

Dr hab. Zdzisław Adamczyk, prof. PŚ.
Politechnika Śląska
Wydział Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa
i Automatyki Przemysłowej
Katedra Geologii Stosowanej

Gliwice, 09.06.2020 r.

RECENZJA POPRAWIONEJ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgra Tomasza Antoszczyszyna

pt. „Odpady wydobywcze jako potencjalne źródło metali ziem rzadkich (REE)”

Promotor: prof. dr hab. inż. Jolanta Biegańska, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie

Promotor pomocniczy: dr Anna Michalska, Główny Instytut Górnictwa w Katowicach

1. Podstawa wykonania recenzji

Recenzję wykonano na podstawie pisma o numerze NSR/84/2020 Dyrektora Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach, prof. dr hab. inż. Stanisława Pruska z dnia 11.05.2020 r., dotyczącego opracowania recenzji poprawionej rozprawy doktorskiej mgra Tomasza Antoszczyszyna pt. „Odpady wydobywcze jako potencjalne źródło metali ziem rzadkich (REE)”.

Równocześnie pragnę wyjaśnić, że wraz z poprawioną rozprawą doktorską otrzymałem pismo mgra Tomasza Antoszczyszyna z dnia 07.05.2020, w którym Autor rozprawy ustosunkował się do każdej mojej uwagi zawartej w recenzji z dnia 10.01.2020.

2. Zasadność podjęcia tematu

Kierunki polityki surowcowej Unii Europejskiej zostały określone w kilku różnych dokumentach, w których analiza dostępności, potrzeb, powiązań rynkowych, w tym znaczenie gospodarcze i ryzyko dostaw surowców, stanowiły podstawy tej polityki. Równocześnie zostały wskazane surowce krytyczne dla Unii Europejskiej, które charakteryzuje duże ryzyko niedoboru dostaw, a jednocześnie duże znaczenie gospodarcze. Do tych surowców należą m.in. pierwiastki ziem rzadkich (REE). Wybór obiektu badań uważam zatem za trafiony i uzasadnia on podjęcie poszukiwań źródeł pierwiastków ziem rzadkich w odpadach wydobywczych.

3. Charakterystyka struktury poprawionej recenzowanej pracy

Rozprawa doktorska mgra Tomasza Antoszczyszyna składa się z czterech zasadniczych rozdziałów. Treść merytoryczna zawiera 33 tabele, zilustrowana jest 27 rysunkami oraz 5 załącznikami, w których zamieszczono profile otworów badawczych, tabele z niektórymi wynikami badań (zawartości pierwiastków śladowych i pierwiastków ziem rzadkich, wybrane parametry statystyczne, wykresy normalności rozkładu). W pracy znajdują się także odpowiednie spisy tabel, rysunków, a także wykaz 133 pozycji literatury, w tym kilka źródeł internetowych i aktów prawnych. Praca zawiera w całości 146 stron objętości.

Pierwsze dwa rozdziały rozprawy zawierają część wstępną, stanowiącą uzasadnienie podjęcia przez doktoranta tematyki, a także przegląd literatury przedmiotu rozważań, który dodatkowo argumentuje zasadność poruszanych w dysertacji zagadnień. Podano m. in. powszechnie znane właściwości REE, historię ich odkryć, zastosowanie, występowanie w przyrodzie, ze szczególnym uwzględnieniem ich obecności w węglu kamiennym i produktach jego spalania, wskazując jednocześnie znikome informacje w literaturze przedmiotu o REE w odpadach wydobywczych, pochodzących z górnictwa węgla kamiennego w Polsce. Kończąca

część rozdziału II poświęcona jest metodom odzysku pierwiastków ziem rzadkich z minerałów ilastych i węglanowych, a także z węgla, popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennego, odpadów pochodzących z procesu jego oczyszczania.

W trzecim rozdziale określono cel naukowy i cele poznawcze. Celem naukowym rozprawy doktorskiej była analiza wykorzystania odpadów wydobywczych, jako alternatywnego i perspektywicznego źródła metali ziem rzadkich, zaś cele poznawcze sformułowano następująco:

- analiza zawartości metali ziem rzadkich w odpadach,
- analiza rozkładu metali ziem rzadkich w zwałowisku na podstawie oceny wpływu głębokości poboru próbek na zawartość REE w odpadach oraz oceny wpływu miejsca poboru próbek na zawartość REE w odpadach,
- ocena możliwości prognozowania zawartości REE w odpadach,
- ocena opłacalności odzysku REE z odpadów.

Rozdział czwarty, to opis obszaru badań, zastosowanej metodyki badań, a także przedstawienie wyników badań oznaczonych cech chemicznych odpadów (wg przyjętych założeń były to zawartości: głównych składników chemicznych, pierwiastków śladowych, pierwiastków ziem rzadkich, węgla całkowitego, siarki całkowitej, wodoru całkowitego, rtęci, popiołu i wilgoci) i ich dyskusja, przy czym rozważania prowadzone są tak, aby wskazać na realizację wszystkich wskazanych celów pracy. Dyskusja uzyskanych wyników prowadzona była, wg przyjętych założeń, na podstawie parametrów statystycznych poszczególnych zawartości składników chemicznych, takich jak: minimum, maksimum, średnia arytmetyczna, mediana, moda, wariancja, odchylenie standardowe, rozstęp, skośność, kurtoza, a także analizę korelacji, wariancji i regresji.

Wskazana ocena opłacalności odzysku REE z odpadów jest interesująca.

Rozdział czwarty kończą wnioski, sformułowane w podrozdziale IV.6.

Pragnę nadmienić, że praca, w stosunku do wersji rozprawy, dla której wykonałem pierwszą recenzję, została uzupełniona przez doktoranta o jeden z podrozdziałów pt. *Zarys budowy geologicznej obszaru KWK Marcel Ruch „1 Maja”*.

4. Ocena recenzowanej poprawionej rozprawy doktorskiej i uwagi

Praca doktorska Pana mgra Tomasza Antoszczyszyna, jak wykazano w pkt. 2. *Zasadności podjęcia tematu*, jest pracą bardzo istotną, bowiem poszukiwanie alternatywnych źródeł REE, należących do surowców krytycznych o znaczeniu strategicznym, leży w interesie zarówno Unii Europejskiej, jak i Polski. Wśród odpadów wydobywczych w Polsce, odpady pochodzące z górnictwa węgla kamiennego są dominujące. Rozpoznanie ich potencjału pod kątem odzysku REE jest zatem interesującym kierunkiem badawczym zarówno z punktu widzenia gospodarczego, jak i ochrony środowiska.

Praca zawiera jednak nadal wiele nieścisłości i błędów, które formułuję w postaci poniższych uwag merytorycznych i dyskusyjnych.

Uwagi merytoryczne i dyskusyjne

1. Rozważania dotyczące koncentracji REE bez uwzględnienia składu mineralnego przedmiotowych odpadów są mało przydatne, w szczególności w kontekście odzysku tych pierwiastków, gdzie informacja o formie występowania REE jest niezwykle przydatna dla technologów. Opieranie się na wskaźnikowo wyznaczonym składzie mineralnym jest wielce wątpliwe, bowiem może prowadzić do błędnych wniosków, z czym mamy do czynienia w pracy. Potwierdzeniem tego jest podany w rozprawie

przykład dla mieszaniny kwarc+kaolinit+illit w proporcji 1:1:1, dla której stosunek Al_2O_3/SiO_2 wynosi 0,407. Tymczasem dla innej mieszaniny, np. kwarc+kaolinit+illit+K-skaleń, jak wskazują obliczenia, w proporcji 1:2:2:5 stosunek ten wynosi niemal tyle samo - 0,410. To dowodzi istotności znajomości ilościowego składu mineralnego dla rozważań odzysku REE z odpadów pochodzących z górnictwa węgla kamiennego GZW.

2. W *Wyborze obiektu badań* podano kryteria wyboru objęcia badaniami zwałowiska, do których należały deponowanie odpadów przez wiele lat, a także obecność płaskiej powierzchni, co umożliwiało pobór próbek (dojazd sprzętu wiertniczego). W piśmie, które otrzymałem od doktoranta, są szczegółowe rozważania dotyczące wyboru zwałowiska do badań i szkoda, że te ważne rozważania nie zostały włączone do rozprawy doktorskiej. Jednakże nie wyjaśniono przyczyn zastosowania kryterium braku aktywności termicznej na zwałowisku, które zostało wytypowane do badań.
3. W rozdziale *Metodyka badań* przedstawiono zakres badań, który znacznie wykracza, moim zdaniem, poza realizację postawionych celów w pracy. Przykładem mogą być oznaczenia zawartości pierwiastków śladowych, węgla całkowitego, siarki całkowitej, wodoru, rtęci, popiołu i wilgoci. W pracy brak uzasadnienia, jak wyniki badań powyższych cech chemicznych odpadów mogą posłużyć do realizacji, jak przypuszczam, dwóch ostatnich celów poznawczych? Wystarczyło jednak dodać jeszcze jeden cel poznawczy, dotyczący charakterystyki jakości przedmiotowych odpadów, a wszystkie badania znajdowałyby swoje uzasadnienie. Wszystkie bowiem wyniki badań były przecież przedmiotem analiz statystycznych, w szczególności powiązanych z REE.
4. W rozdziale IV.3.1. *Skład chemiczny odpadów wydobywczych* zamieszczono tabelę 11 ze składami chemicznymi badanych próbek. Zestawiono je w postaci tlenkowej. W wersji rozprawy, dla której wykonałem pierwszą recenzję, składy chemiczne były podane w formie pierwiastkowej. Obliczenia związane z przejściem z formy pierwiastkowej na formę tlenkową zostały wykonane błędnie, skutkiem czego:
 - stosunki Al_2O_3/SiO_2 w tej samej tabeli posiadają błędne wartości dla wszystkich próbek,
 - wszystkie wartości parametrów statystycznych, obliczone z użyciem danych zawartych w tabeli 11, są błędne.Autor prowadząc na podstawie błędnych przeliczeń tych składników dalsze rozważania, formułuje fałszywe wnioski.
5. W rozdziale IV.4.1. *Analiza zmienności badanych parametrów* przedstawiono w tabeli podstawowe statystyki zawartości REE w badanych odpadach. W tekście omówiono jednak tylko współczynnik zmienności, kurtozę i skośność. Jakie są zatem powody podawania pozostałych danych: średnia arytmetyczna, ufnosć -95%, ufnosć 95%, mediana, minimum, maksimum, dolny kwartyl, górny kwartyl, percentyl 10, percentyl 90, rozstęp, wariancja i odchylenie standardowe, ale nie zostały one przedyskutowane w tym rozdziale.
6. W rozprawie zaproponowano modele do prognozowania zawartości tych pierwiastków ziem rzadkich, które wynikały z analiz statystycznych. W podsumowaniu tych analiz (rozdz.IV.4.3.2) stwierdzono, że takie prognozy można prowadzić dla Sc, La, Nd, Sm i Eu (5 pierwiastków). We wstępie do rozdziału IV.4.4. stwierdzono, że podjęto próbę opracowania modeli dla Nd, Eu, Tb, Y, Er, Dy i Sc, czyli dla 7 pierwiastków, z których tylko 2 były wcześniej typowane do generowania

modeli. Przedstawiono jednak modele dla Nd, Y, Er i Sc i choć w podsumowaniu tego rozdziału stwierdzono, że dla Eu, Tb i Dy nie udało się wygenerować modeli, to wyników analizy regresji wielorakiej nie przedstawiono, np. w postaci zgeneralizowanej tabeli dla parametrów regresji i dla wszystkich rozważanych predyktorów. Brak wyników analizy regresji w rozprawie, wskazujących na nieistotne statystycznie modele dla Eu, Tb i Dy może skłaniać do wniosku, że doktorant nie ujawnił prawdziwych powodów ich braku lub po prostu tej analizy nie wykonał.

Modele te uwzględniają jedynie predyktory, które są oznaczonymi składnikami chemicznymi. Jak wykazano w uwadze pkt. 1, ilościowy skład mineralny analizowanych odpadów, a co za tym idzie typ litologiczny skały, są istotne w rozważaniach nad odzyskiem REE. Sam skład chemiczny jest tylko efektem składu mineralnego. W związku z tym formułowane przez doktoranta modele regresji powinny uwzględniać także skład mineralny. Dopiero w dalszej analizie może być modyfikowana lista zmiennych objaśniających.

7. Istotnym elementem każdego wygenerowanego modelu regresji są predyktory, należące do grupy głównych składników chemicznych. W przypadku Nd to SiO_2 , Y – TiO_2 , Fe_2O_3 i P_2O_5 , Er – TiO_2 i CaO, zaś dla Sc to SO_3 i Al_2O_3 . Uwzględniając uwagę w pkt. 4, stworzone model oparte są na błędnych założeniach.
8. Zawartości Hg zostały zaczerpnięte z opublikowanej pracy A. Michalskiej z 2019 (*Możliwości uruchomienia związków rtęci podczas rozbiórki antropogenicznego złoża wtórnego*, w *Problematyka z zakresu nauk o środowisku – przegląd i badania*, Wyd. Nauk. Tygiel, lublin2019, 250-258) jako własne, bez podania źródła.
9. W rozdziale IV.5. oszacowano, że w całej masie odpadów wydobywczych zdeponowanych na badanym zwałowisku zawartość REE wynosi ok. 2,8 Mg. W tym szacowaniu nie podano jednak konkretnych założeń (danych) do obliczeń, a powołano się jedynie na analizy przeprowadzone w rozdziale IV.4.3.

Uwagi edycyjne i redakcyjne

Praca została przygotowana starannie, choć drobne niedociągnięcia formułuję poniżej.

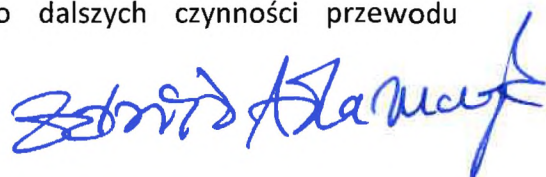
1. Tabela 4-1 w załączniku nr 4 z korelacjami REE w połowie jest niepotrzebna.
2. Tabele 4-2 do 4-4 w załączniku nr 4 – korelacje REE z głównymi składnikami chemicznymi, pierwiastkami śladowymi i in. oznaczonymi parametrami – są trudne do ogarnięcia, przedstawienie ich w formie tabelarycznej jak w tabeli 4-1 byłoby przejrzyste i możliwe do analizy przez czytelnika.
3. W pracy zauważyłem nieliczne błędy interpunkcyjne.
5. Wniosek końcowy i jego uzasadnienie

Rozprawa doktorska mgra Tomasza Antoszczyszyna zawiera dużą ilość wartościowych wyników badań eksperymentalnych, w szczególności oznaczeń składu chemicznego, zawartości pierwiastków ziem rzadkich i pierwiastków śladowych, które dotyczą odpadów pochodzących z górnictwa węgla kamiennego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Pod tym względem praca należy w tej chwili do wyjątkowych. W swojej pierwszej recenzji nie miałem zastrzeżeń, co do tych wyników badań i pragnę podkreślić, że pod tym względem nie zmieniłem swojej opinii, choć przedstawienie niektórych z nich nie było zbyt poprawne. W szczególności podanie głównych składników chemicznych odpadów w formie pierwiastkowej należało przedstawić w formie tlenkowej. Autor dokonał tej zmiany jednak w sposób błędny,

co wpływa na wszystkie wyniki statystyczne i tworzone modele prognostyczne, w których te dane były wykorzystywane. Był to elementarny błąd merytoryczny, którego konsekwencją są błędnie formułowane wnioski. Autor dokonał również innych korekt, a także ustosunkował się do moich uwag z recenzji z dnia 10.01.2020.

Zgodnie z zapisami *Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki* (Dz.U. 2003, Nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami) oraz *Ustawy z dnia 21 kwietnia 2017 r. o zmianie ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz niektórych innych ustaw* (Dz.U. 2017, poz. 859) stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska nie spełnia warunków określonych w art. 13 ust. 1 cytowanych ustaw.

W związku z powyższym wnoszę do Rady Naukowej Głównego Instytutu Górnicztwa o nie dopuszczenie mgra Tomasza Antoszcyszyna do dalszych czynności przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Zdzisław Antoszczyński', is written in a cursive style on the right side of the page.