

Prof. dr hab. inż. **Zbigniew Sawłowicz**  
Uniwersytet Jagielloński  
Wydział Geografii i Geologii  
Instytut Nauk Geologicznych  
Zakład Mineralogii, Petrologii i Geochemii

Kraków, 15 grudnia, 2020.

### Recenzja

pracy doktorskiej mgr inż. **Gabrieli Kozub-Budzyń**  
z tytułu

## **WYSTĘPOWANIE SREBRA W ZŁOŻU NA MONOKLINIE PRZEDSUDECKIEJ I JEGO ZACHOWANIE W PROCESIE TECHNOLOGICZNYM**

Przedstawiona do zaopiniowania praca doktorska została wykonana w Katedrze Geologii Złożowej i Górniczej Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica pod kierunkiem prof. dr. hab. inż. Adama Piestrzyńskiego.

Praca zawiera: 193 strony tekstu (w tym 44 figury, 51 tabel, około 140 pozycji cytowanej literatury) i załączniki (9 tabel i 77 figur).

### **Analiza treści pracy doktorskiej**

Materiał zawarty w pracy jest imponujący objętościowo. Imponująca jest też ilość przebadanych próbek i jakość wykonanych preparatów. Głównym narzędziem badań była mikrosonda elektronowa, Doktorantka udowodniła, że wie jak jej używać, stąd wyniki uzyskane z jej wykorzystaniem z całą pewnością są bardzo wartościowe.

### **Streszczenie**

Odpowiada treści pracy.

### **Spis treści**

Poprawny.

## Wstęp

Zwięźle przedstawia cele i założenia pracy oraz wprowadza w jej treść.

### 1. Geologia obszaru badań.

Generalnie rozdział wystarczający, choć litologia serii złożowej mogłaby być nieco szerzej opisana. Zaskakujący i niezrozumiały jest brak jakichkolwiek map, profili i przekrojów tym rozdziale.

Opis łupku i szerzej profilu złożowego powinien być dokładniejszy, bowiem z litologią powinny być powiązany opis występowania srebra.

Szkoda, że nie przedstawiono chociaż uproszczonego spojrzenia na genezę przedsudeckiego złoża miedzi, choć jednocześnie zdają sobie sprawę, jak jest to trudne i niewdzięczne zadanie.

#### *Uwagi różne*

*„Miąższość łupku miedzionośnego waha się od 30 do 60 cm (Kłapciński i Peryt, 2007; Pieczonka i in., 2008).” – nieprawda! Od 0 do 60 cm. Lokalnie nawet powyżej metra (tektonika).*

*„Złoże zlokalizowane jest w szarych piaskowcach, których dolna część zaliczana jest do utworów czerwonego spągowca, natomiast stropowa, na podstawie badań fauny, klasyfikowana jest do utworów dolnego cechsztynu oraz w skałach węglanowych, łupkach i dolomicie granicznym należących do osadów dolnego cechsztynu (Banaś, i in., 1976; Salomon, 1979; Kucha i Głuszek, 1983; Mayer i Piestrzyński, 1982, 1985; Kucha i Pawlikowski, 1986; Peryt i Oszczepalski, 2007; Rydzewski i Śliwiński, 2007; Pieczonka i in., 2008; Oszczepalski i in., 2019).” – nie jest zachowana kolejność występowania.*

*„Rozmieszczenie przestrzenne mineralów kruszcowych w złożu wykazuje wyraźne prawidłowości, tj. okruszcowanie typu Cu-Fe-S występuje głównie we wschodniej części złoża, w zachodniej dominuje typ Cu-S (Salamon, 1979; Pieczonka i in., 2007; Pieczonka, 2011). W pionowym profilu złoża obserwowana jest symetria strefy miedzionośnej (Salamon, 1979; Mayer i Piestrzyński, 1982, 1985; Piestrzyński, 2007b). W stropie złoża występuje strefa z mineralizacją Cu-Fe-S i Fe-S, w środkowej części strefa prostych siarczków Cu-S, natomiast w spągu złoża strefa mineralizacji Cu-Fe-S (Salamon, 1979; Mayer i Piestrzyński,*

1982, 1985; Pieczonka i in., 2007; Piestrzyński, 2007b). *W stropie i spągu poziomu miedzionośnego występuje okruszcowanie pirytem i chalkopirytem (Mayer i Piestrzyński, 1982, 1985).*” - o jakiej symetrii??? strefy miedzionośnej. Łączenie opisu w pionie i w poziomie bez odpowiedniego objaśnienia prowadzi co pospolitych nieporozumień.

## **2. Charakterystyka występowania Ag w złożu rud Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej.**

Rozdział ten jest zbędny albo zdecydowanie zbyt rozbudowany. Nie wnosi nic do pracy, a roi się w nim od niepoprawnych sformułowań, „staroci”, etc.

### *Uwagi różne*

„Tabela 1. Zawartości Ag (w ppm) w różnych typach rudy oraz łupku w złożu rud Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej.” – należy zaznaczyć, że część tej tabeli to wartości uśrednione (jaka średnia?)

„W kierunku wschodnim rośnie również miąższość strefy srebronośnej w pionowym profilu złoża (Piestrzyński i Salamon, 1986).” – co to jest strefa srebronośna i jaka jest jej miąższość?  
„...natomiast w cynkonośnej obecność Ag nie została zarejestrowana (Harańczyk, 1972; Salamon, 1976; Piestrzyński i Salamon, 1986).” – o co chodzi ogólnie z tymi strefami?

„Najwyższe zawartości Ag w profilu pionowym złoża oznaczono w łupku miedzionośnym i dolomicie granicznym (Tabela 1; ...” – albo w łupku albo w dolomicie! Dolomitu granicznego nie ma w tabeli 1.

„...koncentracje Ag również często przekraczają wartości bilansowe ...” - niezrozumiałe, co tu oznaczają wartości bilansowe?.

„...około 16 minerałów srebra ...” - bez około!

„...występuje w formie domieszek izomorficznych w minerałach siarczkowych ...” – pewnie cytowani autorzy tak pisali, ale czy rzeczywiście to izomorficzne domieszki? Należałoby rozwinąć temat występowania domieszek. Z całą pewnością wiele z tych „izomorficznych” domieszek to są submikroskopowe wrostki srebra lub jego minerałów w innych minerałach!

„W grupie minerałów własnych srebra, które występują w złożu, znajdują się: srebro rodzime (Salamon, 1979), elektrum (Kucha, 1973; Salamon, 1979), küstelit (Salamon, 1979), amalgamaty srebra (Kucha i Marcinkowski, 1976; Salamon, 1979; Piestrzyński i Tylka, 1992; Salamon i in., 1993), naumannit (Pieczonka i Piestrzyński, 2005, 2006; Pieczonka i in., 2008), stromeyeryt, stromeyeryt miedziowy (Jarosz, 1966; Harańczyk, 1972; Salamon, 1979), stromeyeryt rtęciowy... itd. - należałoby podać wzory przynajmniej dla rzadszych minerałów, tutaj i w wielu kolejnych opisach!

„Występowanie srebra rodzimego jest także związane z żyłami i gniazdami zbudowanymi z gruboziarnistego kalcytu młodszej generacji.” – co to za kalcyt młodszej generacji?

„W tej paragenezie srebro rodzime tworzy samodzielne nagromadzenia lub występuje na granicy siarczków Cu i kalcytu (Kucha i Salamon, 1972b; Salamon, 1976, 1979).” – czy należy rozumieć, że styka się zarówno z siarczkiem jak i kalcytem? Ciekawe dlaczego?

„Kucha i Salamon (1972b) oraz Banaś i in. (1998) opisują okruszcowanie srebrem rodzimym znajdujące się w epigenetycznych żyłach kruszcowych związanych z najmłodszym etapem powstawania złoża (Kucha i Salamon, 1972b; Banaś i in., 1998).” - czy chodzi o Ruecken?

„Rozmiary skupień srebra rodzimego nie przekraczają 500  $\mu\text{m}$  ...” – a jaka jest wielkość tworzących je ziaren? Skupienie jest zawsze czegoś!

„...do 0,80 %wag „, itd. – w języku polskim nie ma odstępów między liczbą a %, jest za to między % a wag., np. 0.8% wag.

„Domieszki Au w srebrze rodzimym obserwowane są głównie przy granicy redox (Kucha, 2007).” – a to za tajemnicza granica?

„Küstelit, odmiana srebra rodzimego zawierającego od 1 do 10 %wag. Au, w utworach monokliny przedsudeckiej występuje sporadycznie ... a dalej „Zawartości Au w küstelicie ze złoża na monoklinie przedsudeckiej nie przekraczają 2 %wag...” – to jak to jest naprawdę?

„Elektrum tworzy szereg ciągi ze złotem rodzimym, ...” – nie, elektrum to minerał będący stopem Au i Ag.

„Parageneza występująca z amalgamatami srebra jest genetycznie najmłodszym zespołem mineralów (Piestrzyński i Tylka, 1992; Piestrzyński, 2007b).” – najmłodszym gdzie? Ogólnie w złożu, w Ruecken, czy poza Ruecken?

„Parageneza występująca z amalgamatami srebra jest genetycznie najmłodszym zespołem mineralów (Piestrzyński i Tylka, 1992; Piestrzyński, 2007b).” – najmłodszy? Konieczny jest opis różnych generacji. Inaczej nic z takiego opisu nie wynika.

„Cechą charakterystyczną trzech pierwszych mineralów jest mosiężnożółta lub brunatnożółta barwa z zielonym odcieniem.” - należałoby sprecyzować, o barwę gdzie obserwowaną tu chodzi!

„Istotną formą koncentracji srebra w złożu na monoklinie przedsudeckiej są domieszki izomorficzne w mineralach Cu, Zn i Pb ...” - Autorka powinna zdefiniować o co chodzi z tymi domieszkami izomorficznymi i jakie są na to dowody. Z pewnością jest to trudne, bowiem dawniej nie znano innych „domieszek”, ale świat poszedł naprzód i doprecyzowanie terminu, nawet niewłaściwego dzisiaj, jest konieczne.

„Natomiast w mineralach, których występuje przewaga  $Cu^{2+}$  (kowelin, chalkopiryt) obecność jonów  $Ag^+$  jest znikoma (Salamon, 1976, 1979; Piestrzyński i Salamon, 1986).” - cd., ciekawe jak te „jony” zidentyfikowano.

„Kucha (2007) opisał różowo-szarą odmianę bornitu, która zawiera do około 49 %wag. Ag.” - ??? bornit, w którym jest prawie tyle Ag co Cu, a co z siarką i żelazem???

„Zawartość Ag w kowelinie nie przekraczała poziomu detekcji dla mikroanalizatora Cameca MS 6 (Salamon, 1979).” – Autorka, jako specjalistka od mikrosondy, zapewne zna ten poziom, ale ja nie!

Dlaczego po siarczku Cu-Fe-S, dalej Cu-S, pojawia się chalkopiryt? (str. 25)

„Ag występuje w śladowych ilościach w pirycie (średnio 0,24 %wag.; ...” – to nie są śladowe ilości!

„2.3. Miejsce Ag w procesie powstawania złoże i sukcesji mineralnej. „ – ten krótki rozdział jest tu całkowicie zbędny i bez szerszego kontekstu może wprowadzać tylko w błąd. Lepiej byłoby wykorzystać ten rozdział w dyskusji!

### **3. Metodyka badań.**

Rozdział ten przybliży opis metod generalnie w stopniu wystarczającym.

#### *Uwagi różne*

„Do realizacji pracy doktorskiej zostało użyte 1995 prób pobranych ze złoże ...” – preferuję termin „próbka”. „Próba udarność. Polega ona na złamaniu próbki jednym uderzeniem młota...” - Czy tyle próbek było badanych, czy też z tej ilości zostały wybrane próbki do szczegółowych badań?

„Wybór prób pochodzących ze złoże Cu-Ag do badań mineralogicznych i geochemicznych został oparty o wyniki analiz chemicznych całej skały ...” – nie zrozumiałem tego uzasadnienia. Dwa tysiące próbek ma swoje analizy chemiczne?

„Limity wykrywalności Ag wynosily dla metody ASA od 0,2 ppm (Piestrzyński i in., 2003b, 2004b, 2005b, 2007b), natomiast dla metody ICP-MS: od 2 ppb do 100 ppm (Piestrzyński i in., 2012).” – od 0,2 ppm do??? skąd taki wielki rozrzut wykrywalności dla ICP-MS???

„Do analiz mikroskopowych wybrano 11 próbek będących produktami po mieleniu rudy w młynach, odpadami końcowymi ciągów technologicznych, odpadami po flotacji oraz koncentratami...” - 11 próbek x różne stopnie czy razem 11 próbek z początkowej jednej próbki? Niejasne!

### **4. Wyniki badań: charakterystyka minerałów srebronośnych.**

Największą wartość pracy stanowią bardzo dobre i niezwykle interesujące zdjęcia z mikroskopu skaningowego plus analizy z mikrosondy.

Na początku pracy powinien znaleźć się mini słownik terminów użytych w pracy. Np. jak Autorka definiuje często stosowany w pracy termin „metasomatyczne zastępowanie”?

Czy terminy wydzielenia, zrosty, wrostki, odmieszania są używane jako zamienniki? Jeśli tak to albo należy to podkreślić albo zdecydować się na jedną formę.

W wielu wypadkach w podpisach zdjęć lepiej byłoby użyć terminów opisowych, a nie genetycznych.

Należy podkreślić, iż Autorka uczciwie wskazuje, że w wielu wypadkach jej pomiary mikrosondowe są obarczone błędem z uwagi na niewielkie rozmiary badanego obszaru i wpływu otoczenia.

Ponieważ nie prowadzono badań strukturalnych oznaczanych faz, należałoby na początku wskazać, że używanie nazw konkretnych minerałów jest pewnym uproszczeniem i wskazuje na skład chemiczny podobny do tego minerału. Dobrze byłoby określić, w jakich przypadkach nazwa danego minerału odpowiada jego cechom, np. w mikroskopie kruszcowym.

Nie zdefiniowano, co oznacza termin izomorficzny, bo zapewne jest swego rodzaju skrót myślowy (umowa), np. umawiamy się, że jeśli nie widzimy wrostków większych niż 0.1 um to piszemy „izomorficzne”. Izomorfizm musi być potwierdzony w dzisiejszych czasach. Dawniej niemal każda domieszka była „izomorficzna”, co nie jest prawdą, najlepiej obecnie widoczną na przykładzie złota „niewidzialnego”. Należałoby podać, jak była minimalna wielkość wrostków mineralnych rozpoznawalnych w badaniach SEM i EPMA.

Autorka nie wspomniała nigdzie o pokrewnych chalkopiryty (mooihoekit, haycockit) i melnikowicie, które to minerały wg Kuchy (2007) należą do głównych minerałów srebronośnych.

#### *Uwagi różne*

*„Czasem obserwowane są struktury zastępowania substancji organicznej przez srebro rodzime współwystępujące z siarczkami Cu.” – jak odróżnić zastępowanie SO od współwystępowania z SO??*

*„...występuje w formie rozproszonej, często ułożonej zgodnie z laminacją łupku (Fig. 2B, C), lub żył kruszcowych (Fig. 2D). ...” - ? chyba w żyłach?*

*„Fig. 2A. Samodzielne agregaty srebra rodzimego...” – nie widzę agregatów na zdjęciu.*

*„Fig. 2D. Nanowrostki srebra rodzimego ...” – raczej mikronowe wrostki lub mikrowrostki. Nanowrostkami nazywamy zazwyczaj wrostki poniżej 100nm, a to nie jest ten przypadek!*

„Fig. 2E. *Formy organiczne zastępowane przez chalkozyn (Cc) i srebro rodzime...*” – dlaczego ma to być „forma organiczna”? jaka?

„*Powstanie stref reakcyjnych w chalkozynie jest związane z reakcją chalkozynu z roztworem srebronośnym.*” – czy należy rozumieć, że minerały srebra były późniejsze niż minerały miedzi?

Fig. 2 – raz stm to stromeyeryt, a innym razem to forma reakcyjna!

Tabela 3.

„*Uwagi: zawartości Sb, Pt, Bi, As były poniżej poziomu detekcji we wszystkich analizach, w związku z czym nie są przedstawione w tabeli.*” – należało podać te poziomy.

Dlaczego niektóre pierwiastki nie były analizowane? Dotyczy wielu tabel.

„*Zawiera ono niewielkie domieszki Hg (0,10–0,83 %wag.), Cu (od 0,28–1,83 %wag.) oraz śladowe zawartości S (do 0,29 %wag.),...*” – dlaczego podobne zawartości są raz niewielkie, a innym razem śladowe?

Jak Autorka zdefiniuje często używany przez siebie termin „skupienie”?

„*Występowanie stref reakcyjnych na kontakcie siarczku Cu z amalgamatem srebra sugeruje na powstawanie amalgamatów srebra w późnym etapie tworzenia się mineralizacji kruszczowej.*” – nie bardzo rozumiem ten „wiekowy” argument. Co oznacza „późny”? Może zostawić takie określenia do dyskusji i tam je rozwinąć?

„*...natomiast w piaskowcu wraz z siarczkami Cu i Fe zastępują węglanowe lub węglanowo-ilaste spoiwo skały (Fig. 4A, B, D).*” – rozróżniano takie i takie spoiwo, czy też jest to skrót myślowy uogólniający?

„*Podczas analiz chemicznych w mikroobszarze wyszczególniono trzy odmiany stromeyerytu: stromeyeryt stechiometryczny, stromeyeryt miedziowy oraz stromeyeryt rtęciowy.*” – należałoby zdefiniować te odmiany. Swoją drogą „stromeyeryt miedziowy” to jakiś dziwoląg, jak np. piryty żelazisty.



„...mackinstryitem, jalpaitem, pirytem i chalkopirytem (Fig. 7A–R), w piaskowcu również z cupropearceite'm...” – unikałbym korzystania z apostrofu przy nazwach minerałów, a jeżeli już to konsekwentnie, dlaczego nie „mackinstryite'm” ?

„Fig. 7F. Odmieszania stromeyerytu w chalkozynie w postaci struktur liści oleandrowych (Cc-Stm)...” – jeśli odmieszanie to raczej ze wspólnej mieszaniny czy stopu, a wcześniej w tekście stromeyeryt zastępował istniejący już chalkozyn. Czy Autorka mówi o tym samym procesie?

Fig. 8 – z nieznanego powodu digenit na mapie ma więcej Cu niż chalkozyn. Przypuszczam, że są tu zrosty Stm z Bn, a nie z Cc. Brak jest skali.

Pokazanie w tabeli zmienności składu, np. stromeyerytu, współwystępującego z innymi minerałami, jest oczywiście niezbędne, ale wolałbym oglądać taką tabelę w suplemencie, a w jej miejsce w tekście rysunek obrazujący te zmiany.

„Skład chemiczny stromeyerytu ze stref reakcyjnych jest zmienny. Zawartość Ag i Cu wynosi 34,94–52,56 %wag. Ag...” – nie wiadomo, czy jest jakaś zmienność w poprzek strefy.

„Skład chemiczny stromeyerytów występujących w próbkach wraz ze srebrem rodzimym i amalgamatami srebra jest silnie zróżnicowany. Zawartość Ag wynosi 45,58–55,83 %wag.” – oznacza to, że takie same zawartości Ag mogą mieć stromeyeryt i strefa reakcyjna. Wymaga to wyjaśnienia.

Nazwa *mackinstryit* jest niepoprawna, powinno być *mckinstryit* (od nazwiska Hugh E. McKinstry). Niby Mc jest skrótem od Mac, ale właściciel nazwiska raczej nie będzie zadowolony z innej pisowni. Pisownia *mckinstryit* występuje np. w *mindat* i *minsocam* i u Kuchy. Mimo, że IMA sugerowała *mackinstryit*, to z taką pisownią nie zgadzają się odkrywcy (Skinner et al., 1966).

„W siarczkach typu Cu-Fe-Ag występuje odwrotna korelacja pomiędzy koncentracjami Ag, a Fe, Cu i S, tj. wraz ze wzrostem zawartości Ag maleją zawartości Fe, Cu i S (Fig. 16).” – brak siarki na tej figurze,

„Fig. 17B. Gniazdo chalkozynu (Cc) z widocznymi relikdami węglanów...” – nie przekonują mnie „relikty” idiomorficzne.

„W próbkach pochodzących z rudy dolomitowej, pobranych z obszaru kopalni Lubin występują dwie generacje chalkozynu. Pierwsza generacja związana jest z żyłkami zbudowanymi z grubokrystalicznego kalcytu, gdzie chalkozyn tworzy zrosty ze srebrem rodzimym (Fig. 17D), natomiast druga generacja związana jest z mineralizacją kruszcową rozproszoną w skale.” – jeśli to są czasowe generacje, to skąd to wiadomo? Jeśli nie, to należy zmienić „generacje” na „rodzaje/typy/etc.”

„Fig. 17H. Żyła kruszcowa zbudowana z chalkozynu (Cc), bornitu (Bn) i chalkopiryty (Cpy). Na granicy bornitu i chalkozynu widoczna jest strefa przejściowa (Cc-Bn).” – strefa przejściowa tutaj, a gdzie indziej strefa reakcyjna. Czy to jest to samo? Nie znalazłem też analizy chemicznej tej strefy.

„Fig. 18A. Cienkie laminy stromeyerytu...” – słowo „lamina” nie jest najszcześniejsze w odniesieniu do minerałów („lamina. [łac., 'blaszka', 'cienka warstwa'],. geol. warstewka skały osadowej lub metamorficznej (Encyklopedia PWN, także Britannica). Użyłbym raczej słowa „żyłka”.

„W kowelinie podstawienia Ag występują w znikomej ilości, do 0,66 % wag....” – nie podoba mi się termin „znikoma”, ponieważ sugeruje, że należy oczekiwać wyższych zawartości. Wolę „niewielka/mała ilość”.

„Część minerałów tworzących w strefy przejściowe można sklasyfikować jako półbornit ( $Cu_6Fe_0,5S_4$ )...” – należałoby zacytować co to takiego (Kucha et al. 1981, Kucha 2007), ale unikałbym stosowania pół- czy ćwierć-bornitu, tak jakby to były pełnoprawne nazwy minerałów.

Autorka stosuje terminy „inkluzje” i „wrostki”. Czy ma tę samą formę na myśli?

„Fig. 29H. Zrost strefowego tennantytu...” – nie widzę tu strefowości.

„...nie stwierdzono obecności pięciu minerałów Ag opisanych we wcześniejszych pracach (Nguyen van Nhan, 1970; Harańczyk, 1972; Kucha, 1973; Salamon, 1979; Kucha, 1990; Kucha, 1998), tj. elektrum, akantytu, chlorargirytu, pavonitu oraz argyrodytu. „ – zaskakujący jest szczególnie brak elektrum, które było opisane dodatkowo w wielu innych publikacjach nt. przedsudeckiego złoża miedzi (także przez Promotora).

## **5. Prawidłowości w rozmieszczeniu Ag w złożu rud Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej.**

Rozdział ten, mimo, że prezentuje wiele danych i jest zgodny z tytułem pracy, jest niezbyt interesujący i pomocny dla zrozumienia procesów w złożu.

### *Uwagi różne*

„Tabela 41. Minimalne, maksymalne i średnie zawartości Ag (w ppm) ...” – podawanie zawartości z dokładnością do setnych części ppm nie ma sensu, a tylko utrudnia czytanie i porównywanie. Skąd się wzięły te i inne zawartości w rudzie? Nie zauważyłem ich w części „Wyniki”.

„Najbogatsze okruszcowanie Ag w złożu rud Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej występuje w obszarze kopalni Lubin.” – patrząc na figury 32-35, we wszystkich poziomach litologicznych najwyższe zawartości są na Rudnej.

„W przeważającej większości omawianych profili zawartość Ag ma wysoki współczynnik korelacji liniowej Pearsona z zawartością Cu, co wskazuje na to, że Ag jest związane głównie z okruszcowaniem minerałami Cu (Tabela 44).” – metodyka liczenia tej korelacji, jej znaczenia, etc., jest niedostatecznie opisana tutaj lub w „Metodach”.

Szkoda, że nie skomentowano wyjątków, np. profili Lu08-566 i Po25-2586. Czasem wyjątek jest bardziej znaczący niż reguła.

## **6. Srebro rodzime w procesie technologicznym wzbogacania rudy.**

Rzetelnie wykonane i opisane badania.

### *Uwagi różne*

*„Niewielka różnica między uzyskiem Cu i Ag w koncentracji, może wynikać z tego, że Ag tworzy fazy rodzime, które mają odmienne własności fizyczne od siarczków Cu i w tej formie może przechodzić do odpadów poflotacyjnych.”* – domyślam się, że jest to komentarz do różnicy, a nie niewielkiej różnicy.

## **7. Dyskusja**

### **7.1. Srebro w złożu rud Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej**

Dyskusja jest generalnie bez większych zastrzeżeń co do jej poprawności. Oczekiwałem jednak od tego rozdziału znacznie więcej i jestem nieco rozczarowany. Oczywiście wielu kwestii nie da się wyjaśnić w świetle zastosowanej metodyki badań. Na podstawie wykonanych badań Doktorantka mogła się pokusić o graficzne przedstawienie zaobserwowanych prawidłowości oraz procesów pochodzenia i depozycji srebra w złożu przedsudeckim.

#### *Uwagi różne*

*„Największe znaczenie dla srebroności złoża rud Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej mają minerały pospolicie występujące w złożu, tj. chalkozyn, bornit oraz digenit, w których domieszki izomorficzne Ag wynoszą do 15,13 %wag. w chalkozynie, do 8,66 %wag. w bornicie i do 3,21 %wag. w digenicie, a także stromeyeryt, który jest najczęściej występującym minerałem własnym Ag.”* – nadal brak wyjaśnienia, o jakich to domieszkach „izomorficznych” jest mowa.

*„Powstanie tego typu stref reakcyjnych zbudowanych ze stromeyerytu i stromeyerytu miedziowego może wskazywać na późniejszą krystalizację minerałów Ag niż głównej masy siarczków Cu.”* – prosiłoby się rozwinięcie tej sugestii.

*„...struktury liści oleandrowych mogły powstać w czasie procesów złożotwórczych.”* – chętnie zobaczyłbym rozwinięcie tego ogólnika.

*„...wzbogacony w Cu cupropearceite jest niskotemperaturową odmianą cupropearceitu. Tym samym jego obecność w złożu rud Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej potwierdza powstanie mineralizacji Cu-Ag w procesach niskotemperaturowych (Kozub-Budzyń i Piestrzyński, 2018).”* – szkoda, że to niewątpliwie ciekawe stwierdzenie nie zostało szerzej opisane w pracy, a czytelnik odsyłany jest do wcześniejszej pracy doktorantki i promotora.

„...siarczki typu Cu-Fe-Ag, które po raz pierwszy zostały opisane przez Kuchę i Głuska (1983) w próbkach pobranych z poziomu piaskowca z obszaru kopalni Lubin. Do tej grupy minerałów należą  $Cu(Fe,Ag)S_2$  (barwa mosiężnożółta),  $(Fe,Cu)Cu_2(Ag,Cu)_3S_4$ ,  $FeCu(Ag,Cu)_2S_5$  (barwa brunatno-żółta z zielonym odcieniem),  $FeCu(Ag,Cu)_2S_5$ ,  $FeCu_3Ag_6S_7$  (barwa sino-szara),  $Cu_{5,28}Fe_{0,55}Ag_{1,17}S_4$  (barwa niebieska z odcieniem różowo-brunatnym),  $FeCu_2Ag_3S_4$  (Kucha i Głuszek, 1983; Kucha, 2007). Minerale te tworzą zrosty...” – to są albo jakieś fazy chemiczne albo nieznanne minerały o różnych domieszkach. Nie opisywałbym ich jako „minerały”.

„...wyraźnie jest widoczna zależność zawartości Ag do proporcji M/S (gdzie  $M = Fe + Cu + Ag + Zn + Hg$ , a  $S =$  siarka; Fig. 43). Koncentracja Ag w siarczках wzrasta wraz z rosnącą wartością proporcji M/S, czyli od kowelinu ( $M/S = 1$ ) do chalkozynu ( $M/S = 2$ ; Fig. 43).” – zależność jest ewidentna, ale trudno tu mówić o wzroście wraz z..., bowiem jest tu skokowa zmiana, wynikająca zapewne ze struktury tych siareczków.

„Analiza przedstawionych przez Reich'a i in. (2010) badań pozwala wyciągnąć wniosek, że dla chalkozynu zawierającego do 15,13 %wag. Ag, bornitu zawierającego do 8,66 %wag. Ag oraz digenitu zawierającego do 3,21 %wag. Ag pochodzących ze złoża rud Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej zasadne byłoby przeprowadzenie badań strukturalnych w mikroobszarze / nanoobszarze (TEM) lub wykonanie profili głębokościowych przy użyciu SIMS w celu ustalenia czy Ag w tych minerałach występuje w formie podstawień w strukturze siareczków, czy nanowrostków i mikrożyłek minerałów własnych Ag.” – jest to ze wszech miar słuszne, nie rozumiem jednak, dlaczego podane są górne granice zawartości. Nie czekając na dodatkowe badania, interesujące byłoby porównanie zawartości srebra w danym mineralu w formie roztworu stałego i wrostku. Być może, podobnie jak w przypadku złota w pirycie istnieje pewien poziom, powyżej którego pojawiają się wrostki minerałów Ag. Doktorantka słusznie zwraca uwagę, że „Salamon (1979) wskazał, że znaczący wpływ na podstawienia izomorficzne Ag w siarczках typu Cu-S może mieć relacja  $Cu^{2+}/Cu^+$ .”, ale nawet po 40 latach problem ten jest daleki od rozwiązania.

„Z grupy siareczków typu Cu-Fe znaczenie chalkopiryty jako nośnika Ag jest raczej znikome,...” – to ciekawe stwierdzenie, które powinno być rozwinięte w kontekście obserwowanych czasem wysokich zawartości Ag w tym mineralu. Może jest jakiś związek

między czasem tworzenia się chalkopiryty w porównaniu do bornitu i chalkozynu? Zapewne istotne jest też współwystępowanie, lub nie-, z innymi minerałami (zob. np. George et al., 2018 - „The ability of chalcopyrite to host trace elements generally increases in the absence of other co-crystallizing sulfides”). „Measured concentrations appear to be independent of whether discrete Ag- and/or Bi-minerals are present within the analyzed sulfide. Where bornite and chalcocite (or mixtures of Cu-sulfides) coexist, Ag is preferentially partitioned into chalcocite over co-existing bornite and Bi is partitioned into the bornite.” (Cook et al. 2011) – szkoda, że ten temat nie został szerzej omówiony. Szczególnie towarzystwo galeny silnie wpływa na zawartości srebra w siarczku Cu(-Fe).

„Srebro jest jedną z głównych domieszek w grupie minerałów tennantyt-tetraedryt, ...”, ale dalej komentowany jest jedynie tennantyt. Porównanie obu tych skrajnych minerałów byłoby niezmiernie interesujące w kontekście faktu, że niektóre podstawienia, np. As czy Bi, zwiększają rozpuszczalność metali w roztworze stałym (zob. np. Reich et al., 2015).

„Mineralizacja Ag powstała dwuetapowo. Pierwszy etap pokrywa się z głównym etapem powstawania mineralizacji Cu, na co wskazuje obecność Ag w postaci domieszek w siarczku Cu.” – bez dokładnego określenia, co to jest „główny etap powstawania mineralizacji Cu”, czym się charakteryzuje, etc. etc., to stwierdzenie niewiele wnosi. Czy „obecność Ag w postaci domieszek w siarczku Cu” dotyczy tylko roztworów stałych czy też siarczków Cu z wrostkami minerałów Ag?

„...druga część mineralizacji Ag (głównie fazy rodzime Ag) powstała prawdopodobnie po głównym etapie tworzenia się mineralizacji miedziowej, ...” – komentarz jak wyżej.

„...struktury metasomatycznego zastępowania siarczków Cu przez minerały Ag oraz strefy reakcyjne ...” – jak jest różnica pomiędzy tym formami? Wyjaśnienie powstania jest ciekawe, szkoda, że jedynie hipotetyczne.

„We wcześniejszych opracowaniach wtórny charakter mineralizacji srebrzej tłumaczony był jako remobilizacja Ag w złożu w czasie rozpuszczania wcześniej powstałych siarczków Cu wzbogaconych w Ag i krystalizacja minerałów srebra z roztworu bogatego w Ag (Mayer i Piestrzyński, 1985; Pieczonka, 2011). Rozpuszczenie siarczków Cu wzbogaconych w Ag spowodowało uwolnienie większej ilości jonów Ag do roztworów. W wyniku rekrytalizacji

*powstały minerały Ag oraz Cu-Ag oraz siarczki Cu i Cu-Fe nie zawierające znaczących domieszek Ag w strukturze (Salamon, 1979; Mayer i Piestrzyński, 1985). Wyżej opisane pola stabilności pH i Eh dla siarczków Cu i Ag oraz faz rodzimych Ag nie wykluczają powstania wtórnej mineralizacji Ag w procesie rekrytalizacji wcześniej powstałych siarczków Cu.” – jest to opis bardzo ogólnikowy, w dużym stopniu spowodowany niedostateczną ilością danych oraz brakiem wiedzy dostępnej współcześnie. Dobrze byłoby zobaczyć szczegółowy opis tych procesów w świetle nowych danych Doktorantki. Wskazane diagramy Eh i pH nie będą tu zbyt wielką pomocą.*

Interesujące byłoby porównanie zawartości srebra w mineralu z jego krystalicznością, bowiem taka zależność jest czasem widoczna w chalkopirycie.

*„Obserwowane są również struktury zastępowania bornitu przez stromeyeryt, tj. strefa reakcyjna na granicy stromeyerytu i bornitu, ...” – dobrze byłoby rozwinąć to spostrzeżenie w kierunku mechanizmu zastępowania.*

*„Przy jednoczesnym braku potwierdzonych analiz o tak niskiej zawartości Ag można rozważyć czy wcześniej publikowane wyniki stromeyerytu miedziowego (Salamon, 1979) nie były uśrednionymi analizami przerostów chalkozynu ze stromeyerytem lub nanowrostkami stromeyerytu lub srebra rodzimego w chalkozynie, które podczas badania w mikroskopie optycznym są niezauważalne. Ówczesne dostępne metody obrazowania przy użyciu mikroskopii elektronowej również nie były tak dokładne jak stosowane obecnie, co także utrudniało obserwacje niewielkich przerostów.” – to jest bardzo istotne spostrzeżenie, które dotyczy również wielu innych wcześniejszych, ale też wielu współczesnych, badań.*

*„...obecność [cuproarceitu] w złożu rud Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej potwierdza powstanie mineralizacji Cu-Ag w procesach niskotemperaturowych (Kozub-Budzyń i Piestrzyński, 2018).” - to bardzo interesujące stwierdzenie i warto byłoby go wykorzystać w rozważaniach genetycznych.*

## **7.2. Zachowanie srebra rodzimego w procesie technologicznym.**

Spostrzeżenia, sformułowane na podstawie przeprowadzonych badań i przedstawione w tym rozdziale, wydają się być istotne dla procesu odzysku srebra z rudy.

„W odpadzie srebro rodzime jest bardzo rzadko obserwowane. Najczęściej w odpadach obserwowane są siarczki Cu, które są głównym nośnikiem Ag w rudzie. Zmieniając proces technologiczny przeróbki rudy, w celu zwiększenia uzysku Cu, prawdopodobnie zwiększy się również uzysk Ag. Natomiast nieopłacalne byłoby wprowadzenie do procesu wzbogacania rudy separacji magnetycznej odpadu, w celu uzyskania ziaren srebra rodzimego związanych z drobnymi cząstkami metalicznego żelaza pochodzącymi z młynów, ponieważ srebro rodzime związane w agregatach z cząstkami żelaza metalicznego występowało bardzo rzadko.”

i

„Inną przyczyną nieznacznie niższego uzysku Ag niż Cu po za możliwością tworzenia agregatów przez fazy rodzime Ag z drobnymi cząstkami metalicznego żelaza, ...”

## **Wnioski**

Rozdział dobrze podsumowuje obserwacje poczynione w trakcie badań i dyskusję.

### *Uwagi różne*

„...dokładne rozróżnienie faz mineralnych od mieszanin mineralnych...” – niezbyt rozumiem to rozróżnienie. Należy pamiętać, że zastosowana w pracy metodyka badań mikroskopowych nie ułatwia rozróżnienia występowania tych dwóch różnych form występowania srebra.

## **Figury i tabele**

Generalnie dobrze przygotowane i czytelne. Jakość fotografii jest bardzo dobra, a ich opisy wystarczające. Gorzej, że skróty nazw minerałów na zdjęciach mikroskopowych są zazwyczaj w kolorze czerwonym, co nie sprzyja ich czytelności. Jako prawdziwy mężczyzna jestem nieco znieczulony na ten kolor, a i z wiekiem wzrok się pogarsza. Mówiąc bardziej poważnie, również inne osoby, zapytane przeze mnie, miały podobny problem. Lepiej byłoby dobrać kolor liter do konkretnego tła mineralnego.

## **Język pracy**

Praca napisana jest dobrym i zrozumiałym językiem polskim, co niestety nie zdarza się często i jest warte podkreślenia. Ortografia i gramatyka są w zasadzie bez zarzutu. Należałoby jednak popracować z przecinkami (ich nadmiarem lub brakiem).

## **Literatura**

Około 140 pozycji literaturowych, w większości polskich autorów. Cytowania są w większości wypadków poprawne. Do wielu cytowanych nowych prac dobrze byłoby dodać



„...i cytacje tamże”. Lepiej byłoby cytować źródłowe publikacje badaczy w danym temacie, a nie wtórne, np. Kucha i Pawlikowski (2010) czy Pieczonka (2008, 2011) w części dotyczącej budowy geologicznej („W północno-zachodniej części monokliny przedsudeckiej, poniżej skał ryolitowych w utworach wulkanicznych występują trachybazyty i trachyandezyty (Juroszek i in., 1981; Kłapciński i Peryt, 2007; Kucha i Pawlikowski, 2010).” „Nad pokładami węgla brunatnego występują osady pliocenu reprezentowane przez ily poznańskie z przeławiczeniami piasków kwarcowych i kwarcowowo-skaleniovych (Kłapciński i in., 1984; Kłapciński i Peryt, 2007; Pieczonka i in., 2008; Pieczonka, 2011).”). Braki literaturowe są głównie efektem niepodjętych prób wyjaśnienia wielu zjawisk, które wskazałem w recenzji.

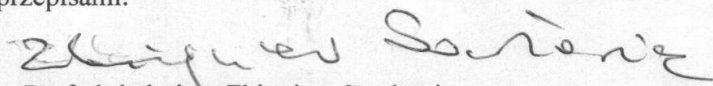
#### **Załączniki**

Liczne, dobrze przygotowane i czytelne, załączniki uzupełniają dane przedstawione w głównej części pracy.

#### **Podsumowanie i wniosek**

Obowiązkiem recenzenta jest przede wszystkim wskazanie niedociągnięć w pracy, które mogą zostać poprawione przed złożeniem pracy do druku, stąd też nierównowaga pomiędzy uwagami „przeciw” i „za”. Należy podkreślić, że praca jest wyjątkowo wyjątkowo szerokim, dokładnym i rzetelnym opisem wystąpień srebra w złożu na monoklinie. Wielu problemów związanych z jego obecnością nie udało się rozwiązać, co nie jest jednak zaskakujące przy wybranej metodyce badań.

Reasumując, całość pracy oceniam pozytywnie. Uważam, że opiniowana praca spełnia wymagania Ustawy z dnia 14 marca 2003 roku oraz Rozporządzenia MNiSW z dnia 19 stycznia 2018 roku i może stanowić podstawę do ubiegania się jej Autorki o stopień naukowy doktora zgodnie z obowiązującymi przepisami.

  
Prof. dr hab. inż. Zbigniew Sawłowicz

