

Wrocław, dn. 10 styczeń 2024

Prof dr hab. inż. Herbert W. Wirth  
Politechnika Wrocławska  
Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii  
tel.71320 68 87, [herbert.wirth@pwr.edu.pl](mailto:herbert.wirth@pwr.edu.pl)

### **Recenzja rozprawy doktorskiej**

*mgr inż. Krzysztofa Adama Foltyn*

**pt. „ Selected trace and minor elements in sulfides from the Cu-Ag  
Kupferschiefer deposits in Poland – implications for silver, rhenium and  
germanium enrichment”**

#### **1.Podstawa formalna recenzji**

Przedmiotową recenzję rozprawy doktorskiej mgr inż. Krzysztofa Adam Foltyn  
pt. „ **Selected trace and minor elements in sulfides from the Cu-Ag  
Kupferschiefer deposits in Poland – implications for silver, rhenium and  
germanium enrichment**„\_opracowałem na zlecenie Prof. Dr hab. Inż. Jacka  
Matyszkiewicza Przewodniczącego Rady Dyscypliny Naukowej - Nauki o  
Ziemii i Środowisku Akademii Górniczo-Hutniczej im Stanisława Staszica w  
Krakowie z dnia 30.10.2023 (RDN -NoZiŚ – dz.510-16/2023).

Recenzja ta została wykonana zgodnie z wymogami obowiązującej  
Ustawy z dnia 14.03.2003 r. o stopniach i tytułach naukowych oraz stopniach i  
tytule w zakresie sztuki wraz z późniejszymi zmianami. Zgodnie z treścią art. 13  
w/w ustawy rozprawa doktorska „powinna stanowić oryginalne rozwiązanie

problemu naukowego (...) oraz wykazać ogólną wiedzę teoretyczną kandydata w danej dyscyplinie naukowej oraz umiejętność samodzielnego prowadzenia pracy naukowej.

*Zdaniem Recenzenta przedstawiona rozprawa pod względem merytorycznym mieści się w dyscyplinie nauk o ziemi i środowiska.*

## **2. Przedmiot recenzji**

Przedmiotem recenzji jest przedłożona rozprawa doktorska mgr inż. Krzysztofa Adama Foltyna pt.: „ **Selected trace and minor elements in sulfides from the Cu-Ag Kupferschiefer deposits in Poland – implications for silver, rhenium and germanium enrichment**”

wykonana na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska pod kierunkiem prof dr hab. Inż. Adama Piestrzyńskiego.

Recenzowana praca składa się z 7 rozdziałów, zakończona bogatą tematycznie bibliografią, spisu tabel, spisu rysunków, czterech załączników A, B, C i D ujętych w jednym tomie na 151 stronach. W spisie literatury znajduje się 274 pozycji literaturowych w tym 1 współautorska.

*Struktura pracy jest poprawna a forma jest właściwa. Praca jest starannie zredagowana i napisana dobrym językiem fachowym i stylistycznym. Autor wykazuje się umiejętnością pisania prac o charakterze naukowym pisząc komunikatywnie o trudnych zagadnieniach specjalistycznych z zakresu nowoczesnych metod badawczych w geologii surowcowej, mineralogii. Autor posiada rozległą wiedzę z tego zakresu oraz posiada umiejętności analityczne obserwowanych zjawisk.*

## **3. Ocena istotności i aktualności tematu**

Tematyka rozprawy doktorskiej jest ciągle aktualna i stanowi jeden z ważnych elementów zwiększenia efektywności pozyskania pierwiastków śladowych i pobocznych, występujących w siarczkowej rudzie miedziowo-srebrzej Monokliny Przedsudeckiej. W dobie rozwoju nowoczesnych technologii opartych na wykorzystaniu tych pierwiastków (Re, Ge i Ag), właściwa ich identyfikacja i ocena nabiera fundamentalnego znaczenia dla wzrostu efektywności ekonomicznej projektów wydobywczych. Autor dysertacji zaprezentował metodykę identyfikacji i oceny pierwiastków śladowych



występujących w siarczkach rud miedzi w oparciu o nowoczesne techniki badawcze jakim jest niewątpliwie LA-ICP-MS ( laser ablation inductively-coupled plazma mass spectrometry – ablacja laserowa ze sprzężoną indukcyjnie spektrometrią mas) .Wyniki zastosowania tej metody pozwolą na możliwość rozwiązywanie wielu kwestii dotyczących genezy powstawania minerałów siarczkowych ich sukcesji mineralnych, warunki ich wzbogacenia jak również szczegółowe kwestie występowania renu, germanu i srebra w minerałach siarczkowych. Pierwiastki krytyczne stanowią podstawę rozwoju min gospodarki cyfrowej np. Ge w produkcji półprzewodników.

#### **4.Ocena pracy jako rozprawy doktorskiej**

Autor we Wstępie formułuje tezę badawczą, że występowanie pierwiastków śladowych w siarczkach są odbiciem chemizmu i parametrów fizyko-mechanicznych płynów hydrotermalnych, z których wykrystalizowały pierwiastki stanowiąc źródło metali a szczególnie minerały miedzi (siarczki), które są odpowiedzialne za ich wzbogacenie.

Zastosowanie LA ICP MS dla oznaczenia pierwiastków śladowych w siarczkach ze złoża łupków miedzionośnych daje możliwość rozwiązania szeregu problemów badawczych.

Autor opisuje w sposób wyczerpujący sytuację geologiczną obszaru badań. Prezentując w sposób skondensowany genezę tego złoża, którego charakter jest osadowy, natomiast mineralizacja siarczkowa ma zróżnicowany charakter od syngenetycznego do epigenetycznego z dużym wpływem hydrotermii związanej z rozwojem zjawisk tektonicznych o charakterze regionalnym – uskoku śródowej Odry jak i o charakterze lokalnym, szeregiem uskoczków zgodnych z kierunkiem sudeckim jak i równoleżnikowym czy też struktur mikrotektonicznych będących również produktami hydraulicznego szczelinowania i nadciśnienia płynów.

Doktorant opisał w sposób logiczny, ciąg stosowanych metod, począwszy od poboru próbek, ich selekcji i przygotowania do badań AL.-ICP-MS, stosując różne techniki badawcze. Stosując 5 różnych technik badawczych takich jak:

- badania makroskopowe i mikroskopowe w świetle odbitym pozwalające na selekcję próbek reprezentującą najczęściej występujące minerały rudne i struktury mineralne obserwowane w złożu łupka miedzionośnego.

- badania w mikroskopie optycznym pozwalającym na charakterystykę minerałów rudnych oraz wybór punktów do dalszej analizy.

- wybrane próby były badane w mikroskopie elektronowym dla oceny pierwiastków głównych, które posłużyły jako standard w pomiarach LA-ICP-MS.

- badania rentgenowski oraz badania w mikroskopie scaningowym.

Pierwiastki będące obiektem zainteresowania doktoranta to głównie Re, Ge oraz Ag występujące w formie wtrąceń lub własnych minerałów.

W rozdziale 4 autor podał rezultaty swoich badań i obserwacji opisując pierwiastki śladowe występujące w siarczku miedzi złoża łupków miedziowych z punktu widzenia zastosowanej metody LA – ICP – MS. Teść tego rozdziału była publikowana przez doktoranta jako współautora w *Ore Geology Reviews* 2022 vol. 143 art. 104768 – a przedmiotem są próbki pochodzących z 45 letniego zbioru zakładu rud, pobrane w zakładach górniczych KGHM – u: Lubin, Polkowice i Sieroszowice.

Autor podzielił próby do badań na 4 grupy pod względem struktury występowania minerałów siarczku jak i genezy, prezentując je na zdjęciach 4 i 5 z oznaczeniem siarczku i form strukturalnych. Dodatkowo dla celów porównawczych analizował próbki chalkopirytu ze Złoża Nchanga (Zambia).

Wyniki analiz podał w formie tabelarycznej jako statystyki opisowe dla zawartości (w ppm) 24 analizowanych pierwiastków (V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, As, Se, Mo, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Re, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi oraz Cu w głównych minerałach siarczku (bornit, chalkopiryt, chalkozyn, clausalit, djurelit, digenit, kowelin, piryt, sfaleryt, tenantyt i tucholit), strukturach mineralizacji (mineralizacja masywna, żyły zgodne z uławiceniem łupków, w sąsiedztwie stref utlenionych, żyły epigenetyczne związane z uskoki, żyły epigenetyczne, a w przypadku złoża Nchanga agregaty chalkopirytu w kwarcytach skaleniowych) a pod względem litologicznym reprezentują węglany, łupki, wapienie organiczne, piaskowce), pochodzą z różnych kopalń (Rudna, Lubin, Polkowice Sieroszowice). Doktorant przeanalizował ponad 220 próbek oraz podał wielkości statystyk, takich jak minimalna, maksymalna, medialna, średnia zawartość oraz odchylenie standardowe otrzymanych wyników oraz procent analiz powyżej dolnej granicy



detekcji. Dla oceny zmienności szacowanych wielkości pożądanymi byłoby oszacowanie współczynnika zmienności, gdyż ta wielkość ma duże znaczenie praktyczne. Na rys 6 i 7 doktorant zaprezentował diagramy pudełkowe i przedziały 5%, 25%, 50%, 75% oraz 95% dla 17 pierwiastków jako prezentacje ich zmienności, które posłużyły autorowi do przypuszczeń o charakterze genetycznym.

Na podstawie współczynnika korelacji Pearsona autor stwierdził silne powinowactwo Ag, Tl, Sb, Pb z chalkopirytem, oraz silne powinowactwo Ni, V, Ga, Sn, Co, Re, Mo z łupkiem. Natomiast pozostałe pierwiastki są obojętne w stosunku do chalkopiryty albo łupka lub mają słabe powinowactwo.

W pozostałej treści dysertacji autor przedstawił szczegółowy opis chalkopiryty wzbogaconego w german. Treść tego rozdziału jest zawarta w publikacji aktualnie recenzowanej pt „Kupferschiefer, breccias and overpressured fluids - a recipe for germanium-rich chalkopyrite”

Następny rozdział poświęcony jest źródłom metali w złożu miedzi z punktu widzenia analizy pierwiastków śladowych z obszaru Lubin-Polkowice. Treść tego rozdziału jest zawarta w artykule pt „Sulfide geochemistry in sediment-hosted Cu(-Co) metallogenic districts :LA-ICP-MS analyses of chalkopyrite, sphalerite, and pyrite”, który aktualnie jest w recenzji.

Wnioski wynikające z przeprowadzonych badań przez doktoranta w tym odniesieniu do celu badawczego, jakim było zastosowanie metody LA-ICP-MS do szczegółowej analizy siarczków miedzi w kierunku określenia pierwiastków śladowych, w tym szczególnie warunki wzbogacenia w Re, Ge oraz Ag siarczków miedzi. Doktorant odniósł się do 4 wcześniej postawionych celów, formując następujące wnioski:

Oznaczenie pierwiastków śladów powiązanych jest z określonym stylem mineralizacji i dlatego pomagają w obserwacjach petrograficznych w rozróżnieniu etapów formułowania się mineralizacji rudnej.

Siarczki występujące w pobliżu stref hematytowych czerwonych plam są częściowo wzbogacone w niektóre wrażliwe pierwiastki: V, Se, Re, Au, Hg, i Tl w djurelicie; V, Se, Hg, i Tl w chalkopirycie oraz Tl w pirycie.

Zaobserwowano wyraźny spadek zawartości Ag w kolejności od chalkozynu/djurelitu poprzez bornit, chalkopiryty po sfaleryt. Jest to podstawą założenia, że rozkład Ag w tym obszarze może być kontrolowany przez warunki

redox i może być zbliżony do generalnej strefowości Fe<sup>3+</sup>- Cu – Pb – Zn – Fe<sup>2+</sup> jak również strefowością minerałów :hematyt- chalkozyn-bornit – chalkopiryt – galena – sfaleryt – piryt.

Analizowane w tej pracy główne siarczki, nie zawierają renu powyżej granicy detekcji, natomiast mierzalne wielkości zostały stwierdzone w dwóch typach djurelitu. W pierwszym typie do 0.9 ppm, który jest związany ze strefą czerwonych plam podczas gdy djurelit występujący w węglanach zawiera do 3.9 ppm.

Grupa minerałów siarczki – kalcyt, występujących w epigenetycznych żyłach przecinających skały i związanych z lokalnymi uskokami i strefami tektonicznymi, zawierają chalkopiryt wyjątkowo wzbogacony germanem do 5016 ppm. Łupki miedzionośne Cu-Ag są istotnie niedoszacowane pod względem zawartości Ge.

Autor stwierdził, na podstawie analizy porównawczej z próbkami chalkopirytu z Nchanga, że zawierają one znacząco mniejsze zawartości Mo, Ag, Sb, Tl, Pb lecz większą zawartość In i Sn.

Doktorant stwierdził, na podstawie szczegółowej analizy zjawisk temperaturowych, ciśnienia, tektoniki (mikrotektoniki), składu mineralnego i roli solanek w tworzeniu się podwyższonych koncentracji germanu, że procesy epigenetyczne mają większe znaczenie niż procesy syngenetyczne czy diagenetyczne oraz brekcje wynikające z procesów formowania w procesach hydraulicznego szczelinowania w porównaniu z osadami czy brekcjami.

Mineralizacja w pobliżu uskoków/szczelin lub w ich centrach jest większa niż powstawanie rud w dalszej odległości od stref tektonicznych.

Doktorant podkreślił znaczenie geotektoniki dla formowania się mineralizacji rudnej zawierającej pierwiastki śladowe.

## 5. Uwagi krytyczne i kwestie dyskusyjne

W trakcie analizy prezentowanej pracy została stwierdzona pewna kwestia krytyczna i dyskusyjna. Są to:

- w analizie zmienności zawartości pierwiastków należy posłużyć się wskaźnikiem zmienności, który moim zdaniem daje lepszy obraz. Daje



nam szybszą odpowiedź na pytanie czy mamy dotyczenia z jednorodnością zawartości tych pierwiastków czy też ze skrajną zmiennością co implikuje możliwość opracowania technologii odzysku,

- brak jest istotności współczynników korelacji Pearsona a tym samym czy wnioski dotyczące afiliacji pierwiastków do łupka czy do miedzi jest na tyle istotna, że można taki graf zaprezentować bez komentarza?

- mam wątpliwości do sformułowania wniosków porównawczych z zawartości pierwiastków śladowych z chalkopirytu z Nchanga (2 próbki) z analizowanymi siarczkami ze złoża łupka miedzionośnego LGOM,

## **-6.Uwagi końcowe**

Przedstawiona rozprawa doktorska zawiera propozycję uporządkowanego sposobu i techniki dla określenia zawartości pierwiastków śladowych w siarczkach występujących w rudzie miedzi typu Kupferschiefer. Autor podkreślił znaczenie geotektoniki w wyjaśnieniu powstawania mineralizacji rudnej w tym pierwiastków śladowych oraz istotną rolę tektoniki o różnej skali, szczelinowania hydraulicznego czy nadciśnienia płynów. Doktorant dokonał wszechstronnej analizy dla wyjaśnienia podwyższenia zawartości pierwiastków śladowych (Re, Ge i Ag) w siarczkowych minerałach rudnych, w oparciu o aktualny stan badań, jednocześnie odnosząc się do dorobku naukowego krajowego jak i zagranicznego. Doktorant wykazał, że posiada umiejętności samodzielnego prowadzenia badań i analiz z zastosowaniem różnych metod i technik badawczych.

Wniesione uwagi nie wpływają na końcową ocenę pracy i mają charakter polemiki i wskazówek co do możliwości wprowadzenia pewnych uzupełnień.

Biorąc pod uwagę wartość merytoryczną dysertacji oraz jej zakres stwierdzam, że praca doktorska Pana mgr inż. Krzysztofa Adama Foltyn pt. „Selected trace and minor elements in sulfides from the Cu-Ag Kupferschiefer deposits in Poland – implications for silver, rhenium and germanium enrichment”, odpowiada wymaganiam, Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym (Dz. U. 2023 poz.742). Powyższe stwierdzenie daje podstawę do sformułowania wniosku do Rady Naukowej Dyscypliny Nauk o Ziemi i Środowiska AGH w Krakowie o **przyjęcie rozprawy i dopuszczenie**

**Doktoranta do dalszych etapów przewodu doktorskiego, przewidzianych ustawą.**

Ze względu na duży wkład poznawczy i możliwości praktycznego wykorzystania wyników badań **wnoszę o jej wyróżnienie.**

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'L. Wójcik'.