

Prof. dr hab. inż. Maciej Sitarz

Kraków 05.09.2024

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych
30-059 Kraków
Al. Mickiewicza 30

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr Katarzyny Skrzyńskiej „*Zeolite mineralization of pyrometamorphic rocks from the Hatrurim Basin, Israel*”

opracowana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego
w Katowicach

1. Charakterystyka pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pani mgr Katarzyny Skrzyńskiej poświęcona jest opisowi mineralizacji zeolitowej występującej w pustkach wysokotemperaturowych skał pirometamorficznych z Basenu Hatrurim w Izraelu. Skały Kompleksu Hatrurim, znajdujące się na terenie Jordanii, Izraela oraz Autonomii Palestyńskiej to jeden z najciekawszych i jednocześnie najbardziej znanych przykładów skał pirometamorficznych powstałych w warunkach wysokiej temperatury i niskiego ciśnienia. Unikatowość tego kompleksu wynika przede wszystkim z wyjątkowego składu chemicznego protolitu oraz niezwykle specyficznych warunków powstawania skał, co doprowadziło do utworzenia wielu rzadkich oraz nowych minerałów. Nie może zatem dziwić wielkie, i stale rosnące, zainteresowanie tą formacją ze strony licznych grup badawczych złożonych głównie z geologów i mineralogów. Mimo już wieloletnich badań, prowadzonych przez wiele międzynarodowych grup badawczych, geneza powstania tego Kompleksu stale budzi kontrowersje związane przede wszystkim z mechanizmami jego tworzenia. Jedynymi, ale niestety niemymi, świadkami powstania tego Kompleksu są minerały tworzące skały. Tak więc, tylko poprzez systematyczne



badania minerałów tworzących omawiane skały pirometamorficzne oraz minerałów będących produktami ich mineralizacji możliwe jest rozstrzygnięcie opisywanych w literaturze kontrowersji. Jak dotychczas najwięcej przeprowadzonych prac dotyczyło badań pierwotnych skał pirometamorficznych, natomiast stosunkowo niewiele uwagi poświęcono badaniom produktów ich wietrzenia oraz hydrotermalnej mineralizacji występującej w istniejących różnego rodzaju żyłach i pustkach, w tym w szczególności tzw. mineralizacji zeolitowej.

W związku z czym za główny cel pracy przyjęto szczegółowe scharakteryzowanie mineralizacji zeolitowej występującej w pustkach wysokotemperaturowych skał pirometamorficznych z Basenu Hatrurim w Izraelu.

Tak sformułowany cel pracy jest niezwykle ambitny i jednocześnie trudny do zrealizowania z uwagi na złożoną strukturę zeolitów oraz skomplikowane mechanizmy ich powstawania. Dodatkowo wyciągnięcie ogólnych wniosków wymaga zgromadzenia odpowiednio dużego zbioru próbek z różnych lokalizacji i ich profesjonalnego przygotowania do koniecznych badań mikrostrukturalnych i strukturalnych.

Podsumowując tę część recenzji, uważam podjęcie takiego tematu za jak najbardziej logiczne i uzasadnione.

W dzisiejszych czasach ocenianą rozprawę doktorską należy zaliczyć do gatunku typowych, gdyż jak większość obecnie pisanych prac, została przedstawiona w formie monotematycznego cyklu publikacji, w tym wypadku trzech prac. Wszystkie prace zostały już opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych z bardzo wysokim współczynnikiem oddziaływania – *Lithosphere*, *American Mineralogist* i *Mineralogical Magazine*. Zgodnie z obowiązującymi przepisami przedstawiony do oceny cykl publikacji opatrzony jest przeglądem literatury dotyczącej tematyki poruszanej w rozprawie oraz skrótowym opisem najważniejszych wyników badań z odniesieniem do prac własnych Autorki. Oczywiście taki sposób przedstawiania wyników badań rodzi zawsze pytanie dotyczące udziału Doktorantki w powstanie poszczególnych prac. Jednak już pobieżna analiza przedstawionych prac pozwala rozwiązać wszelkie wątpliwości, gdyż we wszystkich pracach Doktorantka jest zarówno pierwszym jak i korespondencyjnym Autorem. Dodatkowo aby nie było żadnych

wątpliwości, w odniesieniu do każdej pracy zamieszczony jest szczegółowy opis (zarówno ilościowy jak i jakościowy) Jej wkładu w ich powstanie. Tak więc, nie mam najmniejszych wątpliwości, że przedstawione prace to w głównej mierze Jej autorski wkład.

2. Ocena merytoryczna pracy

W pierwszym (poza streszczeniami, wykazem używanych skrótów oraz spisem minerałów) rozdziale pracy nazwanym „Wprowadzenie” Autorka w zwięzły sposób przedstawiła cały kontekst pracy. Autorka uwzględniła 92 pozycje literaturowe ale przy ocenie rozeznania tematyki przez Doktorantkę należy również wziąć pod uwagę przegląd literatury przedstawiony w poszczególnych publikacjach stanowiących cykl. W omawianym rozdziale w pierwszej kolejności przedstawiono informacje dotyczące geograficznego położenia oraz genezy Kompleksu Hatrurim. Analiza tej części pracy pozwala uświadomić sobie złożoność zarówno procesów związanych z tworzeniem się skał pirometamorficznych całego Kompleksu jak i procesów związanych z powstawaniem poszczególnych minerałów. Łatwo sobie wyobrazić, że przy tak złożonych procesach siłą rzeczy pojawiają się kontrowersje dotyczące mechanizmów, ich kolejności oraz warunków przebiegu poszczególnych procesów tworzenia i transformacji skał Kompleksu Hatrurim.

W następnym podrozdziale tej części pracy Autorka przedstawiła szczegółowy opis zeolitów oraz obowiązujące obecnie zasady ich klasyfikacji. Z punktu widzenia tematyki rozprawy jest to niezbędne z uwagi na mnogość zeolitów, ich niezwykle skomplikowaną strukturę nazywaną często „architekturą” oraz wątpliwości pojawiające się z przyporządkowaniem niektórych zeolitów do odpowiedniej grupy.

W kolejnym rozdziale przedstawiono motywacje oraz cele badawcze rozprawy. Analiza literatury dotycząca skał Kompleksu Hatrurim, pozwoliła Doktorantce na stwierdzenie ewidentnej luki dotycząc badań produktów ich wietrzenia oraz hydrotermalnej mineralizacji występującej w istniejących różnego rodzaju żyłach i pustkach. Autorka zwróciła szczególną uwagę na brak szczegółowego opisu tzw. mineralizacji zeolitowej.

Aby osiągnąć założone cele konieczne było oczywiście pozyskanie próbek mineralnych, co wiązało się z organizacją ekspedycji do Izraela. W tym miejscu należy uświadomić sobie trudności z dostępem do Kompleksu Hatrurim wynikające z obostrzeń związanych z pandemią (2020-2022) oraz obecną sytuacją geopolityczną w Strefie Gazy. Tym niemniej udało się zorganizować jedne prace terenowe, które uzupełniono próbkami skalnymi pochodzącymi ze zbiorów grupy badawczej Prof. E. Gałuski. Pozwoliło to na zgromadzenie ogromnego i różnorodnego materiału do badań, składającego się z ok. 120 cienkich szlifów oraz kilkudziesięciu próbek skalnych.

W ostatnim rozdziale części teoretycznej rozprawy przedstawiono szczegółowy opis zastosowanej metodyki badań.

Zasadniczą część rozprawy stanowi zbiór trzech publikacji, których krótkie omówienie przedstawiono w rozdziale zatytułowanym „*Wyniki – podsumowanie artykułów zawartych w rozprawie doktorskiej*”. Na podstawie szeroko zakrojonych badań stwierdzono, że zeolity występują głównie w pustkach migdałowatych oraz znacznie rzadziej w żyłach skał pirometamorficznych z basenu Hatrurim.

Pierwsza publikacja z przedstawionego cyklu poświęcona jest, odkrytemu po raz pierwszy poza wulkanem Bellerberg (Niemcy), rzadkiemu minerałowi o nazwie flörkeit ($K_3Ca_2Na[Al_8Si_8O_{32}] \cdot 12H_2O$), który należy do zeolitów z topologią struktury PHI. Spośród zeolitów typu filipsytu flörkeit wyróżnia się najwyższą zawartością glinu, co automatycznie wymusza jego pełne uporządkowanie (reguła Löwensteina).

Badania mikroskopowe (SEM) oraz składu chemicznego (EDS, EMPA) wybranych próbek wykazały obecność flörkeitu w wielu typach skał z różnymi asocjacjami mineralnymi i na tej podstawie stwierdzono, że jest to najczęściej występujący zeolit w pustkach skał pirometamorficznych Basenu Hatrurim. Co niezwykle istotne, niezależnie od rodzaju asocjacji mineralnych, flörkeit zawsze występuje na końcu sekwencji krystalizacji narastając na wcześniej powstałe kryształy lub wypełniając pozostałą przestrzeń w pustkach skalnych.

Przeprowadzone szczegółowe badania z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej na pojedynczych kryształach wykazały, że badany flörkeit (identycznie jak flörkeit z wulkanu Bellerberg) ma symetrię trójskośną z całkowicie

uporządkowanymi zarówno kationami szkieletowymi jak i pozaszkieletowymi oraz cząsteczkami wody. Główna różnica między flörkeitem, a minerałami z serii filipsytów, sprowadza się więc do uporządkowania struktury.

Uzyskane po raz pierwszy widmo Ramana flörkeitu zasadniczo koresponduje z widmem K-filipsytu, niemniej jednak widoczne są różnice w liczbie, intensywności i szerokości połówkowej większości pasm, co jest konsekwencją wspomnianych różnic w uporządkowaniu struktury tzn. uporządkowaniu kationów szkieletowych, pozaszkieletowych i cząsteczek wody. Najbardziej charakterystyczna jest jednak stała pozycja, intensywność oraz szerokość połówkowa pasma przy ok. 470 cm^{-1} , (charakterystycznego dla zeolitów grupy filipsytu) związanego z symetrycznymi drganiami czteroczłonowych pierścieni glinokrzemotlenowych. Pozwala to przypuszczać, że zarówno stosunek Si/Al jak i uporządkowanie kationów szkieletowych i pozaszkieletowych nie mają znaczącego wpływu na deformację tych pierścieni.

Jednym z niewątpliwych osiągnięć którymi może się poszczycić Doktorantka jest odkrycie i oficjalnie zatwierdzenie przez Komisję ds. Nowych Minerałów, Nomenklatury i Klasyfikacji Międzynarodowego Stowarzyszenia Mineralogicznego nowego minerału gismondynu-Sr ($\text{Sr}_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$), który jest pierwszym zeolitem z topologią struktury GIS z przewagą strontu. Opisowi jego występowania oraz badań strukturalnych zeolitów typu GIS poświęcona jest druga praca cyklu. Gismondin-Sr oraz inne zeolity o wysokiej zawartości glinu, będące produktami mineralizacji zeolitowej, znaleziono w pustkach częściowo przetopionego hornfelsu. Badania składu chemicznego (EDS, EMPA) przeprowadzone na wielu próbkach wykazały, że tylko nowoodkryty Gismondin-Sr jest bogaty w Sr i dodatkowo charakteryzuje się znacznymi domieszkami kationów jednowartościowych. Badania rentgenograficzne na pojedynczych kryształach pozwoliły na rozwiązanie i udokładnienie struktury krystalicznej gismondinu-Sr. W stosunku do powszechnego wapniowego analogu (gismondin-Ca, układ jednoskośny), gismondinu-Sr charakteryzuje się wyższą symetrią, gdyż krystalizuje w układzie rombowym. Stwierdzona wyższa symetria gismondinu-Sr jest konsekwencją stwierdzonego braku uporządkowania kationów pozaszkieletowych. Szczegółowa analiza wyników badań rentgenograficznych pozwoliła również wykazać

znaczące deformacje ośmioczłonowych i quasi-sztywne zachowanie czteroczłonowych pierścieni glinokrzemotlenowych w strukturze gismondynu-Sr.

Co ciekawe badania Ramana nie wykazały, żadnych istotnych różnic, czyli pomimo różnic w deformacji pierścieni ośmioczłonowych nie obserwuje się zmiany położenia czy też liczby pasm na widmach. Stałe położenie, najbardziej charakterystycznego dla zeolitów GIS, pasma przy ok. 460 cm^{-1} potwierdza jego przypisanie do drgań pierścieni czteroczłonowych, gdyż jak wspomniano są one kwasi-sztywnymi jednostkami tzn. nie ulegają deformacji.

Ostatnia w cyklu praca poświęcona jest weryfikacji klasyfikacji minerałów o strukturze typu GIS wynikającą z zatwierdzenia nowych minerałów w tej grupie tj. gismondynu-Sr i garronitu-Na. Należy pamiętać, że zgodnie z zaleceniami końcowe człony serii zeolitów są definiowane na podstawie przeważającego kationu pozastrukturalnego, a dysproporcja w stosunku Si/Al, różne poziomy hydratacji, różnice w symetrii i stopień uporządkowania kationów szkieletowych nie są wystarczającymi kryteriami do odróżnienia nowego gatunku minerału. Na podstawie badań własnych i analizy literatury, Autorka podjęła się próby usystematyzowania zeolitów z topologią struktury GIS i wyróżniła dwie serie mineralne z różnym stosunkiem Si/Al.

Pierwszą serię tworzą zeolity o stosunku Si/Al = 1 i należą do niej gismondyn-Sr, gismondyn-Ca i amicyt oraz potencjalnie gismondin bogaty w Ba (nie zatwierdzony). Analiza składu chemicznego oraz struktury poszczególnych zeolitów tej serii pozwoliła na zasugerowanie istnienia roztworów stałych oraz opis mechanizmów podstawień izomorficznych. Stwierdzono, że amicyt, gismondyn-Sr i gismondyn-Ca należą do serii gismondynów obejmującej roztwór stały Ca-Sr-K, a po zatwierdzeniu gismondynu bogatego w Ba zakres szeregu powinien zostać rozszerzony o gismondyn-Ba.

Drugą serię o stosunku Si/Al powyżej 1.66 tworzą garronit-Ca, garronit-Na oraz gobbinsyt. W przypadku tej serii potwierdzono istnienie roztworu stałego między garronitem-Ca i gobbinsytem. Natomiast istnieją poważne wątpliwości dotyczące rozróżnienia pomiędzy gobbinsytem i garronitem-Na, ponieważ różnią się one jedynie stopniem uwodnienia oraz stosunkiem Si/Al, skutkującym różną zawartością Na. Jak już

wspomniano te przesłanki nie są jednak wystarczające do wyróżnienia nowego gatunku w związku z czym Autorka postuluje rewizję nomenklatury.

Kompleksowa analiza składu chemicznego oraz struktury, zidentyfikowanych w badanych próbkach zeolitów oraz towarzyszącym im minerałów pozwoliła na wyciągnięcie ogólnych wniosków dotyczących mechanizmów mineralizacji zeolitowej w Basenie Hatrurim. Zeolity ze skał wysokotemperaturowych Basenu Hatrurim charakteryzują się zasadniczo niskim stosunkiem Si/Al, wynikającym z wysokiej zawartości Al w środowisku krystalizacji, a w konsekwencji jego wysoką alkalicznością. Stwierdzono, że formowanie się mineralizacji zeolitowej w skałach badanego Kompleksu można podzielić na dwa etapy, gdzie w pierwszym dominującą rolę odgrywały minerały bogate w Ca, sporadycznie wzbogacone w Na. Natomiast drugi etap charakteryzował się powstawaniem minerałów dominujących w Na oraz K. Stąd też flörkeit tworzył się pod koniec sekwencji krystalizacji. Powszechna obecność flörkeitu w różnych typach skał pirometamorficznych wskazuje na regionalny charakter stosunkowo jednolitych warunków powstawania zeolitów w Basenie Hatrurim. Stwierdzone na podstawie badań mikroskopowych ostre granice między minerałami bogatymi i ubogimi w Ba, Sr wskazują na zmiany w dostępności tych kationów w środowisku krystalizacji, co doprowadziło do urozmaicenia (obecność „gismondynu-Ba”, flörkeitu) badanej mineralizacji zeolitowej.

Oceniając całość pracy należy stwierdzić, że stanowi ona bardzo oryginalne, głęboko przemyślane i całościowe podejście do opisu skomplikowanych procesów mineralotwórczych.

Sposób przedstawienia wyników badań oraz ich interpretacja wskazują na bardzo dobre przygotowanie Doktorantki zarówno w zakresie mineralogii jak i krystalochemii. Szczególne uznanie budzą zaawansowane badania strukturalne wraz z ich analizą, pozwalające na precyzyjne określenie struktury badanych minerałów. Analizując te badania nie mam wątpliwości, że już obecnie Pani Katarzyna Skrzyńska jest niezwykle kompetentnym krystalografem.

Recenzowano praca, jak każda tego typu praca, zawiera oczywiście kilka drobnych wad i niezręcznych sformułowań z których najważniejsze to:

- Strona 9 „...że główne pasmo znajdujące się na około 470 cm^{-1} jest niezależne od stosunku Si/Al oraz uporządkowania kationów w szkielecie.” i „...pasmo na widmie Ramana, znajdujące się na około 460 cm^{-1} , jest niezależne od eliptycznych deformacji w szkieletach zeolitów z topologią GIS” Stwierdzenie dotyczące „niezależności” pasma pojawia się również w dalszej części pracy. Czy pasmo może być niezależne??? Nie wolno traktować widm jak obrazków. Analiza widm wskazuje na różnice w strukturze, a zmiany na widmach są tylko tego konsekwencją.

- Strona 9 „Dodatkowo porównanie szkieletów obu odmian pokazało znaczne deformacje pierścieni 8-członowych w strukturze strontowego analogu” Czy w trakcie badań Ramana zauważono jakiegokolwiek zmiany na widmach związane z tą deformacją?

- Na stronie 27 i 29 przedstawione są rysunki o numerach odpowiednio 98 i 91??? – zapewne błąd przy kopiowaniu.

- Strona 34 „A comparison of Raman spectra of minerals with GIS-type structure did not reveal any significant changes in the frequencies of the main bands” Stwierdzenie to jest zbyt odważne, gdyż z łatwością można dostrzec różnice zarówno co do liczby jak i intensywności pasm.

- Publikacja nr 2, strona 9. “The Raman spectrum of gismondine-Sr shows no change in the main band, which vibrates at 465 cm^{-1} (Table 3) as in the case of gismondine-Ca” Pasma drga???

- Jaką metodę wykorzystano do przeprowadzenia rozkładów widm Ramana na pasma składowe i jakie były współczynniki dopasowania? Z tym wiążą się moje wątpliwości co do rozkładu widma gismondynu-Sr - rys. 4 w publikacji numer 2. W moim przekonaniu w niektórych zakresach pasm składowych jest za dużo: np. widmo b w zakresie $1090\text{-}900\text{ cm}^{-1}$.

- Wartościowym uzupełnieniem klasycznych pomiarów na mikroskopie ramanowskim WITec $\alpha 300\text{R}$ mogłyby być pomiary przy niskich częstotliwościach z wykorzystaniem modułu RayShieldTM, pozwalającym na badania poniżej 50 cm^{-1} . Jest to istotne z punktu widzenia analizy drgań sieci krystalicznej - np. badania stopnia uporządkowania.

- Dlaczego w trakcie prowadzonych eksperymentów nie wykonano badań spektroskopowych w zakresie środkowej podczerwieni (MIR)? Badania te są niezmiernie istotne zwłaszcza w kontekście oceny zdeformowania pierścieni glinokrzemotlenowych. Deformacja izolowanych pierścieni krzemotlenowych czy glinokrzemotlenowych prowadzi do rozszczepienia tzw. pasma pierścieniowego (charakterystycznego dla pierścieni) czego konsekwencją jest obniżenie intensywności pasma pierścieniowego i pojawienie się dodatkowych pasm. Zjawisko to powinno być również widoczne w sytuacji gdy pierścienie są elementem sieci tak jak ma to miejsce w przypadku zeolitów.

- Uważam, że we wszystkich pracach znaczącym uzupełnieniem mogłoby być przeprowadzanie badań spektroskopowych w zakresie dalekiej podczerwieni (FIR), które pozwoliłyby uzupełnić informacje na temat drgań sieciowych. Badanie te mogłyby dostarczyć dodatkowych informacji na temat uporządkowania kationów pozaszkieletowych.

Wymienione przeze mnie drobne potknięcia w żadnym stopniu nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny recenzowanej pracy. Należy również podkreślić, bardzo bogaty, jak na ten etap kariery naukowej, dorobek naukowy Pani mgr Katarzyny Skrzyńskiej, na który składa się aż 9 publikacji w renomowanych czasopismach naukowych.

3. Wniosek końcowy

Opiniowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie Prawo o Szkolnictwie Wyższym i Nauce z dnia 20 lipca 2018 r. (Dz. U. 2018 poz. 1668) i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie mgr Katarzyny Skrzyńskiej do publicznej obrony rozprawy doktorskiej przed Radą Naukową Instytutu Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

Jednocześnie z uwagi na wysoki poziom recenzowanej rozprawy oraz bardzo bogaty dorobek naukowy Doktorantki, zgłaszam wniosek o jej wyróżnienie.

Siten Maciej

