

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej mgr inż. Gabrieli Kozub-Budzyń pt. „*Występowanie srebra w złożu na monoklinie przedsudeckiej i jego zachowanie w procesie technologicznym*”

Recenzja została wykonana zgodnie z decyzją Rady Dyscypliny Naukowej „Nauki o Ziemi i Środowisku Akademii” Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie z dnia 12 października 2020 r., o czym zostałem powiadomiony pismem z dnia 16.10.2020 r., przez Przewodniczącego w/w Rady prof. dr hab. inż. Jacka Matyszkiewicza.

Promotorem rozprawy doktorskiej mgr inż. Gabrieli Kozub-Budzyń jest prof. dr hab. inż. Adam Piestrzyński. Praca wykonana została w Katedrze Geologii Złożowej i Górniczej Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Recenzowana rozprawa doktorska przedstawia charakterystykę mineralogiczną i geochemiczną występowania srebra w złożu Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej oraz zachowanie srebra rodzimego w procesie technologicznym na podstawie przeprowadzonych badań głównie z wykorzystaniem metod optycznej mikroskopii kruszcowej, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), mikrosondy elektronowej (EPMA) oraz omówienia wyników analiz geochemicznych całych skał za pomocą metod spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) i spektrometrii absorpcji atomowej (ASA). Rozprawa napisana jest w języku polskim, liczy 192 strony, składa się z 7 rozdziałów i 38 podrozdziałów, 51 tabel, 204 figur graficznych oraz dodatkowo z 86 załączników graficznych obejmujących 9 tabel z wynikami analiz chemicznych (EPMA) minerałów, a także 79 profili litostratygraficznych z rozmieszczeniem 6 pierwiastków chemicznych (Ag, Cu, Hg, Pb, Fe i Se). Rozprawa doktorska poprzedzona jest podziękowaniami oraz streszczeniem w języku polskim i języku angielskim. Doktorantka wykonała swoją pracę dzięki możliwości wykorzystania materiałów udostępnionych przez KGHM Polska Miedź S.A. Badania laboratoryjne wykonała głównie na AGH.

We wstępie doktorantka przedstawia nam jako główne cele swej pracy wykonanie charakterystyki geochemicznej minerałów nośników srebra oraz wyznaczenie zależności pomiędzy występowaniem Ag, a innymi pierwiastkami w złożu rud Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej. Ponadto, celem jest również zbadanie wpływu właściwości plastycznych faz rodzimych srebra na ich zachowanie w procesie technologicznym, a dokładniej podczas mielenia rudy oraz jej flotacji. Określenie własności plastyczne jest niepoprawne powinno być użyte sformułowanie właściwości plastyczne.

Tytuł pracy doktorskiej powinien być precyzyjny, dlatego w publikacji rozprawy należy podać dokładnie jakiego typu złożo było przedmiotem badań. Na przykład „*Występowanie srebra w złożach Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej i jego zachowanie w procesie technologicznym*”. Ponadto, zwracam uwagę, że według Bilansu zasobów złóż kopalin w Polsce wg stanu na 31.XII.2019r. na monoklinie przedsudeckiej udokumentowanych jest 10 złóż rud miedzi i srebra z czego 6 jest przedmiotem eksploatacji przez KGHM Polska Miedź S.A. Dlatego należy wyjaśnić dokładnie zdefiniować znaczenie określenia „*złoże na monoklinie przedsudeckiej*”.

W rozdziale 1, zatytułowanym „*Geologia obszaru badań*”, doktorantka przedstawiła lokalizację złoża Cu-Ag na tle podziału tektonicznego SW Polski, litologię i stratygrafię monokliny przedsudeckiej oraz zwięźle litostratygrafię złoża i jego okruszcowanie. Cytuje ważniejsze prace szczególnie badaczy z AGH, jednak w niektórych miejscach powinny zostać zacytowane także inne prace z bibliografii przedmiotu. Między innymi, jest to widoczne w opisie osadów kenozoicznych, gdzie nie są cytowane prace źródłowe. Wymaga to uzupełnienia, szczególnie w przypadku opublikowania wyników badań. W kolejnych podrozdziałach, tj. 1.3. i 1.4. nigdzie nie zacytowano żadnej z prac odkrywcy złóż rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej - dr J. Wyrzykowskiego, pomimo iż w swych publikacjach jako odkrywca złóż pierwszy opisał mineralizację kruszczową wraz z litologią z tego obszaru.

W rozdziale 1.4. dotyczącym okruszcowanie w złożu Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej doktorantka opisała krótko formy mineralizacji, główne paragenezy mineralne, typy okruszcowania oraz jej dystrybucję w złożach rud Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej.

W rozdziale drugim mgr inż. G. Kozub-Budzyń przedstawiła charakterystykę występowania Ag w złożu rud Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej. Opisała zmienność dystrybucji srebra w profilu złoża jak również w różnych typach litologicznych. Przedstawiła szczegółowe opisy form obecności srebra w obrębie minerałów własnych oraz domieszek izomorficznych w minerałach siarczkowych. Wymienia, że cytuję: „... w złożu dotychczas udokumentowanych zostało około 16 minerałów srebra”. Wyjaśnienia wymaga określenie około, ponieważ dalej w tekście wymienia 16 minerałów srebra, przy czym w pisowni niektórych minerałów pojawiają się błędy (strona 2: cupropearceit, s.10 i s.14 powinno być: djurleit; s.17: naumannit, mackinstryit; s.20: paraschachneryt). Niewielkie uchybienia w pisowni minerałów nie wpływają na ogólnie wysoką ocenę merytoryczną tego podrozdziału. Doktorantka umiejętnie scharakteryzowała formy wystąpień srebra w złożu oraz prawidłowo cytuje literaturę przedmiotu. Opisy paragenez mineralnych srebra świadczą o Jej świetnej znajomości mineralogii kruszców. Wzbogaceniem pracy byłoby przedstawienie w formie wykresu zmiennej zawartości srebra w poszczególnych minerałach kruszczowych opisanych wcześniej przez innych badaczy z obszaru formacji Cu na monoklinie przedsudeckiej.

W podrozdziale 2.3 na podstawie literatury przedmiotu bardzo zwięźle przedstawiła zagadnienie genezy srebra oraz jego sukcesji podczas procesów krystalizacji minerałów kruszczowych. Z tego opisu wynika, że występują dwa typy okruszcowania srebrem w złożu Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej: (1) związany z głównym procesem tworzenia się

mineralizacji kruszcowej oraz (2), który należy łączyć ze zmianami wtórnymi mineralizacji podczas diagenety. Przedstawiony opis jest ogólny i nie zawiera szczegółów z dyskusji wyników z wcześniejszych badań.

W rozdziale 3 doktorantka przedstawiła metodykę i zakres opróbowania. W badaniach wykorzystywała prawie 2000 prób bruzdowych pozyskanych przez Pracownię Geologii Złóż Rud AGH w okresie od 2003 do 2007 r. i w 2012 r., z czynnych kopalń na monoklinie przedsudeckiej tj. Lubina, Rudnej oraz Polkowic-Sieroszowic. Po selekcji, do swych badań, wybrała próbki z zawartością srebra >100 ppm oraz te, w których w badaniach mikroskopowych zaobserwowano minerały srebra i/lub srebro rodzime. Analizy chemiczne skał metodami ASA oraz ICP-MS dla 6 pierwiastków (Ag, Cu, Fe, Se, Hg i Pb) wykonane były w laboratorium chemicznym na Wydziale Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH oraz AcmeLabs w Kanadzie. Brak jest jednak dokładniejszych informacji o zakresie zastosowanych metod, granicach oznaczalności pierwiastków czy kryteriach ich doboru. Badania mikroskopowe, doktorantka wykonała samodzielnie na 100 preparatach i przy wykorzystaniu mikroskopu polaryzacyjnego firmy Nikon wyposażonego w kamerę cyfrową wraz z oprogramowaniem Multiscan oraz NIS Elements BR. Obserwacje mikrostruktur wybranych minerałów kruszcowych oraz ilościowe analizy chemiczne wykonała za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) na AGH oraz na Uniwersytecie Jagiellońskim, a pełne analizy chemiczne minerałów z wykorzystaniem różnych typów mikrosondy elektronowej na: Wydziale Geologii UW, Uniwersytecie w Uppsali oraz AGH. Mapy WDS rozmieszczenia pierwiastków w poszczególnych minerałach wykonała na mikrosondzie elektronowej Cameca SX-100 na AGH. Ponadto przedmiotem badań pod kątem zawartości w nich Ag było 11 próbek pochodzących z etapów procesu przeróbki rud siarczkowych Cu. Podczas badań mikroskopowych wykonała także planimetrowanie minerałów kruszcowych. W preparatach proszkowych, dla oddzielenia fragmentów żelaza metalicznego od srebra rodzimego, przeprowadziła badania SEM na Wydziale Inżynierii materiałowej i Ceramiki AGH.

W rozdziale 4 omówione zostały szczegółowo wyniki z przeprowadzonych badań mikroskopowych oraz analitycznych na EPMA i SEM. Rozdział ten, jest najszerzej opisany w dysertacji ponieważ zajmuje 96 stron. Przedstawiła w nim szczegółowe charakterystyki form występowania w złożu Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej poszczególnych minerałów własnych Ag oraz głównych jego nośników mineralnych, a także wyniki licznych analiz składów chemicznych. Tekst uzupełniają, dobre pod względem jakości, czarno-białe zdjęcia BSE oraz barwne mikrofotografie wykonane w świetle odbitym. Wszystkie mikrofotografie zawierają wyraźne podziałki liniowe oraz zgodne z ogólnie przyjętymi zasadami skróty literowe widocznych minerałów. Zaprezentowane na zdjęciach minerały kruszcowe są dobrze dobrane i wykadrowane. Opisy do zdjęć są odpowiednie i dobrze uzupełniają charakterystykę przedstawioną w tekście. Dane analityczne składów chemicznych zbadanych minerałów przedstawione zostały w starannie zestawionych tabelach. Jako pierwsze opisane zostały srebro rodzime oraz amalgamaty srebra, które stwierdziła w formie mineralizacji rozproszonej i żyłkowej we wszystkich typach rud w paragenezie z minerałami Cu i Ag. W piaskowcu stwierdziła zastępowanie Ag rodzimym i amalgamatami spoiwa węglanowego i węglanowo-ilastego, a w łupku substancji organicznej, co udokumentowała bardzo dobrej jakości

mikrofotografiami. Potwierdziła wcześniejsze obserwacje (m.in. Salamon, 1979; Kucha, 2007; Piestrzyński 2007; Pieczonka, 2011) występowania obwódek reakcyjnych Ag rodzimego i jego amalgamatów na kontakcie z chalkozynem i rzadziej z bornitem oraz obecność i znaczne zróżnicowanie domieszek innych pierwiastków (głównie Hg oraz Cu w srebrze rodzimym). W tabelkach od nr 3 do 7 przedstawione zostały reprezentatywne wyniki analiz chemicznych EPMA dla srebra rodzimego i amalgamatów Ag oraz ich podstawowe parametry statystyczne (tj. średnia arytmetyczna i odchylenie standardowe). Z grupy selenków przedstawiła naumannit, który występuje śladowo i w submikroskopowych rozmiarach w postaci wrostków w siarczku Cu we wszystkich typach rud.

W kolejnym podrozdziale 4.1.3. omówione zostały siarczki typu Ag-Cu-S, takie jak stromeyeryt, mackinstryit oraz jalpait. Stromeyeryt jest najczęściej występującym w złożu minerałem Ag. Wyniki badań mgr inż. G. Kozub-Budzyń, umożliwiły przedstawienie bardzo wyczerpującej charakterystyki jego składu chemicznego oraz form i sukcesji jego występowania w złożu. Potwierdziła obecność 3 typów stromeyerytu oraz wykazała ich zmienny skład chemiczny oraz dodatkowo wyliczyła ich wzory stechiometryczne. Należy podkreślić bardzo dobrej jakości zdjęcia struktur odmieszania stromeyerytu w chalkozynie w postaci tzw. liści oleandrowych. Badania analityczne umożliwiły jej także identyfikację stromeyerytu bogatego w rtęć jako minerału o nazwie bałkanit. Skład chemiczny bałkanitu z monokliny przedsudeckiej porównała na odpowiednich diagramach trójkątnych (Cu-Hg-Ag) do zawartości w złożach w Austrii i Bułgarii. Wyniki badań potwierdziły znaczne zróżnicowanie składów chemicznych minerałów z grupy siarczku Ag-Cu-S zarówno ich składników głównych jak i domieszek (Hg, Fe i Au). Doktorantka słusznie stwierdza, że niewielkie rozmiary zbadanych wrostków siarczku Ag-Cu-S w minerałach kruszcowych mogły mieć negatywny wpływ na końcowe wyniki analiz.

Kolejnym bardzo rzadkim minerałem srebra rozpoznany w obszarze badań przez mgr inż. G. Kozub-Budzyń jest cupropearceit, siarkosól z grupy pearceitu-polibazytu. Warto odnotować fakt, że doktorantka wspólnie z promotorem, prof. A. Piestrzyńskim, jako pierwsi rozpoznali cupropearceit w próbkach rud piaskowcowych z kopalni w Lubinie. Ich artykuł opublikowany w *Geological Quarterly* w 2018 r., jest dopiero 6 udokumentowanym doniesieniem o wystąpieniu tego minerału na świecie. Badania EPMA wykazały, że cupropearceit z Lubina jest wzbogacony w Cu oraz zawiera niewielkie domieszki Fe, Bi, Pb, Te i Zn. Doktorantka zwraca uwagę na cechy diagnostyczne cupropearceitu, które w świetle odbitym są bardzo zbliżone do właściwości minerałów z grupy tennantyt-tetraedryt, co utrudnia jego prawidłową identyfikację w mikroskopie polaryzacyjnym. Podobne zjawisko stwierdziła także w kolejnym rozdziale (4.1.5) dotyczącym identyfikacji siarczku typu Cu-Fe-Ag, które ze względu na zbliżone cechy optyczne, podobne formy oraz paragenezy występowania do innych siarczku Cu są bardzo trudne do identyfikacji w mikroskopie polaryzacyjnym, a także w obrazach BSE. Ich właściwą identyfikację umożliwiają dopiero analizy chemiczne w mikroobszarze.

Następny, podrozdział zatytułowany „*Domieszki izomorficzne w minerałach Cu, Zn i Pb*”, jest opracowany i zredagowany podobnie do wcześniejszego podrozdziału. Doktorantka, na 50 stronach, przedstawiła w nim szczegółową charakterystykę geochemiczno-mineralogiczną minerałów rudnych oraz innych minerałów kruszcowych obecnych w złożu

pod kątem zawartości w nich domieszek srebra. Kolejno są omawiane siarczki typu Cu-S (chalkozyn, digenit i kowelin), następnie siarczki typu Cu-Fe-S (bornit i chalkopiryt), a potem tennantyt, sfaleryt oraz galena. Doktorantka dokładnie rozpoznała, opisała i zaklasyfikowała różne formy i generacje wystąpień minerałów srebra i miedzi oraz strefy przejściowe pomiędzy różnymi kruszcami Cu i Ag. Odnosi swoje obserwacje do wcześniejszych wyników badań. Ten rozdział jest także bardzo dobrze zredagowany i świadczy o umiejętności doktorantki do syntetyzowania wyników prac analitycznych uzyskanych w trakcie realizacji badań własnych. W załączonych tabelach widoczna jest wysoka precyzja pomiarów oraz porównywalność wyników analiz przeprowadzonych w różnych ośrodkach. Wysokie domieszki Ag oraz obniżone zawartości S w chalkozynach tłumaczy możliwością występowania nano-, lub mikro-wrostków lub lamin stromeyerytu pod analizowaną powierzchnią chalkozynu. Dla chalkozynów przedstawiła również zestawienia reprezentatywnych wyników z podziałem na chalkozyny występujące w próbkach z: Ag rodzimym, amalgamatami Ag, Ag rodzimym i amalgamatami oraz na te bez faz rodzimych. Niższe domieszki Ag stwierdziła w bornicie, który po chalkozynie jest drugim najczęściej występującym kruszcem Cu w złożach Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej. Na podstawie badań EPMA udokumentowała zmienność domieszek w bornicie oraz wykazała zależność występowania Ag od Cu oraz jej brak pomiędzy Ag i Fe. Najbogatszym pod względem zawartości domieszek Ag w bornicie były podobnie jak w przypadku chalkozyny próbki rud pochodzące z kopalni w Lubinie. Niższe domieszki Ag stwierdziła w digenicie, kowelinie, a jeszcze niższe w tennantycie, chalkopirycie oraz galenie. Potrzebne jest wyjaśnienie relacji pomiędzy parametrami statystycznymi koncentracji srebra np. w chalkozynach pierwszej i drugiej generacji oraz w chalkozynach występujących w różnych paragenezach mineralnych przedstawionych w tabelkach (nr 22-23). Podobna uwaga odnosi się także do opisów bornitu, digenitu i chalkopirytu.

Część opisowa jest uzupełniona bardzo dobrej jakości zdjęciami z mikroskopu kruszcowego oraz BSE. Jednak niektóre symbole literowe w kolorze czerwonym są słabo widoczne (Figury nr: 17F, 18C, 20E, 22D i 28D). W publikacji należy zastąpić je innym kolorem. Zwracają uwagę bardzo dobre pod względem merytorycznym opisy do zdjęć i ich odpowiednie cytowania w tekście. W krótkim podsumowaniu rozdziału 4.2. doktorantka stwierdziła, że w złożu Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej, srebro występuje w formie minerałów własnych oraz tworzy podstawienia izomorficzne w minerałach Cu. Najczęściej występującym minerałem własnym srebra jest stromeyeryt, a pozostałe minerały takie jak Ag rodzime, amalgamaty Ag, oraz siarczki typu Ag-Cu-S występują lokalnie w ilościach śladowych. Głównymi nośnikami Ag w złożu są chalkozyn, bornit i digenit. Swoimi badaniami nie potwierdziła występowania 5 innych minerałów Ag (elektrum, akantyt, chloargiryt, pavonit oraz argyrodyt) stwierdzonych przez różnych autorów we wcześniejszych pracach. W zamian na podstawie EPMA opisała nowy minerał cupropearceit oraz reinterpretuje opisywane wcześniej fazy mineralne takie jak półbornit oraz stromeyeryt Cu jako mieszaniny dwóch lub więcej faz wzbogaconych w Ag.

W rozdziale 5, doktorantka przedstawiła w sposób opisowy oraz graficzny wyniki dystrybucji srebra w profilach litologicznych oraz przekrojach poziomych na podstawie wyników badań geochemicznych wykonanych w ramach wcześniejszych prac realizowanych

przez zespół z AGH. W sumie w poszczególnych kopalniach wykonano 132 profile litogeochemiczne. Doktorantka opracowała materiały pod kątem zmienności koncentracji srebra w kopalniach. Na podstawie opracowanych danych wykazała, że dystrybucja srebra w tych złożach jest bardzo zróżnicowana zarówno w profilu pionowym złóż jak i w przekrojach poziomych pomiędzy poszczególnymi typami rud. Miąższość stref srebronośnych jest zmienna. Jednak należy zweryfikować podane w pracy informacje. Na stronie 132 dla całego zbadanego obszaru podana jest zmienna miąższość w zakresie od 2 do 200 cm, a na stronie 143 dla obszaru kopalni Rudna podano zakres zmienności miąższości od 10 do 300 cm. Najbogatsza w srebro jest ruda siarczkowa Cu występująca w poziomie łupku miedzionośnego w całym obszarze badań. Ponadto wzbogacenie w Ag stwierdzono powyżej strefy miedzionośnej na granicy ze strefą ołowionośną oraz w dolnej części piaskowca cechsztyńskiego. W profilu pionowym stwierdzone były także dwa maksima wystąpień Ag w dolomicie i piaskowcu oraz w łupku miedzionośnym i piaskowcu. W przypadku braku mineralizacji Cu obecność srebra związana jest z występowaniem srebra rodzimego oraz amalgamatów Ag, którym towarzyszy wzbogacenie w rtęć. W Lubinie oraz w Rudnej wyjątkowo stwierdzono 3 maksima Ag w jednym profilu litologicznym tj. w dolomicie, łupku miedzionośnym i piaskowcu. Bardzo dobrym uzupełnieniem opisów są załączniki graficzne przedstawiające dystrybucję Ag oraz Cu, Pb, Hg, Fe i Se na 77 barwnych profilach litologicznych z opróbowanych wyrobisk w Lubinie, Rudnej oraz Polkowicach-Sieroszowicach. Przedstawione dla poszczególnych kopalń wartości współczynników korelacji Pearsona Ag w stosunku do Cu, Pb, Hg, Fe i Se są dokładnie omówione w tekście. W większości przypadków stwierdzono wysoką korelację pomiędzy mineralizacją Cu i Ag oraz rzadziej pomiędzy Ag i Se, Ag i Fe, Ag i Hg czy Ag i Pb. Na podstawie wyników badań mikroskopowych oraz EPMA doktorantka stwierdza, że w srebronośnych strefach o wysokim współczynniku Ag i Cu można spodziewać się, że Ag występuje w formie rodzimej, siarczków Ag-Cu-S lub domieszek diadochowych w chalkozynie i/lub digenicie. Z kolei wysokie zawartości Cu i Fe w strefach srebronośnych wskazują na występowanie domieszek Ag w bornicie oraz obecności srebra rodzimego i jego amalgamatów. Lokalnie występuje również podwyższona zawartość Hg, której towarzyszą wysokie współczynniki korelacji pomiędzy Ag i Hg, wskazujące na obecność okruszczenia amalgamatami Ag i/lub stromeyerytem Hg co potwierdziły badania EPMA. Lokalny wzrost zawartości Se w strefie srebronośnej tłumaczy pojawieniem się okruszczenia selenkami Ag (naumannit) lub selenkami Pb.

W podsumowaniu tego rozdziału stwierdzono, cytując: *"W przekroju poziomym złoża występowanie okruszczenia Ag również wykazuje określone prawidłowości. Najwyższe zawartości Ag występują we wschodniej części złoża w obszarze kopalni Lubin i maleją w stronę zachodniej"*. Jednak stwierdzenie to jest sprzeczne z treścią map rozmieszczenia najwyższych koncentracji Ag w poziomie łupku miedzionośnego (Fig. 32) oraz mapami rozmieszczenia najwyższych uśrednionych zawartości Ag dla wszystkich typów litologicznych, które występują w środkowej części kopalni Rudna (Fig. 35), a nie w kopalni w Lubinie jak stwierdzono w podsumowaniu. Dlatego proszę o wyjaśnienie tej kwestii. Dodatkowo uwaga do rozdziału 5 to brak jest w nim cytowań z literatury przedmiotu. W publikacji rozprawy konieczne będzie uzupełnienie opisu o wyniki przedstawione także w

innych publikacjach w zakresie występowania srebra w obszarze złożowym KGHM Polska Miedź S.A.

Rozdział 6 dotyczy badań nad zachowaniem się srebra rodzimego w procesie technologicznym wzbogacania rud. Jest to bardzo ważne zagadnienie mające znaczenie dla efektywności procesu odzysku Ag podczas przeróbki rud siarczkowych Cu-Ag. Według danych z 2006 r., (Sobierajski i in., 2007) średni coroczny uzysk Ag i Cu w Zakładach Wzbogacania Rud jest ok. 3-4% niższy dla Ag w porównaniu do uzysku Cu. Wskazuje to, że niewielka część srebra trafia do przeróbki nie w formie domieszek w siarczkach, ale także w postaci srebra rodzimego, które ze względu na swe właściwości plastyczne może przyczepiać się do cząstek żelaza pochodzących ze ścierania żelaznych młynów i przechodzić do odpadów. Doktorantka wykorzystala wyniki wcześniejszych swoich prac wykonanych w ramach współpracy pomiędzy AGH i KGHM Polska Miedź S.A (Brożek i in., 2011) oraz przeprowadziła dodatkowe badania mikroskopowe oraz na skaningowym mikroskopie elektronowym. W dysertacji omówiła wyniki badań odpadów pochodzących z I i II ciągu technologicznego, odpadów z nadawy do flotacji i po flotacji łupkowo-węglanowej oraz piaskowcowej, a także odpadów końcowych w O/ZWR Lubin, oraz prób z klasyfikatora, młyna cyplesowego i koncentratów z O/ZWR Lubin i O/ZWR Polkowice. W kilku kolejnych krótkich podrozdziałach przedstawiła wyniki obserwacji mikroskopowych w zakresie podstawowej identyfikacji minerałów kruszcowych oraz żelaza metalicznego, a także innych metali rodzimych w koncentratkach oraz w odpadach. Podaje ich procentowy udział we frakcji magnetycznej oraz niemagnetycznej w próbkach pochodzących z różnych etapów procesu technologicznego. Na podstawie wcześniejszych badań uzupełnionych nowymi obserwacjami stwierdza, że srebro rodzime w bardzo małej ilości przechodzi do odpadów w formie agregatów z drobnymi fragmentami żelaza metalicznego. Stwierdzenie to zostało udokumentowane mikrofotografiami (Fig. 41C-D), na których widoczne są drobinki srebra rodzimego (ok. 20-40 μm średnicy) samodzielne i/lub złączone z fragmentami żelaza metalicznego w odpadzie końcowym. Dlatego zasadnym z punktu widzenia ekonomii procesu technologicznego uzysku Ag wydaje się postawienie pytania. Ile dokładnie procent lub części procenta znaczy cyt. „bardzo mała ilość (Ag) przechodzi do odpadów...” .

W rozdziale 7, mgr inż. G. Kozub-Budzyń przedstawiła dyskusję uzyskanych w trakcie realizacji prac wyników badań w zakresie występowania srebra w złożu Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej oraz jego zachowania w procesie technologicznym. Stwierdza, że przeprowadzone badania mikroskopowe i w mikroobszarze dostarczyły nowych danych o występowaniu minerałów Ag oraz o geochemii Ag w złożach Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej. Należy przyznać, że praca systematyzuje dotychczasowy stan wiedzy w tym zakresie oraz potwierdza rezultaty prac wcześniejszych badaczy. M.in., że srebro występuje głównie jako domieszki izomorficzne w minerałach Cu i Cu-Fe oraz w postaci minerałów własnych we wszystkich typach rud, a jego wystąpienia w złożu korelują się głównie z miedzią. W dyskusji odnosi się do tych wcześniejszych rezultatów i w umiejętny sposób prezentuje swoje osiągnięcia w tym zakresie. Szczególnie analizy w mikroobszarze, które przeprowadzone były w 3 ośrodkach na różnych typach mikrosond, umożliwiły uzyskanie dokładniejszych wyników pomiarów przy większej rozdzielczości badań. Ponadto, stwierdziła, że niektóre wyniki analiz chemicznych wymagają dodatkowych badań

strukturalnych np. za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) lub dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD) lub transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Te wątpliwości odnosi m.in. do wcześniej opisywanego stromeyerytu miedziowego i amalgamatów srebra. Uzyskane przez nią wyniki badań wskazują, że prawdopodobnie ze względu na mniejszą precyzję dawnego sprzętu, analizy chemiczne stref przejściowych w kruszczach były uśredniane i nieidentyfikowalne były nano-przerosty chalkozynu ze stromeyerytem lub Ag rodzimym. Bardzo interesująco opisuje i interpretuje genezę struktur liści oleandrowych. Co więcej obserwacje mikroskopowe oraz badania EPMA umożliwiły jej wnioskowanie o zakresie temperatur krystalizacji w złożu także i innych minerałów. Na przykład zidentyfikowany cupropearceit bogatszy w Cu mógł powstawać w niskich zakresach temperatur (75-150°C). Wykazała, że występujące w stromeyerycie struktury liści oleandrowych mogły powstawać także w czasie naturalnych procesów fizyko-chemicznych, a nie wyłącznie w wyniku przygotowywania preparatów i ich podgrzewania do temperatury >93°C, kiedy następuje rozpad jego struktury.

Szczegółowo omówiła wyniki prac własnych dotyczących charakterystyki i geochemii minerałów własnych srebra oraz ich głównych nośników występujących w złożu Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej w odniesieniu do literatury przedmiotu. Udokumentowała we wszystkich typach rud występowanie bogatego w srebro naumanitu, który dotychczas był opisywany w złożu tylko z facji utlenionej Rote Fäule m.in. Pieczonka i Piestrzyński (2005, 2006). Określiła zakresy wystąpień domieszek izomorficznych Ag w minerałach kruszczowych, siarczkach Cu i Cu-Fe. Wykazała większą niż dotychczas uważano zmienność składu chemicznego srebra rodzimego i amalgamatów Ag. Najwyższe koncentracje srebra, udokumentowała w chalkozynie (maks. do 15,3 % wag.), bornicie (do 8,66 % wag.) i w digenicie (do 3,21% wag.), a najniższe w kowelinie (maks. 0,59 % wag.). Zauważa, że koncentracja Ag w siarczkach wzrasta proporcjonalnie do wartości ilorazu sumy metali do siarki. Szkoda, że doktorantka nie odniosła się w swej pracy do wcześniej opublikowanych danych (MINERALS, styczeń 2020, 10, 75) w zakresie domieszek Ag także i w innych minerałach systemu Cu-S, takich jak geeryt, w którym stwierdzone zostały domieszki dochodzące maksymalnie do 10,1 % wag. Ag. Ponadto, domieszki Ag opisano również w djurleicie (maks. do 9080 ppm) oraz w yarrowicie (do 6614 ppm). W publikacji materiałów z rozprawy doktorskiej konieczne jest uwzględnienie innych wyników prac dotyczących srebronośnych minerałów z obszaru wystąpień udokumentowanych złóż Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej.

Analiza wyników badań mikroskopowych oraz składów chemicznych minerałów i nośników Ag umożliwiła jej potwierdzenie wcześniejszych obserwacji, że krystalizacja srebra zachodziła w dwóch etapach. Pierwszy związany był z główną krystalizacją siarczków Cu o czym świadczą domieszki Ag w tych siarczkach oraz w etapie drugim związanym z metasomatycznym zastępowaniem tych siarczków Cu przez minerały własne Ag. W tym drugim etapie powstawały też obserwowane powszechnie strefy reakcyjne na granicy chalkozynu i srebra rodzimego i/lub amalgamatu Ag oraz pomiędzy zrostami bornitu i stromeyerytu. Dwuetapowy etap krystalizacji srebra oraz siarczków zachodził w zmiennych warunkach Eh i pH w zakresie niskich temperatur, co było już wcześniej sugerowane m.in.

przez Salamona (1979), Mayera i Piestrzyńskiego (1985) Kuchę (1990, 2007) oraz Pieczonkę (2011).

Doktorantka, podsumowując wyniki badań własnych oraz prac wcześniejszych nad zachowaniem srebra w procesie technologicznym przeróbki rud siarczkowych Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej stwierdziła, że proces flotacji siarczków Cu nie jest optymalny dla odzysku Ag rodzimego. Jednak z uwagi na fakt, że główna część Ag pozyskiwana jest z siarczków Cu to uzysk zarówno Cu jak i Ag jest ze sobą ściśle skorelowany. Powstawanie agregatów srebra rodzimego i żelaza metalicznego w procesie przeróbki zachodzi na znikomą skalę i podniesienie efektywności odzysku Ag rodzimego w procesie technologicznym poprzez dodatkową separację magnetyczną odpadów byłoby nieopłacalne. Zaznacza jednak, że to zagadnienie wymaga dodatkowych analiz ekonomicznych. Mgr inż. G. Kozub-Budzyń, wskazuje również na inną przyczynę mniejszego o kilka % uzysku Ag w stosunku do Cu, którą może być właściwość srebra rodzimego do tworzenia ziaren o pokroju blaszkowym, które ze względu na właściwości plastyczne Ag są trudne do rozkruszenia. Dla rozwiązania tego zagadnienia proponuje przeprowadzenie wzbogacenia grawitacyjnego srebra rodzimego w warunkach laboratoryjnych dla odpadów po flotacji rudy siarczkowej bogatej w Ag.

W ostatnim rozdziale – Wnioskach, w 6 punktach przedstawiła główne wyniki z przeprowadzonych badań. Rezultaty badań ułatwiły usystematyzowanie i rozwiązanie kilku ważnych zagadnień geochemiczno-mineralogicznych wystąpień srebra oraz z zakresu jego przeróbki w obszarze złóż Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej. Wnioski są bardzo wartościowe pod względem merytorycznym. Jednak niektóre sformułowania we *Wnioskach* wymagają doprecyzowania i/lub niewielkiej korekty. W punkcie 1 bardziej odpowiednie byłoby stwierdzenie, że zróżnicowanie zawartości Ag kontrolowane jest głównie przez zmienność intensywności okruszcowania siarczkami Cu, a w dalszej kolejności przez litologię. Wyjaśnienia wymaga także stwierdzenie dlaczego we wnioskach bornit, który zawiera znacznie wyższe domieszki izomorficzne Ag od digenitu wykazuje mniejsze od digenitu znaczenie pod względem zawartości Ag w złożu? Wniosek ten wymaga komentarza i weryfikacji z opisami kruszców przy interpretacji bogatych w srebro profili geochemicznych podanymi na stronach: 139, 145 i 150. Podana, w punkcie 2 zaokrąglona do 1 wartość współczynnika korelacji liniowej Pearsona dla Cu i Ag (zakres 0,7-1) powinna być przedstawiona do setnych części po przecinku. W tabelach (nr 44, 46 i 48) została poprawnie zapisana wartość współczynnika korelacji = 0,99. W punkcie 4 podano informację, że cytuję: „*Część mineralizacji Ag powstała prawdopodobnie już po głównym etapie tworzenia się okruszcowania Cu...*”. Oczywiście osoba, która przeczyta całą pracę, a nie tylko same *Wnioski* będzie wiedziała, że chodzi tu o drugi etap mineralizacji Ag wydzielony przez doktorantkę w złożach Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej. Ta informacja jest także ukryta w punkcie 2 i 3 wniosków, ale, to jest ważny wniosek i trzeba konsekwentnie napisać o pierwszym etapie krystalizacji Ag także w tym miejscu.

W ostatnim rozdziale autorka przedstawiła spis literatury. Zawiera on 137 pozycji z literatury światowej i polskiej. Niestety brak jest cytowań przynajmniej kilku starszych prac o budowie geologicznej obszaru badań, geochemii i mineralizacji złóż Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej (m.in.: Wyżykowski J., 1964; 1971; Rydzewski A., 1964, 1969; Tomaszewski J., 1978, 1985; Speczik S., Püttmann W., 1987; Oszczepalski, S., 1999; Rydzewski, A.,

Śliwiński, W., 2007; Michalik, M., Sawłowicz, Z., 2000; Kiersnowski H., Petecki Z., 2017; Mikulski S.Z. i in., 2020). W publikacji rozprawy doktorskiej należy uzupełnić cytowania brakującej literatury.

Poniżej zestawilem zauważone w całej rozprawie błędy w pisowni oraz literówki. Strona:14 wers 27, usunąć: jest; s.53, opis do Fig. 7R powinno być: „... zastępowania chalkozynu...”; s.53 w.2 i 5 od dołu, brak spacji lub zbędna; s.75 w.1. zamiast Ce powinno być: Cu; s.98 w.2 powinno być: c) kowelin; s.108 w.2 od dołu, pomiędzy piszemy razem; s.113 w.10 od dołu, powinno być: „...minerałów tworzących strefy...”; s.116 opis Fig. 28B, powinno być: „... zbudowana z bornitu...”; s.117 opis Fig. 28G, powinno być: „...srebrem rodzimym...”; s.144 w.14 powinno być: „...znajdujące się w stropie...”; s.156 w.5 powinno być: „Odbywa się w zagęszczaczach...”; s.161 w.3, powinno być: „Odpady po flotacji...”; s.163, opis Fig. 38C. powinno być: „Ziarna chalkozynu...”; s.171 w.9 od dołu, powinno być: badanym przez Salamona (1979;...”; s.174 w.12, powinno być: „... przedstawione przez autorkę...”; s.175 w.1-3 oraz s. 175 w.1-2 od dołu, dwukrotnie na tej stronie powtórzona jest identycznie brzmiąca informacja o domieszkach Ag w chalkozynie, bornicie i digenicie; s.176 w.8, powinno być: „...nad mieszalnością...”. Wskazane powyżej błędy w pisowni nie mają wpływu na wysoką jakość i wartość pracy pod względem redakcyjnym.

Podsumowanie

Przedstawiona do oceny rozprawa jest na bardzo wysokim poziomie naukowym i zasługuje na wyróżnienie. Układ pracy jest logiczny i przejrzysty. Ma ona charakter monograficzny, w którym wyczerpująco zostały przedstawione dotychczasowe wyniki prac nad geochemią i mineralogią dystrybucji srebra w złożach rud Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej oraz jego zachowania w procesie przeróbki technologicznej rud siarczkowych. Redakcja tekstu oraz poziom techniczny i dobór zamieszczonych fotografii oraz ilustracji graficznych jest bardzo wysoki. Język polski dysertacji jest poprawny, w tekście są nieliczne literówki z błędami pisowni, które nie mają wpływu na jej wysoką wartość merytoryczną i redakcyjną. Założone cele badawcze pracy zostały w pełni osiągnięte. Doktorantka zaprezentowała wyniki własnych prac mineralogicznych i geochemicznych za pomocą mikroskopu optycznego do badań w świetle odbitym oraz na mikrosondzie elektronowej. Badania przeprowadziła na najnowocześniejszym w tym zakresie sprzęcie w różnych ośrodkach naukowych w Polsce i Szwecji. Z przeprowadzonych badań wyciągnęła poprawne wnioski odnośnie dystrybucji srebra w złożach rud siarczkowych Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej oraz zachowania srebra rodzimego w procesie przeróbki technologicznej rud siarczkowych przez KGHM Polska Miedź S.A. W sposób bardzo dojrzały pod kątem naukowym przeprowadziła dyskusję wyników z prac własnych odnosząc je do rezultatów prac wybitnych poprzedników o uznanym w świecie dorobku naukowym. Jej praca o charakterze wybitnie monograficznym wniosła wiele nowych obserwacji i danych analitycznych pozwalających usystematyzować i podsumować wiedzę w zakresie dystrybucji srebra w złożu Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej jak również w trakcie procesu przeróbki rud. Widoczna jest ciągłość badań z zakresu mineralogii i geochemii mineralizacji w złożach rud Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej prowadzonych już od kilku dekad przez wybitnych uczonych AGH, takich jak profesorowie: prof. M. Banaś, prof. H. Kucha, prof. J. Pieczonka, prof. A. Piestrzyński oraz prof. W. Salamon i in. Poprzeczka była zawieszona wysoko, a

trzeba to wyraźnie stwierdzić, że Pani mgr inż. Gabriela Kozub-Budzyń poradziła sobie znakomicie i w pełni zrealizowała cele badawcze postawione w rozprawie doktorskiej. Wyczerpująco opisała i usystematyzowała wiedzę na temat dystrybucji paragenez minerałów srebra w różnych typach rud w złożu na monoklinie przedsudeckiej. Należy podkreślić bardzo ważny aplikacyjny charakter rozprawy doktorskiej i prawidłową interpretację uzyskanych wyników prac badawczych.

Wniosek końcowy

Po przeprowadzeniu krytycznej oceny przedłożonej rozprawy doktorskiej mgr inż. Gabrieli Kozub-Budzyń pt. „*Występowanie srebra w złożu na monoklinie przedsudeckiej i jego zachowanie w procesie technologicznym*” stwierdzam, że spełnia ona wymagania zgodnie z przepisami ustawy z dnia 14 marca 2003 r. (Dz.U. Nr 65. Poz. 595 z późn. zm.) o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.

Rozprawa doktorska stanowi oryginalny wkład w zakresie badań procesów geochemicznych i mineralogicznych zmienności dystrybucji srebra w obszarze złożowym na monoklinie przedsudeckiej oraz zachowania srebra rodzimego w procesie przeróbki technologicznej rud siarczkowych Cu-Ag przez KGHM Polska Miedź S.A. Wykonana rozprawa dowodzi wysokich umiejętności doktorantki w prowadzeniu kompleksowych badań geochemiczno-mineralogicznych mineralizacji kruszcowych. Przedstawione w ramach pracy doktorskiej wyniki badań mineralogicznych oraz geochemicznych występowania srebra w złożu rud Cu-Ag oraz zaproponowana metodyka badań mają aspekt aplikacyjny.

Stawiam wniosek do Rady Dyscypliny Nauki o Ziemi i Środowisku Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie o dopuszczenie Pani mgr inż. Gabrieli Kozub-Budzyń do dalszego postępowania przewidzianego regulaminem przewodu doktorskiego.

