

Prof. dr hab. Agnieszka Gałuszka
Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach
Instytut Chemii
Zakład Chemii Analitycznej i Geochemii Środowiska
25-406 Kielce
ul. Uniwersytecka 7

Kielce, 28.08.2023 r.

Recenzja pracy doktorskiej pt. „Charakterystyka fazowa i chemiczna żużli hutniczych ze Starego Zagłębia Miedziowego oraz ich wpływ na środowisko” napisanej przez mgr Katarzynę Derkowską pod kierunkiem dr. hab. Jakuba Kierczaka, prof. UW r jako promotora i dr hab. Anny Potysz jako promotora pomocniczego w Zakładzie Petrologii Eksperymentalnej Instytutu Nauk Geologicznych, na Wydziale Nauk o Ziemi i Kształtowania Środowiska Uniwersytetu Wrocławskiego

Wprowadzenie

Recenzja została wykonana na podstawie pisma informującego o powołaniu mnie przez Radę Dyscyplin Naukowych Nauki o Ziemi i Środowisku oraz Geografia Społeczno-Ekonomiczna i Gospodarka Przestrzenna na recenzenta rozprawy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Derkowskiej pt. „Charakterystyka fazowa i chemiczna żużli hutniczych ze Starego Zagłębia Miedziowego oraz ich wpływ na środowisko”.

Temat rozprawy dotyczy historycznych żużli hutniczych występujących na obszarze Starego Zagłębia Miedziowego (ośrodki Leszczyna i Kondratów). W pracy można wyróżnić dwa różne kierunki badawcze – pierwszy dotyczy odtworzenia technologii wytopu rud, a drugi oddziaływania żużli na środowisko. Doktorantka w rozprawie określiła te dwa kierunki jako „blok archeometryczny” i „blok środowiskowy”. Powyższa tematyka wpisuje się w nurt badawczy realizowany przez promotora pracy, dr hab. Jakuba Kierczaka, prof. UW r i promotora pomocniczego, dr hab. Annę Potysz, pracowników Zakładu Petrologii Eksperymentalnej Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego. Wieloletnie doświadczenie w zakresie badania żużli hutniczych, udokumentowane publikacjami w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym, przyczyniło się do wysokiej pozycji naukowej grupy badawczej z Instytutu Nauk Geologicznych UW r wśród specjalistów zajmujących się badaniem żużli hutniczych oraz zapewniło bardzo dobre warunki do realizacji pracy doktorskiej Pani mgr Katarzyny Derkowskiej.

Uwaga formalna

Zgodnie z Ustawą z dnia 14 marca 2003 r., o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity: Dz.U. 2017 r., poz. 1789 z późn. zm.) rozprawa doktorska może mieć formę „spójnego tematycznie zbioru artykułów opublikowanych lub przyjętych do druku w czasopismach naukowych”. Jedna z publikacji uwzględnionych w rozprawie jako manuskrypt będący w recenzji w czasopiśmie Geochemistry, nie spełnia ustawowego wymogu opublikowania. Manuskrypt ten (Derkowska K., Pietranik A., Kierczak J., Derkowski P., Ettler V., Mihaljevič M., Oxidized and sulfide Cu deposits associated with the Kupferschiefer formation: new implications from Pb isotopes) nie został uwzględniony jako część rozprawy podczas przygotowania recenzji.

Ocena redakcyjna części opisowej rozprawy doktorskiej

Przedstawiona do oceny rozprawa jest zbiorem trzech opublikowanych artykułów wraz z opisem badań, uzupełnionych szczegółową charakterystyką treści publikacji. Poza elementami standardowymi dla prac doktorskich mających postać zbioru publikacji, tj. wymaganym ustawowo streszczeniem w

języku polskim i angielskim, celem pracy oraz wprowadzeniem teoretycznym i omówieniem publikacji, w rozprawie można znaleźć dodatkowo wydzielone części „Wstęp i format pracy”, „Przedmowę i podziękowania”. Umieszczenie dodatkowych podziękowań, poza tymi, znajdującymi się tuż po stronie tytułowej jest zdaniem recenzenta niepotrzebne. Zwłaszcza, że te drugie, obszernie podziękowania mają postać bardzo osobistego przekazu, niekoniecznie zgodnego z naukowym stylem pisanie prac. Nowym elementem, niespotykanym dotychczas przez recenzenta w pracach doktorskich są główne wnioski w formie haseł. Przydatne dla czytelnika pracy są załączone do tekstu wykaz skrótów oraz spisy rysunków i tabel. Ponieważ wszystkie publikacje ze zbioru są wieloautorskie, w jednym z załączników umieszczono odpowiednie oświadczenia współautorów o ich osobistym wkładzie do powstania prac. Na końcu rozprawy umieszczone są pliki uzupełniające do artykułów. W większości składają się na nie bardzo obszerne tabele z wynikami analiz chemicznych. Na ostatniej stronie rozprawy (str. 198) znajduje się informacja o finansowaniu badań z dwóch projektów – Diamentowy Grant pt. „Analiza środowiskowego wpływu historycznych żużli hutniczych z okolic Leszczyny i Kondratowa” oraz PRELUDIUM18 pt. „Stabilne izotopy miedzi i żelaza jako wskaźniki pochodzenia zabytków nieżelaznych - walidacja do badań proveniencji metali”.

Część opisowa pracy świadczy o dobrym opanowaniu umiejętności pisanie prac naukowych przez Doktorantkę. W części tej znajduje się jedna tabela i 16 rysunków, które w większości są powieleniem rysunków umieszczonych w publikacjach ze zbioru publikacji. Nie jest to błędem ponieważ ułatwia czytelnikowi lekturę i nie jest on zmuszony do sięgania do oryginalnych artykułów, natomiast skoro opis przygotowano w języku polskim, tekst w tabeli oraz na rysunkach w części opisowej powinien również być w tym języku. Praca jest napisana poprawną polszczyzną, ale wiele terminów ma formę kalki językowej z języka angielskiego, np. „zeterminowanie” (powinno być „ustalenie”), „precypitacja” (powinno być: „wytrącanie się”), „fluidy” (powinno być: „roztwory”), „konglomeraty” (powinno być: „zlepieńce”), „fundamentalne znaczenie” (powinno być: „zasadnicze znaczenie”), „wertikalne rozmieszczenie pierwiastków” (powinno być: „pionowe rozmieszczenie pierwiastków”), „warunki oksydacyjne” (powinno być „warunki utleniające”), „obszar dotknięty hutnictwem” (powinno być: „pole hutnicze”), „skład chemiczny w punkcie” (powinno być: „skład chemiczny w mikroobszarze”), „potencjał do neutralizacji kwasowości” (powinno być: „zdolność do zobojętniania kwasu”), „metaliczne pierwiastki” (powinno być „metale”). Mimo staranności w przygotowaniu spisu literatury wykorzystanej w części opisowej, dwie z cytowanych w tekście publikacji, nie zostały w nim umieszczone. Są to: „Alderton i in., 2016” (artykuł cytowany dwukrotnie na str. 6) oraz „Warchulski i in., 2022” (artykuł cytowany na str. 23). Dodatkowo, w pracy znajdują się drobne błędy, które przytaczam z obowiązku recenzenta:

Str. 5: „Błazińska, Bossowski, 1979” powinno być „Bałazińska, Bossowski, 1979”.

Str 7: „piryt (FeS)” powinno być „piryt (FeS₂)”.

Str 10: hałda WP3 w Leszczynie powinna być opisana jako stanowisko 1B, a nie 2A (linijka 28).

Str. 20: „Putirka 1996, Putirka 2003” powinno być „Putirka i in., 1996; 2003”.

Str. 25 i 130: „Derkowska i in., 2021” powinno być „Derkowska i in., 2021a”.

Str. 34: „Sionetti” powinno być „Simonetti”, „Stos-Gale i Gale, 2006” powinno być „Stos, Gale, 2006”.

Str. 132: „Derkowska K., Świerk M., Nowak K., 2021” powinno być „Derkowska K., Świerk M., Nowak K., 2021a”.

Ocena merytoryczna rozprawy doktorskiej

Część opisowa rozprawy rozpoczyna się od charakterystyki obszaru badań, w tym bardzo dobrze przedstawionej budowy geologicznej oraz historii górnictwa i hutnictwa miedzi. Kolejno,

scharakteryzowano materiał badawczy, który stanowią żużle hutnicze, skały, gleby, wody i osady ze strumienia Prusicki Potok. W części tej znajduje się także krótki opis sześciu profilów glebowych, z których pobierano próbki do badań. Szkoda, że oprócz ogólnego opisu, często ograniczonego do podania miąższości poszczególnych poziomów, nie przedstawiono zdjęć odkrywek glebowych lub szkiców profilów z zaznaczeniem podstawowych cech obserwowanych w terenie (barwa, luźne skały, korzenie roślin itp.). Zarówno w tekście, jak i w publikacjach brakuje szczegółowego opisu etapu pobierania próbek i ich wstępnego przygotowania do badań. Jest to szczególnie ważne ze względu na heterogeniczny charakter badanych próbek zmienionych przez długotrwałą działalność antropogeniczną na obszarze badań.

Następnym zagadnieniem poruszonym w części opisowej rozprawy jest dość szczegółowe przedstawienie treści publikacji włączonych do zbioru. Po tej części w pracy umieszczono odbitki publikacji. Rozprawę kończą: dwustronicowe podsumowanie zatytułowane „Najważniejsze osiągnięcia i znaczenie pracy”, spis literatury cytowanej w części opisowej, spis rysunków, tabel oraz załączniki, wśród których znajdują się oświadczenia współautorów publikacji oraz materiały uzupełniające do dwóch publikacji.

Włączone do cyklu publikacje są wieloautorskimi artykułami naukowymi, w których Doktorantka jest pierwszym autorem i autorem do korespondencji. Jej istotna rola w zespołach autorskich, oszacowana na wkład procentowy 50% w pierwszej, 90% w drugiej i 60% w trzeciej publikacji, może być uznana za wiodącą, biorąc pod uwagę liczbę współautorów (4 w pierwszej, 2 w drugiej i 6 w trzeciej publikacji). Powyższą tezę potwierdzają także informacje o zakresie merytorycznym wkładu Doktorantki do publikacji, zawarte w dołączonych do pracy oświadczeniach podpisanych przez wszystkich współautorów. Wkład ten był identyczny w trzech ocenianych publikacjach i obejmował: opracowanie koncepcji pracy, finansowanie badań, udział w pracach terenowych, przeprowadzenie analizy formalnej, realizację badań, opracowanie metodologii, weryfikację danych, przygotowanie manuskryptu, rysunków i tabel, kontakt z wydawnictwem i wprowadzenie poprawek sugerowanych przez recenzentów.

Pierwszy ze zbioru artykułów zawarty w rozprawie doktorskiej został opublikowany w 2020 roku w czasopiśmie *Journal of Archaeological Science*. Nosi on tytuł: „Towards better reconstruction of smelting temperatures: Methodological review and the case of historical K-rich Cu-slags from the Old Copper Basin, Poland”. Jest to publikacja, której tematyka mieści się w nurcie geoarcheologicznym rozprawy. Jak wskazuje tytuł, część publikacji jest poświęcona przeglądowi metodyki badań nad odtwarzaniem temperatur wytopu metali z rud. Artykuł nie jest jednak typowym przeglądem literatury, ponieważ istotną jego częścią jest studium przypadku – badania żużli hutniczych z Leszczyny i Kondratowa.

Autorzy dokonali wnikliwej analizy 25 opublikowanych prac, w których zastosowano różne podejścia do wyznaczania temperatur wytopu metali na podstawie badań historycznych żużli hutniczych. Najważniejsze informacje na ten temat zostały zestawione w Tabeli 1. O bardzo dobrej znajomości opisywanego w publikacji zagadnienia świadczy zestawienie mocnych i słabych stron metodologii badań w kolejnych podrozdziałach publikacji. Znając je, Autorzy wykorzystali wyniki badań 33 próbek żużli z czterech stanowisk zlokalizowanych na obszarze Starego Zagłębia Miedziowego do porównania metod rekonstrukcji temperatur wytopu miedzi. Zdaniem Autorów, takie porównanie nie było dotąd przeprowadzone w literaturze przedmiotu. Przeprowadzone badania wykazały, że najlepszym sposobem rekonstrukcji temperatur krystalizacji jest modelowanie termodynamiczne, umożliwiające badania różnorodnych odpadów hutniczych, także tych, krystalizujących w warunkach braku równowagi termodynamicznej. Jego zastosowanie pozwoliło ustalić, że najstarsze żużle,

pochodzące z XVIII w. powstały w temperaturze około 1225°C, a najmłodsze, XIX/XX-wieczne – odpowiednio, około 1400°C. Zakres temperatur krystalizacji początkowej badanych próbek mieścił się pomiędzy 1184°C a 1445°C. W celu weryfikacji poprawności wyników modelowania, dodatkowo przeprowadzono badania z użyciem dyfrakcji rentgenowskiej żużli w temperaturze pokojowej (22°C) oraz po ogrzaniu do temperatur 900°C i 1200°C. Autorzy wprowadzili pojęcie „interwału krystalizacji” oznaczające różnicę temperatur między solidusem a likwidusem, którego wartość może być wykorzystana do przybliżonej oceny czasu wytopu rudy.

Publikacja ma wysoki poziom merytoryczny, jest obszernym i bardzo wartościowym opracowaniem dla specjalistów zajmujących się badaniem żużli hutniczych. Autorzy wykazali w niej doskonałą znajomość tematycznego zagadnienia. O jej znaczeniu świadczy duża liczba cytowań, wynosząca 16 wg. bazy Scopus, co dla publikacji z 2020 r. jest wartością ponadprzeciętną.

Drugi ze zbioru artykułów stanowiących rozprawę doktorską, opublikowany w 2021 r. w czasopiśmie *Minerals*, jest kontynuacją i poszerzeniem tematyki geoarcheologicznej. Nosi on tytuł „Reconstruction of copper smelting technology based on 18–20th-century slag remains from the Old Copper Basin, Poland”. Jest to publikacja, w której Doktorantka wykazała największy wkład w jej powstanie, pozostali dwaj współautorzy uczestniczyli jedynie w pracach terenowych i opracowaniu koncepcji badań oraz korekcie manuskryptu.

Badania, których wyniki przedstawiono w artykule były prowadzone w Leszczynie i Kondratowie, czyli na tych samych stanowiskach, które były przedmiotem badań w pierwszym z artykułów w rozprawie doktorskiej. Oprócz żużli (26 próbek) analizom chemicznym i mineralogicznym poddano także próbki skał (5 próbek). Celem badań było dokonanie rekonstrukcji warunków panujących podczas wytopu miedzi z rud. Metody, z których korzystano do analizy próbek obejmowały mikroskopię optyczną, skaningową mikroskopię elektronową z EDS, proszkową dyfraktometrię rentgenowską do analiz składu mineralnego oraz różnorodne techniki spektroskopowe (spektroskopię fluorescencji rentgenowskiej, optyczną emisyjną spektrometrię z plazmą wzbudzoną indukcyjnie i spektrometrię mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie) oraz mikrosondę elektronową do analiz chemicznych. Do analizy danych wykorzystano także dostępne źródła historyczne dotyczące hutnictwa miedzi na obszarze badań.

Wyniki analiz umożliwiły dokonanie szczegółowej charakterystyki morfologii próbek żużli, ich składu mineralnego i chemicznego. Na podstawie składu fazowego wyróżniono pięć typów żużli o zróżnicowanych proporcjach między zawartością szklawa, faz metalicznych i innych faz mineralnych. Typy te odzwierciedlały skład stopu i warunki krystalizacji. W dyskusji wyników zawarte są informacje o prawdopodobnym składzie rudy i dodatków, konstrukcji pieców, temperaturze wytopu rudy, atmosferze w jakiej zachodził ten proces, temperaturze stygnięcia, ilości wytworzonych odpadów hutniczych. Interpretacja wyników badań potwierdza posiadanie przez Doktorantkę specjalistycznej wiedzy z zakresu mineralogii, geochemii żużli hutniczych oraz historii hutnictwa miedzi. Jednocześnie, publikacja dowodzi umiejętności prowadzenia przez Doktorantkę badań, szczególnie właściwego doboru metod badawczych do celu badań, poprawnej analizy uzyskanych wyników i wyciągania wniosków.

W najnowszej z publikacji wchodzących w skład rozprawy doktorskiej, która ukazała się w 2023 r. w czasopiśmie *Applied Geochemistry*, zawarto analizę potencjalnego wpływu na środowisko żużli hutniczych ze Starego Zagłębia Miedziowego. Artykuł ten ma tytuł „Combined approach for assessing metal(loid)s leaching, mobility and accumulation in a specific near-neutral (pH) environment of a former Cu-smelting area in the Old Copper Basin, Poland”. Badania, których wyniki przedstawiono w artykule były prowadzone w okolicach historycznej huty miedzi w Leszczynie. Do analiz pobrano 21

próbek żużli, gleby powierzchniowe (z poziomów O i A), gleby z 6 odkrywek, z uwzględnieniem poziomów glebowych, 16 próbek skał miedzionośnych oraz wody i osady ze strumienia Prusicki Potok.

Artykuł porusza wiele wątków środowiskowych i jest ciekawym opracowaniem, przygotowanym na podstawie bardzo dużej ilości danych pochodzących z analiz mineralogicznych, chemicznych i eksperymentów laboratoryjnych (ekstrakcji pierwiastków śladowych z zastosowaniem jako ekstrahentów roztworu imitującego skład kwaśnych opadów (pH 4,2), EDTA i szczawianu amonu). W glebach oznaczono także podstawowe parametry fizykochemiczne, a w żużlach określono zdolność do zobojętniania kwasu. Różnorodność próbek i oznaczanych w nich parametrów i składników jest tak duża, że z pewnością trudno było Autorom odnieść się szczegółowo do wszystkich zagadnień. W artykule nie przedstawiono wszystkich wyników analiz chemicznych, które są zawarte w załączniku jako materiał uzupełniający do publikacji. Należy wysoko ocenić sposób podejścia do prowadzenia badań środowiskowych, który uwzględnia specyfikę obszaru badań. Na podkreślenie zasługuje wykorzystanie do wyznaczenia współczynników wzbogacenia lokalnego tła geochemicznego, a nie wartości klarków, co często jest spotykane w publikacjach z zakresu geochemii środowiska. Recenzent nie jest zwolennikiem eksperymentów laboratoryjnych, ale wyniki uzyskane z symulacji kontaktu żużli z laboratoryjnie przygotowanym kwaśnym opadem o pH 4,2 są dość niepokojące. W tym miejscu warto by było się odnieść do danych np. pochodzących z monitoringu regionalnego na temat odczynu opadów atmosferycznych na obszarze badań, który wynosi 5-6 (dane z GIOŚ), a być może zamiast zużywać odczynniki chemiczne, lepiej by było pobrać lokalny opad i przeprowadzić eksperyment laboratoryjny w bardziej zbliżonych do naturalnych warunkach.

W publikacji wyznaczono dwa rodzaje wartości tła geochemicznego na podstawie badania gleb z poziomów O i A rozwiniętych na skałach pozbawionych mineralizacji miedziowej oraz rozwiniętych na skałach, w których występuje mineralizacja miedziowa. Za wartości tła geochemicznego uznano średnie z uzyskanych wyników, jednak obliczenia wykonane w oparciu o oryginalne wyniki zawarte w materiałach uzupełniających nie dają średnich, które są podane jako wartości tła geochemicznego w Tabeli 2 w artykule. Dla przykładu, stężenia miedzi w glebach rozwiniętych na skałach z mineralizacją miedziową, uwzględnione przy wyznaczaniu tła geochemicznego, wynosiły: 2139 mg/kg, 1076 mg/kg, 453 mg/kg, 1378 mg/kg i 1300 mg/kg (średnia arytmetyczna = 1269 mg/kg; średnia geometryczna = 1133 mg/kg). Średnie te nie pokrywają się z wartością tła geochemicznego w Tabeli 2, która wynosi 1223 mg/kg. Podobnie, średnia arytmetyczna dla zbioru wyników oznaczeń miedzi w glebach rozwiniętych na skałach bez mineralizacji miedziowej (GB1) wynosi 64 mg/kg, a średnia geometryczna wynosi 49 mg/kg, w Tabeli 2 podano wartość GB1 równą 84 mg/kg. Podobne różnice występują także w przypadku Zn, Pb, Ni, Co i Ba. Pewne wątpliwości budzi włączenie do zbioru danych, z których wyznaczono wartości tła geochemicznego wyników badań próbek z poziomów B i C. W przypadku tła geochemicznego wyznaczonego dla gleb rozwiniętych na skałach z mineralizacją miedziową, stanowią one 2 z 5 badanych próbek. Zaobserwowane różnice w stężeniach pierwiastków śladowych między poziomami O i A oraz B i C wynikają z naturalnych cech gleby i są związane z jej genezą. Zdaniem recenzenta, jeśli znacząca większość próbek pobranych do badań pochodzi z powierzchniowych poziomów glebowych, to tło geochemiczne należałoby wyznaczyć z tych samych poziomów.

W publikacjach dotyczących oceny wpływu działalności człowieka na środowisko rzadko przeprowadzone są tak szczegółowe badania, z tak dużą ilością danych jak te, przedstawione w omawianej publikacji. Co więcej, wyniki, których nie omówiono w publikacji, a są umieszczone w materiałach uzupełniających mogą i powinny być wykorzystane w przyszłych artykułach Doktorantki. Poza publikacją, której manuskrypt zamieszczono w rozprawie, choć ma status „w recenzji”, wyniki

badzeń środowiskowych przeprowadzonych przez Doktorantkę stanowią duży potencjał do przygotowania kolejnych opracowań naukowych.

Podsumowanie

Rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny Derkowskiej jest wartościowym opracowaniem, które wskazuje na rozległe możliwości wykorzystania wiedzy z zakresu nauk o Ziemi i środowisku, szczególnie mineralogii i petrologii, w archeologii i ochronie środowiska. Lektura rozprawy ujawnia szerokie zainteresowania Doktorantki, ale także Jej kompetencje i dużą wiedzę teoretyczną zarówno w geoarcheologii, geochemii środowiska, jak i w dyscyplinach pokrewnych. Przygotowując rozprawę Doktorantka musiała zapoznać się z metodyką badań różnych nauk. Modelowanie termodynamiczne i przemiany fazowe, które były ważnym elementem pierwszej publikacji, to domena chemii fizycznej. Część rozprawy dotycząca historii hutnictwa wymagała korzystania ze źródeł historycznych i znajomości technologii wytopu metali. Recenzent jest pod wrażeniem różnorodności tematów i zagadnień wchodzących w skład badań Doktorantki. Dzięki wynikom badań, możliwe będzie bardziej wiarygodne odtworzenie warunków panujących podczas wytopu metali z rud, szczególnie odtworzenie temperatury w piecu hutniczym na podstawie badań próbek żużli, nawet w sytuacji gdy krystalizują one w warunkach braku równowagi termodynamicznej. Istotny jest także wkład Doktorantki do poszerzenia coraz obszerniejszej bazy danych o historycznych żużlach hutniczych w Polsce i ich wpływie na środowisko. Mimo kilku uwag krytycznych zawartych w recenzji, w większości o charakterze polemicznym, rozprawa ma wysoką wartość merytoryczną.

Doktorantka przygotowując rozprawę udowodniła, że posiada umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej, tj. formułowania problemów badawczych, stawiania hipotez naukowych, właściwego dobierania metod badawczych i poprawnego ich stosowania oraz analizowania wyników i wyciągania wniosków. Najlepszym potwierdzeniem powyższej tezy są publikacje w uznanych czasopismach naukowych. Stwierdzam z pełnym przekonaniem, że rozprawa doktorska odpowiada wymogom Ustawy z dnia 14 marca 2003 r., o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (tekst jednolity: Dz.U. 2017 r., poz. 1789 z późn. zm.) i wnioskuję do Rady Dyscyplin Naukowych Nauki o Ziemi i Środowisku oraz Geografia Społeczno-Ekonomiczna i Gospodarka Przestrzenna o podjęcie uchwały w sprawie nadania Pani mgr Katarzynie Derkowskiej stopnia naukowego doktora.



.....
Agnieszka Gałuszka