

Dr hab. inż. Katarzyna Nowińska

Politechnika Śląska

Wydział Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa i Automatyki Przemysłowej

44-100 Gliwice, ul. Akademicka 2

Gliwice, 21.09.2023

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Katarzyny Derkowskiej

**pt.: „Charakterystyka fazowa i chemiczna żużli hutniczych ze Starego Zagłębia
Miedziowego oraz ich wpływ na środowisko”**

**„Phase and chemical characteristics of metallurgical slags from the Old Copper Basin and
their impact on the environment”**

Podstawą formalną niniejszej recenzji jest uchwała Rady Dyscyplin Nauki o Ziemi i Środowisku oraz Geografia Społeczno-Ekonomiczna i Gospodarka Przestrzenna Uniwersytetu Wrocławskiego, dotycząca wyznaczenia mojej osoby jako jednego z recenzentów rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Derkowskiej.

Charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr Katarzyny Derkowskiej przedkładana jest w formie cyklu publikacji powiązanych tematycznie, materiałowo i lokalizacyjnie, obejmując trzy artykuły opublikowane w renomowanych międzynarodowych czasopismach z listy JCR, a także jeden, który nie został jeszcze opublikowany, znajduje się jednak w recenzji w międzynarodowym czasopiśmie z listy JCR i załączony jest w formie manuskryptu. Recenzowana rozprawa doktorska liczy 197 stron. Składa się ze streszczenia w języku polskim i angielskim, wstępu, celu pracy, wprowadzenia, omówienia cyklu publikacji, najważniejszych osiągnięć i znaczenia pracy, wykazu piśmiennictwa, kopii 4 publikacji oraz załączników. Do publikacji dołączono oświadczenia współautorów. Promotorem rozprawy jest dr hab. Jakub Kierczak, prof. UWr, natomiast promotorem pomocniczym dr hab. Anna Potysz, prof. UWr. Układ rozprawy doktorskiej jest prawidłowy, zawiera ona wszystkie niezbędne do jej oceny elementy.

Przedkładany cykl monotematycznych publikacji obejmuje:

- [A1] **Kądziołka**¹ K., Pietranik A., Kierczak J., Potysz A., Stolarczyk T., 2020. Towards better reconstruction of smelting temperatures: Methodological review and the case of historical K- rich Cu-slugs from the Old Copper Basin, Poland. *Journal of Archaeological Science*, 118, 105142. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2020.105142>

Wkład: 50%, IF: 3,508, pkt. MiEN: 200; liczba cytowań (Web of Science): 15

- [A2] **Derkowska** K., Świerk M., Nowak K., 2021. Reconstruction of Copper Smelting Technology Based on 18–20th-Century Slag Remains from the Old Copper Basin, Poland. *Minerals*, 11, 9, 926. <https://doi.org/10.3390/min11090926> (Special Issue: Mineralogy, Trace Elements and Isotopic Tracers in Archaeometallurgy)

Wkład: 90%, IF: 2,818, pkt. MiEN: 100; liczba cytowań (Web of Science): 2

- [A3] **Derkowska** K., Kierczak J., Potysz A., Pietranik A., Pędziwiatr A., Ettler V., Mihaljevič M., 2023. 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, *Applied Geochemistry*, 105670.

Wkład: 60%, IF: 3,841, pkt. MiEN: 100; liczba cytowań (Web of Science): 0

- [A4] *w recenzji*; **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, *Geochemistry*.

Wkład: 60%, IF: 4,127, pkt. MiEN: 100; liczba cytowań (Web of Science): 0

Łączna wartość Impact Factor artykułów (3 opublikowane oraz 1 w recenzji) przedstawionych przez Doktorantkę w ramach osiągnięcia naukowego wynosi **14,294**, a sumaryczna liczba punktów MEiN wynosi **500**. Dwa artykuły zaistniały już w międzynarodowym obiegu publikacji, o czym świadczy sumaryczna liczba cytowań w Web of Science wynosząca 17.

¹ Kądziołka – nazwisko panieńskie Doktorantki.

Wyniki przedstawione w pracach będących przedmiotem dysertacji są rezultatem badań finansowanych ze środków budżetowych na naukę MNiSW w ramach programu „Diamentowy Grant”, projekt nr 0233/DIA/2016/45 oraz grantu badawczego NCN Preludium nr 2019/35/N/ST10/04524.

Wszystkie publikacje są współautorskie, jednakże jest to typowe dla interdyscyplinarnych, obszernych prac badawczych. We wszystkich artykułach Pani mgr Katarzyna Derkowska jest pierwszym autorem, a przedłożone oświadczenia świadczą o jej znaczącym udziale (od 50% do 90%) w ich przygotowaniu.

Z merytorycznego punktu widzenia oceniana dysertacja dotyczy charakterystyki fazowej i chemicznej żużli hutniczych ze Starego Zagłębia Węglowego w kontekście warunków ich powstawania oraz środowiskowych skutków ich długotrwałej i niekontrolowanej depozycji.

Zbadane żużle charakteryzują się zróżnicowanymi teksturami, obejmującymi próbki amorficzne (30%), częściowo krystaliczne (60%) i niemal zupełnie krystaliczne (10%). Ponadto rozpoznano w ich obrębie trzy główne paragenezy fazowe: a) klinopiroksen i szkliwo (żużle z XVIII w.), b) leucyt, klinopiroksen, plagioklaz, wollastonit, melilit i szkliwo (żużle z XIX w.), oraz c) melilit i szkliwo (żużle z XX w.). We wszystkich próbkach obecne są fazy metaliczne, głównie siarczki Cu i Fe (chalkozyn, chalkopiryt, bornit, pirotyn).

W pracy odtworzone zostały elementy procesu hutniczego. Rozpoznano, że w piecu hutniczym jako topnik dodawane były piaskowce arkozowe, a jako dodatki redukujące gips i piryt. Zidentyfikowane zostały trzy grupy technologiczne o temperaturach likwidusu ok. 1210°C dla żużli najstarszych i pośrednich oraz wyraźnie wyższe ok. 1400°C dla żużli najmłodszych.

Przeprowadzone szczegółowe badania środowiskowe dowiodły, że dominującym źródłem zanieczyszczenia na badanym terenie są żużle hutnicze, które w warunkach eksperymentalnych (podczas symulacji kontaktu z opadem atmosferycznym o obniżonym pH) wykazały łatwiejsze uruchamianie metali i metaloidów w porównaniu do skał miedzionośnych. Ołów jest jedynym pierwiastkiem, którego źródło znajduje się poza badanym terenem i ma pochodzenie atmosferyczne. Podobnie jak na obszarze całego województwa dolnośląskiego, na badanym terenie powierzchniowe warstwy gleb wykazują charakterystyczne stosunki izotopowe Pb, ok. 1,170-1,190 $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Sygnał ten został w pracy nazwany *Dolnośląskim Współczesnym Sygnałem Zanieczyszczenia Ołowiem*, a jako

jego dominujące źródło wskazano spalanie polskich i czeskich węgli kamiennych i brunatnych.

Problematyka przedstawiona w rozprawie jest obszerna, a jej znaczenie jest bardzo ważne zarówno pod kątem identyfikacji technologii wytwarzania historycznych żużli hutnictwa Cu, jak i badań środowiskowych.

W **pierwszej** publikacji [A1] mającej charakter wprowadzający, dokonano obszernego przeglądu literaturowego i podsumowania dotychczasowych badań na temat rekonstrukcji temperatury wytopu w procesach metalurgicznych Cu, wykazując niespójności i braki metodologiczne istniejące w literaturze. Rozpoznano szczegółowo i oceniono poziom zaawansowania historycznego procesu wytopu miedzi w Starym Zagłębiu Węglowym. Główną częścią pracy był szereg modelowań termodynamicznych, stanowiących podstawę do wprowadzenia nowego elementu charakterystyki procesu hutniczego – interwału krystalizacji, czyli wskaźnika efektywności procesu hutniczego.

Druga publikacja [A2] jest uzupełnieniem pierwszego artykułu i daje szersze tło petrograficzne dla cyklu przedstawionych publikacji. W artykule podjęto problematykę rekonstrukcji warunków wytopu miedzi prowadzonego w Starym Zagłębiu Miedziowym w okresie od XVIII do XX wieku na podstawie analizy żużli hutniczych i rud miedzi. Artykuł zwięźle omawia informacje zawarte w źródłach historycznych dotyczące specyfiki prowadzonego wytopu miedzi, a następnie weryfikuje te informacje na podstawie szeregu szczegółowych badań petrologicznych i geochemicznych.

Wyniki badań przedstawione w publikacji pierwszej i drugiej pozwoliły na opracowanie metodologii umożliwiającej wiarygodne odtworzenie temperatury przetopu rud miedzi w Starym Zagłębiu Miedziowym.

W ramach **trzeciego** artykułu [A3] przeprowadzono szeroki zakres badań środowiskowych, co pozwoliło na dokonanie wielu obserwacji i wyciągnięcie wniosków na temat zachowania pierwiastków w badanym środowisku, tj. rejonie historycznej huty miedzi w Leszczynie. W szczególności zwrócono uwagę na mobilność metali i metaloidów, określając, które pierwiastki są potencjalnie bardziej szkodliwe ze względu na łatwe poddawanie się wymywaniu i akumulowaniu w innych strefach. Scharakteryzowano obieg pierwiastków w nietypowych dla historycznych obszarów górniczo-hutniczych warunkach pH gleby o wartości bliskiej neutralnemu. W artykule rozpoznano również współwystępowanie specyficznych faz wtórnych – wybranych siarczanów miedzi, na powierzchni odpadów hutniczych. Przeprowadzono badania składu

izotopowego ołowiu w glebach, żużlach i skałach w celu określenia źródeł Pb w środowisku badanego obszaru.

Wyniki badań izotopowych przedstawione w artykule trzecim stanowiły bazę do przygotowania **czwartego** artykułu [A4], w którym poruszono zarówno problematykę środowiskową, jak i tematykę badań proveniencji metali na podstawie składu izotopowego Pb. W publikacji przedstawiono rezultaty badań składu izotopowego Pb niebadanych dotąd utlenionych skał miedzionośnych formacji wapienia cechsztyńskiego. Wykazano odmienne zakresy składu izotopowego ołowiu dla siarczkowych i węglanowych złóż miedzi oraz wskazano ich odmienną przydatność do badań proveniencji metali. Uzyskane wyniki badań izotopowych potwierdzają występujące na szeroką skalę zanieczyszczenie ołowiem powierzchniowych warstw gleb na terenie Górnego Śląska oraz wskazują dominujące źródła tego pierwiastka.

Cele pracy

Głównym celem rozprawy doktorskiej było scharakteryzowanie żużli hutniczych z leszczyńskiego ośrodka hutniczego w Starym Zagłębiu Miedziowym w kontekście warunków ich powstawania oraz środowiskowych skutków ich długotrwałej i niekontrolowanej depozycji. Poprzez realizację tego celu poszerzono obecny stan wiedzy na temat:

1. historycznego procesu wytopu metali w Polsce, w szczególności na terenie Starego Zagłębia Miedziowego, a także zróżnicowania odpadów w powiązaniu z technologią ich wytwarzania,
2. problematyki rekonstrukcji temperatury wytopu na podstawie żużli hutniczych oraz metodyki prowadzenia tego typu badań – odtwarzania najbardziej kluczowego parametru procesu technologicznego,
3. stabilności odpadów hutniczych i górniczych oraz mobilności pierwiastków w specyficznym środowisku obecnym na terenie niecki leszczyńskiej, gdzie obserwowane jest podwyższone tło geochemiczne (wychodnie skał bogatych w miedź) oraz nietypowe dla hutnictwa miedzi warunki pH okolicznych gleb zbliżone do neutralnych,
4. zróżnicowania składu izotopowego utlenionych rud miedzi formacji wapienia cechsztyńskiego (Ca1) i odmienności izotopowej względem rud siarczkowych, m.in. genetycznie powiązanych złóż Cu formacji Kupferschiefer.

Dodatkowo w pracy podjęty został szereg celów szczegółowych:

1. Charakterystyka żużli miedziowych pochodzących z XVIII-XX wieku z Leszczyny i Kondratowa:
 - określenie składu chemicznego i fazowego żużli,
 - zweryfikowanie dodatków umieszczanych w piecu podczas wytopu żużli hutniczych,
 - określenie dostępności tlenu w piecu oraz warunków chłodzenia stopu po wytopie,
 - identyfikacja faz wtórnych obecnych na powierzchni próbek i określenie warunków ich powstania.
2. Charakterystyka rud miedzi formacji wapienia cechsztyńskiego (Ca1) z obszaru niecki leszczyńskiej:
 - rozpoznanie zmienności rudy używanej w historycznym wytopie miedzi,
 - identyfikacja faz wtórnych obecnych na powierzchni próbek i określenie warunków ich powstania,
 - weryfikacja przydatności utlenionych rud miedzi do badań proveniencji metali na podstawie składu izotopowego Pb.
3. Badanie wpływu środowiskowego odpadów:
 - określenie poziomu zanieczyszczenia środowiska dawnego rejonu górniczego i hutniczego w okolicy Leszczyny oraz źródła/źródeł metali i metaloidów,
 - oznaczenie poziomu wymywalności Cu, Zn, Pb, Ni, As, Cd, Ba, Cr z żużli i skał w kontakcie z zakwaszonym opadem atmosferycznym,
 - określenie potencjału neutralizacji kwasowości badanych żużli hutniczych,
 - rozpoznanie przyczyn akumulacji pierwiastków w glebach,
 - zdeterminowanie czy pierwiastki w badanym obszarze zakumulowane są czasowo, czy trwale.
 -

Ocena rozprawy

Recenzowana rozprawa doktorska jest bardzo starannie zredagowana i napisana na wysokim poziomie. Z punktu widzenia merytorycznego układ pracy jest zwarty, logiczny i zamknięty. Treści przedstawione są w sposób przemyślany i jasno przedstawiają opisywane zagadnienie. Z punktu widzenia poprawności językowej i użytej terminologii, recenzowana

praca jest napisana poprawnie. Zdjęcia, rysunki, schematy oraz tabele przedstawione w omawianej pracy wykonane są starannie, a ich przedstawienie jest uzasadnione ich zawartością merytoryczną.

Sposób wykorzystania źródeł literaturowych jest poprawny. Nie stwierdzono w pracy treści, których przywołanie budziłoby wątpliwości co do ich źródła literaturowego.

Należy podkreślić doskonałe przygotowanie teoretyczne Doktorantki do prowadzonych badań. Informacje zawarte w części literaturowej artykułów stanowią kompendium wiedzy na temat historycznych żużli hutnictwa miedzi.

Do realizacji ww. celów pracy Doktorantka wykorzystwała szereg metod analitycznych: fluorescencję rentgenowską (XRF), spektrometrię mas sprzężoną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS), ICP-OES, proszkową dyfrakcję rentgenowską (XRPD), skaningową mikroskopię elektronową (SEM-EDS), mikrosondę elektronową (EPMA), testy laboratoryjne Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP) i Acid Neutralization Potential (ANP), oznaczenie zawartości węglanów, pojemności sorpcyjnej gleb, kwasowość hydrolitycznej, testy laboratoryjne wymywania pierwiastków przy użyciu EDTA. Doktorantka wykonała również szereg modeli termodynamicznych oraz badania izotopowe Pb.

Wymienione metody są w pełni wystarczające do realizacji ww. celów jakie postawiła sobie Doktorantka i świadczą o bardzo dobrze opanowanym warsztacie badawczym. Dyskusja uzyskanych licznych wyników badań nie budzi żadnych zastrzeżeń. Rozprawa doktorska wykazuje umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej przez Panią mgr Katarzynę Derkowską.

Doktorantka oprócz realizacji ambitnych założonych celów, w przedstawionej rozprawie jako pierwsza wykorzystwała zaawansowane narzędzia petrologiczne do rekonstrukcji temperatury wytopu osiąganey w piecu hutniczym, potwierdzając zasadność badania próbek krystalizujących w warunkach nierównowagowych – dotychczas uznawanych za nienadające się do tego typu analiz. Doktorantka przedstawiła również nowe wyniki badań składu izotopowego ołowiu charakteryzujące formację wapienia cechsztyńskiego, które zaprezentowała na szerokim tle badawczym. Praca również jako pierwsza podejmuje tak dokładne rozważania na temat źródła atmosferycznego zanieczyszczenia ołowiem obserwowane na terenie Dolnego Śląska, od Legnicy po Karkonosze.

Podsumowując, przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr Katarzyny Derkowskiej jest bardzo interesująca, została zrealizowana z wykorzystaniem warsztatu

metodycznego, który nie budzi żadnych zastrzeżeń merytorycznych oraz wykazuje się wysoką wartością naukową i aplikacyjną.

Uwagi do pracy

Oceniając pracę pod względem redakcyjnym, stwierdzam jej bardzo wysoki poziom. Znajdują się w niej nieliczne błędy językowe, a stosowana nomenklatura naukowa i techniczna są poprawne. Podane poniżej uwagi krytyczne mają charakter dyskusyjny bądź porządkowy i nie pomniejszają wartości merytorycznej opiniowanej rozprawy.

Uwagi dyskusyjne:

1. We wprowadzeniu brakuje omówienia procesów metalurgicznych stosowanych w historycznych hutach miedzi. Informacja ta pozwoliłaby na zidentyfikowanie z jakiego konkretnie procesu badane żużle pochodzą.
2. W pracy nie podano masy pobranych poszczególnych próbek żużli, podano całkowitą pobraną masę wynoszącą około 30 kg żużli. Proszę o uzupełnienie o tę informację. Jakie było kryterium wytypowania próbek do poszczególnych analiz (chemicznych, mineralogicznych, petrograficznych, izotopowych)? Jaka była metodyka poboru żużli i gleb, wg normy? Zamieszczenie we wprowadzeniu tabelarycznego spisu pobranych próbek wraz z powołaniem na dany artykuł uporządkowałoby informację o opróbowaniu i stałoby się ono bardziej czytelne.
3. W artykule [A1] wskazane byłoby konsekwentnie, tak jak w artykule [A2] zamieścić tabelę zbiorczą ze składem chemicznym próbek żużli, podając wartość średnią, minimalną, maksymalną oraz odchylenie standardowe.
4. W pracy nie zamieszczono profili glebowych, z których pobrano próbki. Graficzna prezentacja profili pozwoliłaby na bardziej precyzyjne scharakteryzowanie miejsca opróbowania.
5. Dlaczego w sporządzonych modelach termodynamicznych nie podano parametrów termodynamicznych? Parametry te są podstawą identyfikacji zachodzących procesów termodynamicznych.

Uwagi redakcyjne:

Str. IX „W żużlach z różnych wieków odzwierciedlona jest zmienna miąższość pokładów marglistych i łupkowych...” To jest niejasne, w żużlach jest zmienna miąższość pokładów ? Proszę wyjaśnić.

Str. XIII pkt. 2) „problematyki rekonstrukcji temperatury...” Jakiej temperatury? Zbyt ogólnie.

Str. 11 „W Kondratowie materiału jest mniej...” nieprecyzyjne sformułowanie, co oznacza stwierdzenie, że materiału jest mniej?

Str. 18 „... w tym fluorescencję rentgenowską (XRF), spektrometrię mas sprzężoną z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) ...”, nie wymieniono wykorzystanej do badań metodyki ICP-OES.

Opinia końcowa

Na podstawie dokonanej oceny rozprawy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Derkowskiej pt. **„Charakterystyka fazowa i chemiczna żużli hutniczych ze Starego Zagłębia Miedziowego oraz ich wpływ na środowisko”**, przygotowanej pod opieką naukową dr hab. Jakuba Kierczaka, prof. UWr oraz dr hab. Anny Potysz, prof. UWr, stwierdzam, że rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Autorka wykazała się szeroką wiedzą w zakresie geologii, geochemii, chemii, mineralogii, petrografii.

Wyniki przedstawione w rozprawie stanowią jej oryginalny wkład naukowy w zagadnienie dotyczące historycznych żużli hutnictwa miedzi kontekście warunków ich powstawania oraz ich wpływu na środowisko.

Przedstawione w recenzji uwagi stanowią jedynie wskazówki do dyskusji pozwalające w przyszłości uniknąć pewnych nieścisłości i nieдомówień, czy też drobnych błędów technicznych, a przez to ciągłe doskonalenie swego warsztatu badawczego przez Doktorantkę i w żaden sposób nie wpływają na moją bardzo pozytywną ocenę recenzowanej pracy.

W mojej opinii wymieniona rozprawa doktorska w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim określone w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym (Dz. U. 2018 z. 1668 z późn. zmianami) i na tej podstawie wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Katarzyny Derkowskiej do publicznej obrony.

Katarzyna Nowak