

Prof. dr hab. inż. Adam Piestrzyński
Katedra Geologii Żyłowej i Górnicej
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Akademia Górniczo-Hutnicza

Kraków 19.06.2022

Recenzja

Rozprawy doktorskiej p.t.: **Studium geochemiczno-mineralogiczne oraz geneza występowania pierwiastków rzadkich i towarzyszących w żyłowej mineralizacji cynonośnej w paśmie Starej Kamienicy w Sudetach**

Praca została wykonana przez **mgr Rafała Małka**, pod naukowym kierownictwem prof. dr hab. Stanisława Mikulskiego

Recenzja została wykonana na zlecenie Rady PIG-PIB, pismo z dnia Warszawa, 2 czerwca 2022, umowa z dnia 8.07.2022.

Wprowadzenie

Przedstawiona do oceny praca jest opracowaniem monograficznym, mającym wszelkie cechy pracy badawczej. Zawiera bardzo dobrze opracowany i obszerny materiał faktograficzny, uzupełniony szczegółowymi badaniami, mikroskopowymi, rentgenostrukturalnymi (XRD) oraz ilościowymi chemicznymi w mikroobszarze (WD-XRF, ICP-MS, GF-AAS (Graphite furnace atomic absorption spectrometry), LEO 1400 i Cameca SX-100) Zakres metod badawczych został dobrany prawidłowo. W pracy zostały przedstawione wyniki badań składu mineralnego i chemicznego pasma cynonośnego Starej Kamienicy. Praca składa się z sześciu dobrze opracowanych rozdziałów, w sumie są to 272 strony, w tym 14 stron z cytowaną literaturą. Dodatkowo, na końcu pracy umieszczono Załączniki tabelaryczne o objętości 100 stron.

Analizowana praca ma klasyczny układ. W rozdziale 4 przedstawiono wyniki badań, zaś w następnych przeprowadzona została dyskusja i interpretacja.

Ocena merytoryczna pracy

Wstęp

Doktorant określił tutaj dokładnie cel pracy, którym jest „określenie jakościowe i ilościowe pierwiastków towarzyszących mineralizacji cynowej

Str. 5, „Termin „pierwiastki rzadkie” odnosi się do pierwiastków współwystępujących w rudach kasytowo-siarczkowych,.....”

Nie jest to najlepsza formuła - pierwiastki rzadkie występują nie tylko w rudach kasytowo-siarczkowych

Akapit ze strony 6: „Wstępne wyniki badań autora nad cyną oraz towarzyszącymi jej metalami.....”

Chyba powinno się dodać autora, gdyż na ten temat napisano już sporo prac.

We wstępie przedstawione zostały tezy badawcze. Jest to dobry zwyczaj. Wytlumaczenia wymagają zapisy w pierwsze tezie:

Co znaczy bogata?, jeśli bogata to dlaczego towarzysząca?

2. Charakterystyka obszaru badań.

Jest to rozdział oparty o istniejące publikacje, przedstawiający zawiłości budowy geologicznej badanego obszaru. Doktorant porusza się w tym temacie z dużą wprawą, świadczącą o wiedzy nie tylko podręcznikowej. Przedstawione zostały również publikacyjne dane na temat sukcesji mineralnych i składy tych sukcesji.

Uzupełnieniem tego rozdziału jest podrozdział przedstawiający historię badań i prac górniczych.

Str. 14. „Łupki płonne” oznaczenia na Ryc. 4. Jest to wprowadzie cytowane za Michniewicz i in. 2006, jednak w tekście rozprawy łupki te zostały przecież zdefiniowane, jako muskowitowe.

3. Metodyka badań.....

Przedstawiona została również lista otworów wiertniczych oraz cztery profile z zaznaczonymi miejscami pobrania próbek. Lokalizacja otworów przedstawiona została na Ryc. 15. Wszystkie badania (WD-XRF, ICP-MS, LEO 1400 i Cameca SX-100 + mikroskop polaryzacyjny) zostały wykonane na próbkach, zakresy tych badań i metodyka oznaczeń zostały opisane w tym rozdziale.

Rozdział ten został opracowany starannie, aczkolwiek kilka zagadnień wymaga wyjaśnienia.

Uwagi

Tab. 4. W jakim lab. ? brak danych.

Str 41. Ryc. 16. Zaznaczono miejsca wykonanych analiz. Zdecydowanie brak jest geologii. Obecność geologii powinna pomóc w interpretacji otrzymanych wyników analiz XRF.

Str. 42. Na fotografiach odsłonięć brak punktów opróbowania.

Str 44. „Badanie geochemiczne 64 próbek z obszaru” – Jakich próbek ?, lokalizacja ? „metali szlachetnych (Au, Pt i Pd) 57 prób” – jakich próbek?

Str. 46 - Próbki złota 47 – jakich próbek?

Str. 49- brak jest limitów detekcji dla pierwiastków analizowanych metodą WDS

Str. 50 – Au-rodzime, czy metaliczne. ?

Str. 50 Pb M β , a nie np. La. System WDS na mikroanalizatorach typu mikrosonda, jest wystarczająco precyzyjny, aby rozdzielić linię PbM α od Sk α . Należy tylko przesunąć pozycję pomiaru tła poza te linie.

Str. 51. W jaki sposób wykonywano pomiary U, Th i Pb w celu oznaczenia wieku metodą CHIME ?

Str. 52 - ryc. 165 – gdzie jest ta rycina ?? Można ją odnaleźć dopiero na stronie 199. Nie jest to najlepszy sposób na demonstrację wyników. Można przecież wstawić fig. po raz drugi.

4. Wyniki

Jest to najobszerniejszy rozdział w całej pracy. W sumie jest to ponad 140 stron, z czego ponad 90 stron są poświęcone opisom badań mineralogicznych (podrozdział 4.3). Omówione są wyniki wraz z krótką charakterystyką i porównaniem do istniejących już danych literaturowych.

W rozdziale tym przedstawione zostały wyniki badań składu chemicznego wykonane przenośnym spektrometrem XRF, oraz metodą ICM MC i GF-AAS. Zestawienie tych wyników w jednej tabeli nie jest najlepszym rozwiązaniem. Są to zdecydowanie inne metody analityczne o innych zakresach badawczych i technice wykonywania pomiarów. W metodzie WD-XRF ważna jest morfologia analizowanej powierzchni. Doktorant nic na ten temat nie wspomina.

Wykres TAS (total alkalis-silica) jest ważnym elementem pokazującym skład głównych elementów łupków pasma Starej Kamienicy. Dyskusja wyjaśniająca zróżnicowanie składu jest uboga. Jak te wyniki pasują do opisywanej w innych publikacjach serii suprakrystalnej?

W rozdziale tym przedstawiona została analiza głównych analizowanych komponentów. Zestawienia analizowanych interwałów bilansowych i pozabilansowych przynosi trudne do interpretacji wyniki. Oddziałują one nie tylko na kształt rozkładów, ale również na analizę korelacyjną, analiza Pearsona daje dobre rezultaty dla rozkładów normalnych.

Zdaniem recenzenta najlepszy wynik doktorant osiągnął przeprowadzając analizę REE znormalizowaną do dwóch standardów: łupków europejskich i australijskich skał osadowych.

Do oceny wyników Doktorant wykorzystał analizy statystyczne i analizę czynnikową. Przy dużej ilości analiz analiza statystyczna jest czymś naturalnym. Co do wyników analizy czynnikowej można mieć pewne zastrzeżenia.

W podrozdziale 4.3 omówione zostały kolejno minerały skałotwórcze i akcesoryczne a następnie minerały kruszcowe rozpoznane w mikroskopie i minerały kruszcowe rozpoznane w mikroobszarze.

Na uwagę zasługuje nienazwany siarczek. Biorąc pod uwagę skład chemiczny jest to najprawdopodobniej odmiana stanninu np Sakuraiite. Doktorant cytuję tutaj wspólną pracę ze swoim promotorem, gdzie nazwa tego minerału jest wymieniona, w rozprawie pojawia się dopiero na Ryc. 141. Nasuwa się pytanie, o właściwości optyczne tego minerału i czy jest to faktycznie „nienazwany” minerał ?.

Ważnym fragmentem tego rozdziału są również opisy tellurków i selenków. Poszerza to informacje na temat polimetalicznego okruszczowania. Również informacje o Au-rodzimy i elektrum wskazują na szersze rozprzestrzenienie tych faz mineralnych.

Do dokonań Doktoranta należą opisy i analizy: tellurków, selenków, oraz allanitów, fluorowęglanów i arsenianów. Są to bardzo dobrze opracowane fazy mineralne przynoszące nowe, istotne dane o rozwoju pasma łupkowego Starej Kamienicy.

Wszystkie przedstawione opisy minerałów wskazują na głęboką znajomość Doktoranta problemów mineralogicznych. Składy chemiczne badanych faz mineralnych są poprawnie przedstawione w zbiorczych tabelach, wraz z podstawowymi danymi statystycznymi i porównane do wcześniejszych opracowań.

W podrozdziale 4.4 przedstawione zostały wyniki datowania monacytów, ksenotymu i uraninitów metoda CHIME. Są to wartościowe dane, aczkolwiek sam autor ma wątpliwości, co do niektórych wyników.

Uwagi:

Str. 54: „Tabela 6 przedstawia zestawienie średnich arytmetycznych zawartości poszczególnych pierwiastków dla każdego z badanych otworów wiertniczych, obliczonych dla całego mierzonego profilu ...” – potrzebne jest wyjaśnienie o celowości przyjętej metody obliczania średnich zawartości w otworze a np. nie średniej zawartości w wydzieleniach litologicznych. W jakich przedziałach były obliczane średnie ?

Wyjaśnienia wymagają różnice w zawartościach metali pomiędzy tab. 6 i 7 np. ceru i lantanu. Zamiast obszernego załącznika 26, który jest mało czytelny, lepszym rozwiązaniem może być tabela tylko z istotnymi korelacjami. Czy korelacja Br-As, lub Rb-Tl może coś wyjaśnić?. Takich przykładów można odszukać więcej.

Str. 92: niefortunne sformułowanie: „interpretować można jako powstanie pierwiastków tych grup w wyniku działalności odrębnego procesu geologicznego”,

- chyba chodzi tutaj o akumulację lub koncentrację tych pierwiastków a nie ich powstanie.

Str. 95: ”Obserwacje mikroskopowe w świetle przechodzącym „nie dowiodły”, że

Interesująca dla niniejszej pracy mineralizacja kasyterytowa i siarczkowa przyporządkowana jest do jednej lub kilku konkretnych odmian litologicznych łupków. Zdaniem recenzenta lepszym rozwiązaniem będzie stwierdzenie, co zostało dowiedzione.

Str. 102: „ksenomorficzne formy ziaren”. Ziarna zwykle są ksenomorficzne.

Str. 101: ziarno czy kryształ – agregat – skupienie ?. Co znaczy zapis: „automorficzne ziarno” ?. Przywołuję definicję ziarna zapisaną w Słowniku Petrograficznym Ryka, Maliszewska: 1) okrusz mineralny, 2) zbiorcza nazwa składników skalnych: klastycznych, bioklastycznych, biogenicznych itp.

Str. 102: „skupiska” czy skupienia?

Str. 102: „Ponadto autor przypuszcza, że część kasyterytu bezbarwnego mogła powstać wskutek rekryształizacji wcześniejszego kasyterytu brązowego” dlaczego tylko część? Co się stało przy rekryształizacji z żelazem, które wchodzi w skład kasyterytu gąbczastego?

Str. 131: „Piryty w obrazie mikroskopowym cechuje jasnożółta (delikatnie słomkowa) barwa, wyraźny relief i silna anizotropia”. Czy to przypadkiem nie jest markasyt. Piryty zwykle jest izotropowy, aczkolwiek domieszki As wywołują słabą anizotropię.

Str. 148: jeśli zestaw nie zawiera tlenu, wystarczy dorobić widmo EDS. To potwierdzi udział tlenu w składzie. Generalnie tok rozumowania Doktoranta jest prawidłowy.

Str. 160-161: costibit i kosalit – składy ilościowe tych minerałów były również sygnalizowane przez: Piestrzyński, Mochnacka (2003).

Str 167. Co to jest za ulmanit, który ma 23 % Bi (Tab. 30)

Str. 167, np. Tab 30. We wszystkich tabelach prezentujących statystyczne informacje o składach mineralnych minerałów, jako minimum wstawiana jest wartość „0”. Zdaniem recenzenta zamiast liczby „0” powinny zostać wstawione poziomy oznaczalności np. $\leq 0.02\%$.

Pytanie do Doktoranta – Czy w badanych próbkach nie stwierdził obecności tetraedrytu, staninu i n.p. pirargirytu ?. Minerały te były opisywane wcześniej i są cytowane w pracach Jaskólski, Mochnacka (1959, Wiszniewska (1984) czy Piestrzyński, Mochnacka 2003.

Rozdział 5 – Dyskusja wyników.

Trochę dziwne jest kryterium „dodatkowe” (100ppm) zastosowane przez Doktoranta. Największe wzbogacenie wykazuje ren (tab. 50), pierwiastek ten z przyczyny tego kryterium nie trafił do grupy pierwiastków towarzyszących ani nawet do grupy pierwiastków rzadkich, pomimo, że jego stopień wzbogacania jest wyższy od złożowych koncentracji pierwiastka jakim jest cyna. Poziom 100 ppm w przypadku Re będzie wartością złożową.

Podobnie pozycja Br, jako pierwiastka rzadkiego, wydaje się dziwna. Wymaga to wyjaśnienia Doktoranta. W tabeli 50 brak jest przeliczenia uranu. Jego podawana zawartość w skorupie ziemskiej wynosi 1,8ppm. Dlaczego zostało pominięte przeliczenie, które zostało zastosowane do wszystkich pozostałych pierwiastków ?.

„Wykonany model analizy czynnikowej pogrupował badane pierwiastki wykazujące wzajemne powiązania geochemiczne”. Recenzent ma wątpliwość, czy analiza czynnikowa pogrupowała pierwiastki wykazujące powiązania geochemiczne. Wytypowany czynnik 1 wydaje się być logiczny, ale dlaczego brak w nim takich pierwiastków jak La i Ce. Do czynnika 2 nie pasują takie pierwiastki jak Tl oraz La i Ce. Cyna jest pierwiastkiem o koncentracjach złożowych. Na dodatek występuje w udokumentowanych 2 etapach tworzenia się kasyterytów. Występuje również w minerałach siarczkowych, jak również w postaci podstawień w siarczku. Rozdzielenie etapu tlenkowego Sn od etapu siarczkowego proponowane przez Doktoranta wydaje się być logiczne. Doktorant nie miał możliwości analizy zespołu siarczkowego ze stref złożowych Sn. Stąd prawdopodobnie analiza wykazała jedynie niskie wartości korelacji. Nasuwa się następne – czy Doktorant mógł wykorzystać istniejące dane np. z dokumentacji Gierczyna?

Mankament przeprowadzonej analizy czynnikowej polega na tym, że do analiz chemicznych nie pobrano prób ze stref złożowych Sn. Doktorant wskazuje na brak rdzeni ze strefy

złożowej. Z tego powodu uzyskane wartości są przypuszczalnie zaniżone. Dotyczyć to może również innych pierwiastków, których wzajemne powiązania są wątpliwe np U-Sn. Brak danych ze strefy złożowej nie jest winą Doktoranta, jednak interpretacja otrzymanych wyników powinna zostać przyjęta z dużą ostrożnością.

Zapis ze str. 205 „jednak cyna nie znajdowała się w większości zestawów analitycznych WDS”, nie tłumaczy Doktoranta, że pierwiastek ten nie był analizowany. Do interpretacji wyników analizy czynnikowej należy podchodzić ostrożnie. W rozdziale dotyczącym badań geochemicznych brak jest informacji na temat sposobu przygotowania próbek do analiz geochemicznych. Z jakiej naważki wykonywane były oznaczenia, w jaki sposób próbka była uśredniania. Brak danych dotyczących masy próbki wyjściowej. Czy rozpuszczane próbki na analizę Au i Pt posiadały masę 30g ?.

Str. 206: „Świadczą o tym formy zastępowania i krystalizacji kasyterytu bezbarwnego wewnątrz kasyterytu brązowego z pozostawieniem relików kasyterytu brązowego na krawędziach ziaren”. W takim procesie, relikty kasyterytu powinny pozostać w centrum agregatów nowopowstałego kasyterytu.

W czynniku 3 występują dwie grupy pierwiastków. Br i Ag nie pasują tutaj do pozostałych metali.

Str. 207: „Miejscami rozpoznano współwystępowanie minerałów-nośników REE i arsenopiryty, co może potwierdzać dodatnią korelację As z Ce”. To stwierdzenie wymaga wyjaśnienia. Co oznacza „miejscami”. Czy może chodzi tutaj o istnienie podstawień As w grupie allanitów?. Występowanie tych minerałów zostało opisane przez Doktoranta.

Wg Doktoranta czynnikiem 4 są: Zn, Cd i tlenki Fe i P oraz dodatkowo SiO₂. Nasuwa się tutaj pytanie dlaczego analiza czynnikowa a nie próba wytłumaczenia prostej korelacji Zn-Fe?. Siarczek cynku jest niewątpliwie głównym nośnikiem Zn. Wiadomo jest jednak, że Zn wchodzi w strukturę spinelu (np. ghanitu), który występuje w strefie łupkowej Starej Kamienicy i np. wilemintu (Zn₂SiO₄) czy rzadkiego genthelvitu (Zn₄Be₃(SiO₄)₃S)) (Galetsky i Romanyuk, 2011: Heoloho-heokhimichni umovy formuvannya perzhans'koho rodovyshcha henthel'vinu. Zapysky Ukrayins'koho Mineralohichnoho Tovarystva, 8, 41-44.). Nic, więc nie stoi na przeszkodzie, aby Zn korelował się również z krzemianami.

Czynnik piąty został opisany przez Doktoranta, jako elementy tworzące minerały skałotwórcze. Skąd zatem znalazł się tutaj Re ?, który zwykle występuje razem z niektórymi siarczkami (molibdenit, chalkozyn).

W czynnik szósty włożona została większość metali, ale dlaczego nie Zn czy Fe ?.

W proponowanym modelu znalazły się również pierwiastki niedopasowane, takie jak Y, Ge, W, Pb, Ga, Ni i Pt. Faktycznie występują one w różnych procesach geologicznych. Jednak obecność W i Pb została potwierdzona fazami mineralnym: wolframit i np. galena. Pierwiastki te wykazują znaczne zubożenie w łupkach Starej Kamienicy. Czy przypadkiem ich „zubożenie” w analizowanych łupkach nie jest wynikiem przesunięcia ich w trakcie procesu rekrytalizacji w strefy wzbogacone w Sn, które nie były przedmiotem analizy. Porównanie zawartości tych pierwiastków i nie tylko tych z publikowanymi danymi (publikacje Mochnackiej, Michniewicz, Wiśniewskiej, Szalamacha i Szalamacha oraz Foltyn et. al.) i/lub dokumentacją mogłoby być podstawą geochemicznej interpretacji procesów mineralizacji pasma łupkowego. Taką interpretację przeprowadza Doktorant w podrozdziale „dyskusja z wynikami innych

autorów. Z dyskusji wynika wyraźnie, że strefy łupków krystalicznych Starej Kamienicy charakteryzują się dużą zmiennością występowania różnorodnych faz mineralnych. Dane uzyskane przez Doktoranta dostarczają szeregu informacji na temat składu mineralnego pasma łupkowego Starej Kamienicy. Poruszony temat badawczy nie jest odkrywczy. Przynosi jednak usystematyzowanie wiedzy i nowe dane (nowo zidentyfikowane minerały) na temat okruszczenia pasma łupkowego. Cenne są wyniki datowania wieku bezwzględnego niektórych minerałów.

Doktorant na podstawie przeprowadzonych badań przedstawia swój pogląd na temat sukcesji mineralnej. Zdaniem Recenzenta umieszczenie minerałów, które są nośnikami REE na etapie sedymentacyjnym jest słabo udokumentowane. Pozostała część sukcesji jest rozwiązana poprawnie.

Podsumowaniem dokonań Doktoranta jest niewątpliwie ostatni fragment rozprawy. Doktorant skłania się do istniejących już wcześniej poglądów hydrotermalnych na genezę badanego materiału mineralnego. Podpiera się tutaj wykonanymi datowaniami wieku bezwzględnego wybranych minerałów i analizą istniejącej literatury.

Wniosek końcowy:

W rozumieniu ustawy o tytule naukowym i stopniach naukowych (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z roku 2003) oraz rozporządzenia Ministra Edukacji z dnia 14 grudnia 2005 roku w sprawie szczegółowego trybu przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim i habilitacyjnym stwierdzam, że przedstawiona do recenzji praca badawcza o charakterze monograficznym, spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim. Zakres wykorzystania metod badawczych stosowanych zwykle w badaniach mineralogicznych i geochemicznych, jak również prawidłowa interpretacja wyników badań świadczą o dojrzałości naukowej Doktoranta. Przedstawiona do oceny rozprawa jest obszernym objętościowo opracowaniem.

Wyszczególnione uwagi mają charakter dyskusyjny, które powinny zostać usunięte i/lub przedyskutowane podczas publicznej obrony. Pomimo szeregu uwag, wyszczególnionych zwykle na końcu rozdziałów, stawiam wniosek do Rady Naukowej Instytutu Geologicznego w Warszawie o dopuszczenie Pana mgr Rafała Małka do dalszego postępowania przewidzianego regulaminem przewodu doktorskiego tj. obrony publicznej. Praca zawiera obszerne, spojrzenie na wielokrotnie badany obiekt. To było duże wyzwanie, tym bardziej, że Doktorant nie miał dostępu do próbek ze stref złoża bilansowego Sn. Do dokonań Doktoranta należą opisy i analizy: tellurków, selenków, oraz allanitów, fluorowęglanów i arsenianów.



Prof. Adam Piestrzyński