

### **Ocena rozprawy doktorskiej mgr inż. Krzysztofa Foltyna**

pt. „*Selected trace and minor elements in sulfides from the Cu-Ag Kupferschiefer deposit in Poland - implications for silver, rhenium and germanium enrichment*”, przygotowanej pod opieką naukową prof. dr hab. inż. Adama Piestrzyńskiego. Recenzja została wykonana zgodnie z decyzją Rady Dyscypliny Naukowej „Nauki o Ziemi i Środowisku” Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie z dnia 23 października 2023 r., o czym zostałem powiadomiony pismem z dnia 30.10.2023 r., przez Przewodniczącą Rady prof. dr hab. inż. Jacka Matyszkiewicza.

#### **Uwagi ogólne**

Rozprawa doktorska napisana jest w języku angielskim obejmuje 118 stron tekstu składa się z 7 rozdziałów i 32 podrozdziałów, 7 tabel, 30 figur graficznych oraz dodatkowo zawiera 4 Apendyksy (wynik analiz LA-ICP-MS, przeliczenia współczynników korelacji pierwiastków i temperatur krystalizacji sfalerytów). Rozprawa zawiera spis cytowanej literatury, w którym znalazło się 270 pozycji. Jest to bogaty wykaz ze światowej i polskiej literatury przedmiotu. Cytowania są prawidłowe i bardzo dobrze odzwierciedlają znajomość przez Doktoranta fachowej literatury. Główne rozdziały w dysertacji, 2 oraz od 4 do 6, są oparte na trzech wymienionych poniżej artykułach, z których pierwszy został opublikowany w 2022 r., a dwa pozostałe są przedmiotem recenzji w renomowanych czasopismach.

1. **Foltyn, K.**, Erlandsson Bertrandsson, V., Zygo, W., Melcher, F., Pieczonka, J. 2022. „*New perspective on trace element (Re, Ge, Ag) hosts in the Cu-Ag Kupferschiefer deposit, Poland: Insight from a LA-ICP-MS trace element study*”. Ore Geology Reviews, v. 143, article 104768. (IF=3,3).
2. **Foltyn K.**, Węgrzynek D., Bertrandsson Erlandsson V., Gugala E., Kozub-Budzyń G., Melcher F., Szczerbowska-Boruchowska M., Piestrzyński A. “*Kupferschiefer, breccias and overpressured fluids – a recipe for germanium-rich chalcopyrite*”. Złożony do Economic Geology (IF=5,8), (w recenzji).
3. Bertrandsson Erlandsson V., **Foltyn K.**, Muchez P., Rantitsch G., Ellmies R., Melcher F. “*Sulfide geochemistry in sediment-hosted Cu(-Co) metallogenic districts: LA-ICP-MS analyses of chalcopyrite, sphalerite, and pyrite*”. Złożony do Mineralium Deposita (IF=4,8), (w recenzji).

Czasopisma, do których zostały złożone artykuły są zaliczane do najlepszych w zakresie geologii złóż rud metali na świecie. Mają one wysokie współczynniki wpływu (IF od 3,3 do 5,8). Wszystkie trzy prace są współautorskie, Doktorant jest w nich dwukrotnie pierwszym i raz drugim autorem. Sumaryczny procentowy wkład merytoryczny Doktoranta w powyższych publikacjach należy ocenić na powyżej 100%. Spełnia to wymogi Uchwały nr 19/2021 Senatu AGH z dnia 24 marca 2021 r. w sprawie wprowadzenia „Zasad i trybu postępowania w sprawie nadania stopnia doktora w Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie”.

## Zakres i cel pracy

Podstawą rozpoczęcia prac nad dysertacją doktorską była aplikacja nowoczesnej metody analitycznej, jaką jest ablacja laserowa na spektrometrze masowym z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (LA-ICP-MS), do badań koncentracji pierwiastków śladowych w siarczkach ze złóż Cu-Ag na monoklinie przedsudeckiej. Do głównych zagadnień badawczych Doktorant zaliczył:

- Określenie zmienności i strefowości dystrybucji pierwiastków śladowych, w szczególności wyjaśnienie wysokich zawartości srebra, renu i germanu w siarczkach,
- Identyfikację i zróżnicowanie koncentracji renu w siarczkach, będących najprawdopodobniej głównym źródłem Re w procesie przeróbki rud w KGHM Polska Miedź S.A.,
- Określenie genezy nowo rozpoznanej bogatej w german mineralizacji chalkopirytowej występującej w żyłach tnących poziomy rudonośne i płonne,
- Porównanie koncentracji pierwiastków śladowych w siarczkach ze złóż typu łupku miedzionośnego (Kupferschiefer) z siarczkami występującymi w środkowo-afrykańskim pasie miedziowym (*Central African Copper Belt*) w zakresie różnic oraz identyfikacji źródeł metali w złożach typu SSC (*Stratiform Sediment hosted Copper deposit*).

## Omówienie rozprawy doktorskiej

W rozdziale pt. „*Introduction*” Doktorant omówił wybrane pozycje literatury w zakresie zastosowania LA-ICP-MS w pomiarach bardzo niskiej zawartości pierwiastków śladowych w minerałach kruszcowych genetycznie związanych z procesami magmowymi i hydrotermalnymi. Zwrócił uwagę, że nieliczne są aplikacje tej metodyki do badań złóż zaliczanych do SSC, pomimo iż z tego typu złóż produkuje się bardzo dużo kobaltu (ponad 60% światowej produkcji), miedzi (~20%) oraz znaczne ilości srebra. Wylicza ograniczenia w zastosowaniu metodyki LA-ICP-MS w badaniach siarczków ze złóż SSC. Głównie drobnoziarnistość i niehomogeniczność siarczków zawierających liczne przerosty mineralne i spękania utrudniające lokalizację punktów pomiarowych. Pomimo, tego uważa, że zastosowanie tej nowoczesnej metodyki może być pomocne w rozpoznaniu źródła pierwiastków śladowych w złożach SSC, a także wskazać ich nośniki mineralne oraz procesy odpowiedzialne za ich wzbogacenie. Następnie zwięźle scharakteryzował pod względem geochemiczno-mineralogicznym występowanie renu i germanu w różnych typach złóż.

Podkreślił możliwość identyfikacji w złożach SSC nowych systemów mineralnych wzbogaconych w german.

W rozdziale pt. „*Geological settings*”, który w całości pochodzi z artykułu 1, zwięźle przedstawił charakterystykę geologiczną złóż typu Kupferschiefer występujących w południowej części basenu permskiego w Polsce. Opisał litologię i stratygrafię monokliny przedsudeckiej, litostratygrafię złóż Cu-Ag oraz ich charakterystykę geochemiczno-mineralogiczną, a także zagadnienia genezy i sukcesji mineralizacji Cu-Ag.

W rozdziale pt. „*Methods*” Doktorant szczegółowo przedstawił metodykę i zakres wykonanych prac. W swoich badaniach wykorzystał próbki z obszarów złożowych Lubina, Rudnej, Polkowic oraz Sieroszowic, które od ponad 45 lat były gromadzone przez pracowników w Katedrze Geologii Złożowej i Górniczej Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Badania laboratoryjne na mikroskopie polaryzacyjnym w świetle odbitym oraz na mikrosondzie elektronowej (EPMA) wykonał w Laboratorium Pierwiastków Krytycznych AGH-KGHM w Krakowie. Prace na mikroskopie elektronowym (SEM) przeprowadził z wykorzystaniem automatycznego systemu analizy minerałów (TIMA) w Brnie w Czechach. Prace analityczne na LA-ICP-MS wykonał we współpracy z dr V. Erlandsson Bertrandssonem oraz dr F. Melcherem z Wydziału Nauk Stosowanych i Geofizyki Uniwersytetu Leoben w Austrii. Dla selekcji odpowiednich minerałów siarczkowych przeprowadził najpierw szczegółowe badania na mikroskopie polaryzacyjnym, następnie na (SEM) oraz na EPMA. Celem prac wstępnych była identyfikacja mikro-wrostków mineralnych, mikro-spękań w siarczkach oraz analizy chemiczne pierwiastków dla przygotowania wewnętrznych standardów dla pomiarów na LA-ICP-MS. Wskazał ograniczenia metody ablacji laserowej w zakresie interferencji widm pierwiastków oraz możliwości zmniejszenia ich wpływu na końcowe wyniki poprzez zastosowanie odpowiednich wzorców.

Rozdział 4 pt. “*Trace elements in sulfides from the Kupferschiefer deposit in Poland – insight from LA-ICP-MS trace element study*” stanowi publikacja 1. Przedstawione zostały szczegółowo wyniki z przeprowadzonych badań analitycznych na LA-ICP-MS. Przedmiotem badań pod kątem rozkładu pierwiastków śladowych były głównie siarczki Cu oraz w mniejszym zakresie sfaleryt i piryt pochodzące z obszaru złożowego Lubin-Sieroszowice. Doktorant opisał zróżnicowanie dystrybucji pierwiastków śladowych w siarczkach w zależności od typu mineralizacji. Na przykład chalkopiryt z żył siarczkowo-kalcytowych ma znacznie wyższą zawartość Ge, As i Sb niż ze stref rudnych. Siarczki ze stref utlenionych są wzbogacone w pierwiastki wrażliwe na reakcje redoks. Djurleit jest wzbogacony w V, Se, Re, Au, Hg i Tl, chalkopiryt w V, Se, Hg i Tl oraz piryt w Tl w porównaniu z rudną mineralizacją Cu-Ag. Z kolei podwyższone i bardziej zmienne zawartości V, Mn, Ni, Co, Ga, Mo oraz Sn stwierdzone w siarczkach są spowodowane obecnością sub-mikronowych wtrąceń minerałów krzemianowych z łupków, które mogą wpływać na prawidłowość pomiarów. Autorzy potwierdzili wcześniejsze obserwacje w zakresie głównych nośników srebra, którą łączą z ogólną strefowością występowania pierwiastków ( $Fe^{3+}$ -Cu-Pb-Zn- $Fe^{2+}$ ) i mineralizacji (hematyt-chalkozyn-bornit-chalkopiryt-galena-sfaleryt-piryt) w złożach typu Kupferschiefer. Doktorant stwierdził, że mierzalne koncentracje renu występują niemal wyłącznie w djurleicie

(do 3,9  $\mu\text{g/g}$  Re) a większość analizowanych siarczków nie zawiera renu powyżej limitów wykrywalności metody (0,1  $\mu\text{g/g}$ ).

Rozdział 5, pt. „*Germanium enriched chalcopyrite from the Kupferschiefer deposit in Poland*”, stanowi według informacji Doktoranta część publikacji nr 2. Autorzy przedstawili wyniki badań na LA-ICP-MS siarczków pochodzących z żył kalcytowo-siarczkowych związanych ze strefami tektonicznymi w Polkowicach-Sierszowicach oraz w Rudnej. Badania nie potwierdziły obecności minerałów germanu, ale wykazały wysokie koncentracje Ge (220-5016 ppm) w chalkopirytach będących częścią okruszczenia w żyłach wypełniających spękania o kierunku NW-SE. Sfaleryt w niektórych przypadkach może być także wzbogacony w Ge (do 0,18% wag.). Z kolei w badaniach geochemicznych (całe próbki) oznaczono bardzo niskie koncentracje germanu w rudach łupkowych oraz znacznie podwyższone w żyłach siarczkowo-kalcytowych (0,04-0,09 % wag. Ge).

Analizy EPMA również wykazały podwyższone zawartości germanu w zakresie 0,02-0,37 % wag. Doktorant podkreślił problemy z lokalizacją punktów pomiarowych w kryształach sfalerytu oraz bornitu, z uwagi na obecność w nich wrostków innych minerałów. Ograniczyło to znacznie liczbę pomiarów oraz możliwość potwierdzenia wyników z EPMA. Dla wykonania map dystrybucji pierwiastków w siarczkach zastosował metodę micro-XRF. Istotnym okazał się dobór parametrów pomiarowych w celu usunięcia nakładania się widm i identyfikacji wrostków mineralnych, zastępień, jak również spękań kryształów. Szczegółowo opisał uzyskane wyniki zmienności dystrybucji pierwiastków śladowych w siarczkach oraz różne formy występień Ge (koncentryczne, dendryty oraz sferule) w obrębie chalkopirytów z żył. Siarczki zawierające wzbogacenia w Ge występują w strefach zaburzeń tektonicznych w formie brekcji i żył. Zmineralizowane roztwory cechowało wysokie ciśnienie hydrauliczne. Nagły spadek ciśnienia fluidów, skutkowało wydzieleniem się  $\text{CO}_2$ , wzrostem pH oraz zmniejszeniem rozpuszczalności metali, co powodowało szybką krystalizację siarczków wzbogaconych w german wraz z kalcytem i anhydrytem. Porównując tę mineralizację do innych typów złóż na świecie gdzie stwierdzono także siarczki bogate w Ge, dochodzi do wniosku, że proces ich krystalizacji zachodził w podobnych warunkach fizyko-chemicznych.

Rozdział 6 pt. „*Source of metals for the Kupferschiefer deposit – insight from the trace elements analysis of sulfides from Lubin-Sierszowice district*” przedstawia według Doktoranta część dyskusji w manuskrypcie nr 3. Rozdział ten zawiera tylko 4 strony tekstu. Doktorant streszcza literaturę przedmiotu dotyczącą możliwych źródeł metali dla powstania stratyfikowanej siarczkowej mineralizacji Cu-Ag typu Kupferschiefer w Polsce. Stwierdza, że badania dystrybucji pierwiastków śladowych w siarczkach wskazują na bardzo różne źródła metali w złożach typu SSC. W złożach tego typu w Europie za dodatkowe źródło metali, głównie Cu, Mo, Ag i Re, uważa potencjalne mineralizacje porfirowe typu Mo-Cu, które pierwotnie mogły powstać w strefach kolizji Gondwany i Laurazji.

W rozdziale pt. „*Conclusions*”, mgr inż K. Foltyn przedstawił podsumowanie z przeprowadzonych badań w formie odpowiedzi na postawione w dysertacji zagadnienia naukowe. Za najważniejsze, Doktorant uznał możliwość aplikacji metodyki LA-ICP-MS do badań zawartości pierwiastków śladowych w siarczkach w złożach z mineralizacją typu Kupferschiefer. Ponad to celami pracy były: identyfikacja nośników mineralnych

pierwiastków śladowych, rozpoznanie ich dystrybucji oraz genezy. Wykazał, że djurleit i chalkopiryt ze stref przejściowych wykazują wzbogacenie m.in. w V, Se, Hg oraz Tl. Potwierdził wyniki strefowego rozmieszczenia srebra i liniowy spadek jego zawartości zgodnie z ogólną strefowością rozmieszczenia w złożach Cu-Ag minerałów siarczkowych. Stwierdził, że większość zbadanych próbek zawiera koncentracje Re poniżej poziomu detekcji metody (0,1 ppm), a mierzalne i nadal niskie koncentracje stwierdzono tylko w djurleicie ze stref w pobliżu występowania czerwonych plam (do 0,9 ppm Re) oraz w węglanach (do 3,9 ppm Re). W żyłach siarczkowo-kalcytowych tnących serię miedzionośną i skały otaczające stwierdził wysoką koncentrację germanu w chalkopirycie (do ok. 5000 ppm). Genezę żył siarczkowo-kalcytowych wzbogaconych w Ge łączy z migracją niskotemperaturowych silnie zasolonych zmineralizowanych roztworów będących pod dużym ciśnieniem, z których szybka precypitacja chalkopiryty wzbogaconego w Ge zachodziła w różnych typach spękań tektonicznych. Uważa, że jest to proces, znany także z innych typów złóż. Porównanie chalkopiryty z Kupferschiefer z tymi ze złoża Nchanga w Zambijskim Pasku Cu, wykazało, że chalkopiryty z Afryki zawierają znacznie niższe koncentracje Mo, Ag, Sb, Tl oraz Pb, ale wyższe zawartości In i Sn.

### **Ogólna ocena rozprawy**

Przedstawiona do oceny rozprawa jest na wysokim poziomie naukowym i zasługuje na wyróżnienie. Układ pracy jest logiczny i przejrzysty. Założone cele badawcze pracy zostały w pełni osiągnięte. Poszczególne elementy rozprawy są powiązane i stanowią logiczną całość pod względem tematycznym. Mgr inż. K. Foltyn nawiązał owocną współpracę naukową, dzięki której przeprowadził kompleksowe badania na nowoczesnym sprzęcie analitycznym w Polsce, Austrii i Czechach. Wykazał się umiejętnością współpracy w projektach badawczych oraz dociekliwością w badaniach analitycznych. Doktorant dla rozwiązania ambitnych celów naukowych w swoich badaniach zastosował bardziej dokładną od dotychczas stosowanych w Polsce metod (EPMA i SEM), nowoczesną metodę ablacji laserowej na spektrometrze masowym z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (LA-ICP-MS). Należy zauważyć, że aplikacja metodyki i aparatury LA-ICP-MS w badaniach siarczków ze złóż Kupferschiefer są nowatorskie i nie były dotychczas przedmiotem prac w Polsce. Mgr inż. K. Foltyn wykazał się dużą wiedzą i starannością w odpowiednim przygotowaniu próbek i materiałów referencyjnych niezbędnych do prawidłowego przeprowadzenia prac analitycznych. Przedstawił interesującą i ważną pod kątem naukowym dyskusję wyników z prac własnych odnosząc się do rezultatów prac wybitnych poprzedników o uznanym w świecie dorobku naukowym. Wyniki zaprezentowane w dysertacji wniosły wiele nowych obserwacji i danych analitycznych pozwalających na aplikację modeli genetycznych powstawania wzbogaceń w pierwiastki śladowe w siarczkach w złożach typu Kupferschiefer.

Za sukces należy także uznać odkrycie przez Doktoranta silnego wzbogacenia w german chalkopiryty z siarczkowo-kalcytowych żył tnących złoża Cu-Ag. Przedstawił bardzo ciekawą i przekonującą dyskusję genezy tej mineralizacji. Dodatkowo sugeruje podjęcie badań LA-ICP-MS w siarczkach z CACB w celu identyfikacji stref tektonicznych, które mogą zawierać okruszczenie wzbogacone w german. Zaprezentowany model

genetyczny zilustrował interesującymi rysunkami. Redakcja tekstu oraz poziom techniczny i dobór zamieszczonych fotografii oraz ilustracji graficznych jest wysoki. Warto podkreślić, że uzyskane mapy micro-XRF są pierwszym doniesieniem w literaturze na strefowość występowania germanu w chalkopirycie. Język angielski dysertacji jest poprawny, w tekście są nieliczne literówki, które nie mają wpływu na wysoką wartość merytoryczną i redakcyjną.

Zaprezentowane rezultaty badań w sposób znaczący podnoszą wiedzę w zakresie geochemii i mineralogii renu oraz germanu w siarczkuach ze złóż typu Kupferschiefer. Ważne są stwierdzenia, że siarczki miedzi, w szczególności djurleit, są nośnikami renu a zasoby germanu niedoszacowane i silnie związane z wystąpieniami żył siarczkowo-kalcytowych. Stwierdzenia te wymagają jednak dalszych badań i potwierdzenia wyników w całym obszarze złożowym. Uzyskane rezultaty prac zostały wyczerpująco przedstawione w dysertacji oraz są lub będą opublikowane w renomowanych czasopismach.

### **Pozostałe uwagi**

Oprócz nie podważalnych osiągnięć recenzowana rozprawa ma także nieliczne fragmenty, które wymagają pewnych uzupełnień informacji lub wyjaśnień. Do nich należy zaliczyć brak zdefiniowania pierwiastków śladowych. Doktorant zalicza do nich także srebro i kobalt. W złożach typu SSC pierwiastki te mogą występować w dużych ilościach i są określane, jako pierwiastki współtowarzyszące rudom miedzi. Brak jest charakterystyki geochemiczno-mineralogicznej srebra i kobaltu. Informacja w tym zakresie byłaby wskazana, że względu na całokształt poruszanych w dysertacji zagadnień. Określenie powtarzane w pracy „*epigenetic sulfide-calcite veins*” wymaga albo uzupełnienia w stosunku do czego są epigenetyczne, albo pominięcia tego przymiotnika. Forma wystąpień mineralizacji w żyłach jest epigenetyczna do skały ją goszczącej. W opisie (str. 81) procesu odgazowania  $H_2CO_3$  nie dokończono reakcji wydzielenia się  $CO_2$  i cząsteczki wody ( $H_2CO_3 \leftrightarrow H_2O + CO_2\uparrow$ ). W rozdziale 6 w dyskusji sugeruję uzupełnienie cytowań o publikacje z obszaru Sudetów dotyczące powstania mineralizacji porfirowych i epitermalnych związanych z magmatyzmem (C/P) i ze zmianą środowisk geotektonicznych. Powyższe sugestie uzupełnienia dysertacji nie wpływają na wysoką ocenę dysertacji pod względem merytorycznym.

### **Wniosek końcowy**

Po przeprowadzeniu krytycznej oceny przedłożonej rozprawy doktorskiej mgr inż. Krzysztofa Foltyna pt. „*Selected trace and minor elements in sulfides from the Cu-Ag Kupferschiefer deposit in Poland - implications for silver, rhenium and germanium enrichment*” stwierdzam, że spełnia ona wymagania zgodnie z przepisami ustawy z dnia 20 lipca 2018 r., Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. 2023r., poz. 742).

Recenzowana rozprawa doktorska stanowi oryginalny wkład naukowy w zakresie badań geochemicznych i mineralogicznych dotyczących dystrybucji pierwiastków śladowych, w szczególności renu i germanu w złożach typu Kupferschiefer na monoklinie przedsudeckiej

w Polsce. Rozprawa przedstawia poprawne rozwiązanie problemu naukowego oraz dowodzi wysokich umiejętności Doktoranta w zakresie doboru metodyki oraz przeprowadzenia kompleksowych badań z wykorzystaniem nowoczesnych metod analitycznych.

Wniosuję do Rady Dyscypliny Naukowej „Nauki o Ziemi i Środowisku” Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie o dopuszczenie Pana mgr inż. Krzysztofa Foltyna do dalszego postępowania przewidzianego regulaminem przewodu doktorskiego oraz o wyróżnienie rozprawy doktorskiej.



