, charakterystyki aparatury wraz z potencjalnymi ograniczeniami wynikającymi z możliwością interferencji.

Ostatni podrozdział zawiera informacje o zastosowanych obliczeniach statystycznych oraz wykorzystanych do normalizacji REE światowych standardach.

Rozdział 5 – *Wyniki*, jest najobszerniejszym rozdziałem w rozprawie, obejmuje 37 stron tekstu bogato ilustrowanego histogramami, wykresami zmienności i wykresami normalizacji badanych REE do chondrytu, World Shale Average (WSA), Post Archean Australian Shale (PAAS), North American Shale Composite (NASC) i Upper Continental Crust (UCC). W tekście znajdują się również obszerne zestawienia tabelaryczne zawierające wyniki oznaczeń chemicznych badanych próbek. W dość ujednolicony sposób Doktorant omawia kolejno uzyskane wyniki dotyczące pierwiastków ziem rzadkich, pierwiastków głównych i śladowych. Rozdział taki jest niejako obowiązkowy w rozprawie geochemicznej, jego lektura nie jest nigdy ekscytująca, zwłaszcza, gdy w pracy analizowano tak wiele pierwiastków, jak w recenzowanej pracy - 38. W takiej sytuacji Autor powinien maksymalnie unikać sekwencji wyliczania wyników na korzyść wizualizacji graficznej. Graficznie rozdział ten, jak wspomniałem, jest bardzo dobrze ilustrowany, ale pomimo to Doktorant jest bezlitosny dla czytelnika i nie zrezygnował z wyliczanki, czego najlepszym przykładem jest górna część strony 36. Autor kolejno wylicza poszczególne pierwiastki ziem rzadkich z ich wartościami minimalnymi i maksymalnymi, po czym płynnie przechodzi w wyliczankę ich średnich zawartości. Dokładnie te same informacje uzupełnione jeszcze o wartości średniej geometrycznej, mediany i odchylenia standardowego zawiera Tabela 26. Wątpliwość natomiast wzbudza dolna część tej tabeli. Autor obliczył parametry statystyczne dla sumy REE, LREE i HREE. Zdaniem recenzenta stworzył tym samym próbki wirtualne. O ile próbka o najwyższej zawartości istnieje realnie, jest to próbka nr 6 ze złoża Sośnica, o tyle próbka o minimalnej zawartości REE nie istnieje, bo w złożu Słowiany najniższa wartość sumy REE wynosi 58,79 mg/kg (tab. 28). Natomiast próbka nr 6 ze złoża Sośnica wymaga nieco szerszego komentarza, gdyż zawartość sumy REE w tej próbce jest trzykrotnie wyższa od następnej w kolejności pochodzącej ze złoża Mirostowice Dolne (545 mg/kg). Mnogość analizowanych pierwiastków spowodowała niewątpliwie u Doktoranta pewną mechaniczność działania. Zdaniem recenzenta należało więcej inwencji włożyć w projekcje histogramów zawartości pierwiastków. W wielu przypadkach ponad 90% wyników mieści się w jednym przedziale, a tylko pojedyncze wyniki znacząco odbiegają. W takiej sytuacji lepiej jest wydzielić wąskie przedziały, a pojedyncze odbiegające wyniki zawrzeć w przedziale powyżej wartości x . Dotyczy to przede wszystkim takich pierwiastków jak lantan, praeodym, neodym samar, europ, holm, mangan czy siarka.

Rozdział 6 to 35-stronicowa *Dyskusja*. Analizując zawartości REE w poszczególnych odmianach litostratygraficznych doktorant konstatuje, że na dość wyrównanym poziomie koncentracji badanych pierwiastków nieznacznie wyższymi zawartościami charakteryzują się ility zielone, a statystycznie najniższymi ility płomieniste. Warto zaznaczyć, że takie uszeregowanie opiera na wartościach średniej geometrycznej i mediany, a nie średniej arytmetycznej, która bywa zafałszowana przez pojedyncze wyniki znacząco odbiegające od pozostałych. Średnia geometryczna wynosi dla ilitów zielonych ($n=37$) 160 mg/kg, ilitów szarych ($n=37$) 158 mg/kg, a dla ilitów płomienistych ($n=55$) 140 mg/kg. Mediana wynosi odpowiednio 158 mg/kg, 142 mg/kg i 134 mg/kg. To dość niewielkie zróżnicowanie zawartości Doktorant ilustruje histogramami i wykresami średnich zawartości poszczególnych pierwiastków z grupy REE. Mankamentem histogramów jest to, że nie mają wszystkie tych samych wartości klas, natomiast wykresy średnich zawartości lepiej by spełniały swój cel gdyby oś zawartości była osią logarytmiczną. W obecnej projekcji tul i lutet są praktycznie widoczne. Opracowane histogramy rozkładu poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich z podziałem na litotypy dobrze ilustrują niewielką zmienność w ich obrębie. Doktorant przeprowadził również analizy korelacji REE z uwzględnieniem pierwiastków śladowych

oraz głównych, a jej wyniki zamieścił w formie sześciu tabel. Stwierdził brak istotnych korelacji między stężeniem REE a pierwiastkami śladowymi i głównymi w łłach płomienistych. W przypadku łłów szarych jest istotna dodatnia korelacja pomiędzy zawartościami fosforanów i REE. Łł zielone cechuje obecność ujemnych korelacji między zawartościami REE i glinu oraz miedzi i rubidu, a także między stężeniami HREE oraz chromu, ołowiu, wanadu i magnezu. Natomiast wbrew temu co utrzymuje Autor, korelacje REE i cyrkonu oraz HREE i uranu są istotnie dodatnie.

Przeprowadzona przez Doktoranta analiza anomalii europej wykazała, że wszystkie litotypy badanych łłów znormalizowane do chondrytu charakteryzują się wartościami niższymi od jedności, co wskazuje na utleniony charakter osadu. Dobrze ilustruje to górny rząd histogramów z figury 51, a w pełni wiarygodne dane statystyczne są zamieszczone w tabeli 39. Znacznie gorzej wygląda to w tekście komentującym te stosunki izotopowe (tekst pod fig. 51, dół str. 90), w którym Autor ewidentnie pomylił zbiory danych w trakcie opisywania. W tej części pracy Doktorant w wielu miejscach czyni porównania do podobnych analiz geochemicznych wykonywanych dla innych formacji łłpkowych (łłów paleogenu i neogenu środkowej Portugalii, ilastych residuów środkowej Ugandy, dolnopermskich łłowców formacji Havensville i Eskridge ze stanów Kansas i Oklahomy, eoceńskich i mioceńskich łłów smektytowych rejonu Fayum i Hamza w Egipcie, permskich łłów Iranu i lessów południowych Chin). Takie analizy zawsze ubogacają rozprawę i pozwalają wyciągać wnioski o bardziej ogólnym charakterze. Należy jednak przy tym mieć na uwadze różnice wynikające z uwarunkowań geologicznych, klimatycznych mających wpływ na sposób wietrzenia czy metodycznych, np. w niektórych przypadkach analizie poddawano nie całą objętość skały, a jedynie wybrane frakcje.

Doktorant przeprowadza również analizę stopnia zwietrzenia poszczególnych litotypów łłów serii poznańskiej w oparciu o Index of Compositional Variability (ICV) za Coxem i in., 1995 oraz Chemical Index of Weathering (CIW) za Harnoisem, 1988. Na tej podstawie Autor wysnuwa wniosek, że najwyższymi wskaźnikami wietrzenia ICV charakteryzują się łły płomieniste, a najniższymi łły szare.

Doktorant przeprowadził analizę zróżnicowania regionalnego łłów zbiornika sedimentacyjnego, w którym były deponowane łły formacji poznańskiej. Stwierdza, że generalnie w części wschodniej zwartości sumy REE są mało zróżnicowane, część zachodnia i południowo-zachodnia charakteryzuje się znacznie większą dynamiką zmian. Autor słusznie wiąże to ze zróżnicowanymi obszarami alimentacji. Skały platformy wschodnioeuropejskiej zasilające wschodnią część basenu miały niewątpliwie bardziej monotonną budowę geologiczną powierzchni terenu w trakcie sedimentacji badanej formacji w porównaniu z obszarem sudeckim, który dostarczał materiału dla części zachodniej i południowo-zachodniej. Jako dyskusyjne traktuję wnioski dotyczące zróżnicowania zawartości REE w regionach lubuskim i wrocławskim. Dla obydwu Sudety uznaje Doktorant za obszar alimentacji, sugerując, że znaczne zróżnicowanie zawartości REE wynika z lokalnej budowy geologicznej. Wyjaśnienie tej kwestii wymaga szczegółowych analiz paleogeograficznych, co nie leżało w zakresie badań Doktoranta.

Merytoryczną część pracy kończą *Wnioski* zawarte w 11 punktach dobrze puentujących wyniki przeprowadzonych badań.

Pracę uzupełnia starannie zrobiony spis cytowanej literatury oraz spisy rysunków i tabel znajdujących się w tekście.

Niżej podpisany podejmując się przygotowania recenzji z natury rzeczy skupił się na wychwyceniu i uwypukleniu słabszych czy dyskusyjnych stron pracy. Takie zadanie wynika z uregulowań prawnych, obowiązujących recenzentów prac doktorskich. Zebrany i opracowany materiał stanowi solidną podstawę do przygotowania dobrego artykułu naukowego.

Problematyka geochemii pierwiastków ziem rzadkich jest w ostatnich bardzo nośna, pojawia się bardzo wiele prac. Wnikliwa analiza geochemii REE i wzajemnych relacji pomiędzy pierwiastkami tej grupy pozwala wyciągać wiele wniosków o genezie, źródle pochodzenia i warunkach depozycji skał, w których występują. Doktorant wykazał się dobrym opanowaniem metod analizy danych geochemicznych, jest przy tym wytrawnym analitykiem chemicznym, zna wady, zalety i ograniczenia poszczególnych metod analitycznych, co jest cenne przy analizie danych. Podjęta próba określenia zmienności geochemicznej REE w poszczególnych litotypach iłów serii poznańskiej przyniosła jej Autorowi umiarkowany sukces. Doktorant jest osobą bardzo pracowitą, posiadał w wysokim stopniu wiedzę z dziedziny geochemii pierwiastków śladowych, w tym i grupy pierwiastków ziem rzadkich. Sprawnie posługuje się narzędziami informatycznymi, co pozwala Mu na dobrą wizualizację danych.

Wobec powyższego wyrażam opinię, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Jacka Retki „*Ocena zmienności geochemicznej pierwiastków ziem rzadkich w iłach serii poznańskiej w aspekcie ich litotypów*” spełnia wymagania ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr. 65, poz. 595 z późn. zmianami). Przedkładam więc Radzie Naukowej Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego wniosek o przyjęcie rozprawy doktorskiej mgr inż. Jacka Retki i dopuszczenie do publicznej obrony.



Warszawa, 30 czerwca 2016 r.