

## STRESZCZENIE

Kompleks Hatrurim to unikatowy pirometamorficzny zespół skalny złożony z 16 jednostek występujących na terytorium Izraela, Jordanii i Autonomii Palestyńskiej. Tworzą go wysokotemperaturowe/niskociśnieniowe skały (facja sanidynitowa) oraz produkty ich niskotemperaturowych przemian. Występowanie paraliw w Kompleksie Hatrurim wskazuje na to, że procesy pirometamorficzne mogły być lokalnie zintensyfikowane, powodując częściowe lub całkowite topienie się skał protolitu. Głównym celem moich badań było znalezienie oraz opisanie nowych i rzadkich minerałów z grubokrystalicznych paraliw z Basenu Hatrurim, jak również zaproponowanie modelu tworzenia się enklaw z mineralizacją barowo-wanadową. Skupiłem się na mineralogii tych skał, ponieważ nie zostały one w pełni zbadane, o czym świadczą moje odkrycia nowych minerałów, takich jak bennesheryt czy pliniusyt. Osiągnięcie wyznaczonych celów było możliwe dzięki zebraniu materiału badawczego z niemal całego obszaru Basenu Hatrurim podczas prac terenowych w latach 2015-2019. Minerale z paraliw przebadano nowoczesnymi metodami badawczymi, takimi jak: mikroskopia skaningowa (wstępne określenie składu chemicznego, morfologii kryształów i asocjacji mineralnej), spektroskopia Ramana (otrzymanie wstępnych informacji strukturalnych), proszkowa dyfrakcja rentgenowska oraz dyfrakcja rentgenowska na monokryształach (uzyskanie danych strukturalnych oraz udokładnienie struktur mineralnych).

Jednym z obiektów niniejszej pracy jest minerał barioferyt-  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , który został znaleziony w paraliwach z lokalizacji Har Parsa (~10 km na południowy wschód od miasta Arad), Pustynia Negew, Izrael. Badania wykazały, że ten rzadki minerał w paraliwach rankinitowych i larnitowoflamitowych z Basenu Hatrurim jest szeroko rozpowszechnionym minerałem akcesorycznym.

Zazwyczaj tworzy małe kryształy w innych ferrytach lub agregaty zbudowane z małych zbliżonych kryształów. Barioferyt w paraliwie z Har Parsa tworzy czarne tabliczkowe kryształy (do 0.3 mm) z półmetalicznym połyskiem, czarno-brązową rysą, nierównym przełamem. Badane barioferyty mają stabilny skład chemiczny i zawierają liczne domieszki takie jak Ti, Al, Zn, Cu i Ca. Po raz pierwszy uzyskano dane strukturalne na monokryształach dla barioferytu (SC-XRD) i udokładniono jego strukturę. Minerał ten krystalizuje w układzie heksagonalnym w grupie przestrzennej  $P6_3/mmc$ , a komórka elementarna ma następujące parametry  $a = 5.8921(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.1092(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 694.75(4) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ . Przeprowadzone badania nad zachowaniem kationu na pozycji Fe2 (bipiramida trygonalna) w strukturze barioferytu w różnych temperaturach, wskazują na dynamiczne nieuporządkowanie jonów  $\text{Fe}_{3+}$ . Warto podkreślić, że widmo Ramana dla naturalnego barioferytu zostało uzyskane i opisane także po raz pierwszy. Główne pasma obserwowane na widmach Ramana związane są z drganiami  $\text{Fe}_{3+}\text{-O}$  i wykazują zmianę położenia w kierunku wyższych częstotliwości w porównaniu z analogicznymi pasmami syntetycznego barioferytu. Może to być związane z podstawieniami przez inne pierwiastkami.

Jednym z głównych minerałów baru w rankinitowych paraliwach z Basenu Hatrurim jest walstromit. Zazwyczaj tworzy bezbarwne kryształy o rozmiarze do 0.6 mm, w których mogą występować

5

inkluzyje innych minerałów takich jak kalsilit lub flomit (struktury eutektyczne), które wskazują na krystalizację ze stopu. Analizy chemiczne pokazały, że skład walstromitów z różnych lokalizacji jest zbliżony do członu końcowego -  $\text{BaCa}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)$ . Widma Ramanowskie walstromitów z Izraela są analogiczne do widma walstromitu z Big Creek, California, USA, a także wykazują cechy wspólne z widmami margarosanitu, breyitu i pseudowollastonitu. Główne pasma związane są z drganiami trójczłonowego pierścienia  $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ . Struktura walstromitu z Zuk Tamrur ( $P\bar{1}$

$a = 6.7487(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.6292(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.6999(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 69.658(1)^\circ$ ,  $\beta = 102.345(1)^\circ$ ,  $\gamma = 96.878(1)^\circ$ ,  $V = 398.31(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ) jest podobna do struktury holotypu z Big Creek. Uzyskane dane strukturalne porównano z danymi dla margarosanitu oraz breyitu. Wymienione wyżej minerały należą do trójczłonowych krzemianów pierścieniowych o ogólnym wzorze  $\text{AB}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)$ . Na tej podstawie zaproponowano utworzenie grupy margarosanitu, która została zaakceptowana w 2020 roku przez CNMNC-IMA (Komisja ds. Nowych Minerałów, Nomenklatury i Klasyfikacji - Międzynarodowe Stowarzyszenie Mineralogiczne). Badania nad mineralogią rankinitowych paraliw z Basenu Hatrurim pozwoliło na opisanie modelu tworzenia się unikatowej barowej mineralizacji w tych gruboziarnistych

skałach. Zakłada on w pierwszej kolejności krystalizację minerałów skałotwórczych, a następnie minerałów akcesorycznych ze stopu wzbogaconego w pierwiastki niekompatybilne z minerałami głównymi takie jak bar lub wanad.

W trakcie badań był odkryty nowy minerał bennesheryt  $\text{Ba}_2\text{Fe}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ , który jest pierwszym minerałem baru z grupy melilitu, w skład której wchodzi siedem bezwodnych minerałów i jeden zawierający (OH)-. Bennesheryt został znaleziony w żyłce grubokrystalicznej parafawy andradytoworankinitowej

w hornfelsie gehlenitowym z lokalizacji Antyklina Gurim, okolice Góry Ben Neshar na Pustyni Negew. Bennesheryt jest bardzo rzadkim minerałem, który występuje w małych przestrzeniach międzyziarnowych wraz z innymi minerałami baru takimi jak fresnoit, gurimit, walstromit, heksacelsjan lub celsjan, zadovit i baryt. Bennesheryt tworzy kryształy do  $80\mu\text{m}$  długości, które wykazują jasnożółtą lub cytrynową barwę i białą rysę. Jego ziarna są krucho, posiadają łupliwość zgodną z (001) i muszlowy przełam. Jego szacunkowa twardość w skali Mohsa to 5. Badania struktury bennesherytu ( $\bar{P}4_21m$ ,  $a = 8.2334(14) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2854(8) \text{ \AA}$ ) potwierdziły jego izostrukturalność z krzemianami grupowymi z grupy melilitu. Spośród wszystkich znanych minerałów tej grupy, struktura bennesherytu charakteryzuje się najniższym stopniem niedopasowania pomiędzy warstwą tetraedryczną (pozycje  $T1$  i  $T2$ ), a warstwą poliedryczną (pozycja  $X$ ). Nasze badania pokazały, że pochodzenie bennesherytu z dwuwartościowym żelazem może być związane z określonymi efektami wzrostu, a nie tylko z niską lotnością tlenu czy chemicznym składem samego stopu. Warty uwagi jest fakt, że bennesheryt często tworzy zrosty z fresnoitem, który jest z nim strukturalnie powiązany  $\text{Ba}_2\text{TiO}(\text{Si}_2\text{O}_7)$ ,  $P4bm$ ,  $a = 8.5262(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.2199(4) \text{ \AA}$ ). Fresnoit może pełnić rolę katalizatora i epitaksjalnego podłoża do zarodkowania i wzrostu bennesherytu.