

Streszczenie

Wychodnie skał Kompleksu Hatrurim znajdują się na terenie Jordanii, Izraela oraz Autonomii Palestyńskiej. Skały występują na obszarze Pustyni Judzkiej (Autonomia Palestyńska) oraz Negew (Izrael) w odległości od 10 do 100 km od uskoku transformacyjnego Morza Martwego. Kompleks zbudowany jest ze skał pirometamorficznych, które tworzą się w wyniku tzw. metamorfizmu spalania, czyli w warunkach wysokiej temperatury i niskiego ciśnienia. Te nietypowe warunki przeobrażania oraz unikatowy skład chemiczny protolitu przyczyniły się do powstania wielu rzadkich oraz nowych minerałów. Największym obszarem występowania tych skał na terenie Izraela jest Basen Hatrurim, który odznacza się dużą różnorodnością wysokotemperaturowych skał pirometamorficznych. Od ponad 10 lat kompleks ten jest intensywnie badany przez naukowców. Jednak jak dotąd badania te skupiały się głównie na minerałach wysokotemperaturowych, podczas gdy mineralizacja niskotemperaturowa była opisywana jedynie pobieżnie i wyrywkowo. Na szczególną uwagę zasługuje mineralizacja zeolitowa, której występowanie było powszechnie znane, jednak nie była ona przedmiotem dokładnych badań.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było szczegółowe scharakteryzowanie mineralizacji zeolitowej występującej w pustkach wysokotemperaturowych skał pirometamorficznych z Basenu Hatrurim w Izraelu. W trakcie projektu przeanalizowane zostały próbki skalne pochodzące z kolekcji naukowej zespołu badawczego „Nowe minerały skał pirometamorficznych” Profesora dr hab. Evgenyego Galuskina. Ponadto przebadano próbki pozyskane podczas prac terenowych prowadzonych na obszarze Basenu Hatrurim w 2022 roku. Celem dokładnej identyfikacji zeolitów występujących w próbkach, przeprowadzono szereg analiz stosując następujące metody instrumentalne: skaningowa mikroskopia elektronowa, mikrosonda elektronowa, spektroskopia Ramana oraz eksperymenty dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach. Podsumowując, przebadano prawie 120 płytek cienkich oraz kilkadziesiąt próbek skalnych.

Najczęściej występującym zeolitem w pustkach skał pirometamorficznych Basenu Hatrurim jest flörkeit, $K_3Ca_2Na[Al_8Si_8O_{32}] \cdot 12H_2O$. Jest to rzadki minerał należący do zeolitów z topologią struktury **PHI**. Do tej pory był znany jedynie z wulkanu Bellerberg w Niemczech, gdzie został opisany po raz pierwszy. W próbkach izraelskich flörkeit został znaleziony w kilku typach skał w asocjacji z thomsonitem-Ca, minerałami serii gismondinu, minerałami z supergrupy tobermorytu oraz rzadkim minerałem vertumnitom. Co istotne, flörkeit zawsze występował na końcu sekwencji krystalizacji asocjacji

niskotemperaturowej narastając na wcześniej powstałe kryształy lub wypełniając pozostałą przestrzeń w pustkach skalnych. Badania strukturalne tego rzadkiego minerału potwierdziły jego trójskośną symetrię i w pełni uporządkowaną strukturę. Dodatkowo przeprowadzono badania spektroskopowe minerałów ze strukturą typu **PHI**. Porównanie widm Ramana flörkeitu oraz minerału z serii phillipsytu pokazało, że główne pasmo znajdujące się na około 470 cm^{-1} jest niezależne od stosunku Si/Al oraz uporządkowania kationów w szkielecie.

Podczas prac nad projektem odkryto nowy minerał – gismondin-Sr, $\text{Sr}_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Jest to strontowy analog znanego gismondinu-Ca z topologią struktury **GIS**. Gismondin-Sr został znaleziony w pustkach częściowo przetopionego hornfelsu zbudowanego z wollastonitu, gehlenitu oraz granatów z serii grossular-andradyt-schorlomit. W asocjacji niskotemperaturowej zidentyfikowano szereg zeolitów charakteryzujących się niskim stosunkiem Si/Al, podobnie jak w przypadku flörkeitu. Co ciekawe, jedynie nowy minerał odznaczał się dużą zawartością Sr, podczas gdy zeolity z asocjacji były ubogie w ten pierwiastek. Badania składu chemicznego ujawniły, że gismondin-Sr różni się od gismondinu-Ca nie tylko kationem dominującym, ale także znacznymi domieszkami kationów jednowartościowych (głównie potasu), które do tej pory nie były opisywane w odmianie wapniowej. Badania strukturalne nowego minerału pozwoliły na rozwiązanie i udokładnienie jego struktury krystalicznej ($B22_12$, $a = 14.0256(2)\text{ \AA}$, $b = 10.45900(10)\text{ \AA}$, $c = 13.79360(10)\text{ \AA}$, $V = 2023.44(4)\text{ \AA}^3$). Gismondin-Sr krystalizuje w układzie rombowym w przeciwieństwie do jednoskośnego gismondinu-Ca. Oba minerały posiadają uporządkowany szkielet glinokrzemianowy, jednak gismondin-Sr charakteryzuje się nieuporządkowanymi kationami poza szkieletowymi w odróżnieniu do gismondinu-Ca. Dodatkowo porównanie szkieletów obu odmian pokazało znaczne deformacje pierścieni 8-członowych w strukturze strontowego analogu. Natomiast, badania spektroskopowe minerałów z serii gismondinu ujawniły, że główne pasmo na widmie Ramana, znajdujące się na około 460 cm^{-1} , jest niezależne od eliptycznych deformacji w szkieletach zeolitów z topologią **GIS**.

Wnikliwa analiza pozyskanych danych oraz danych literaturowych dotycząca minerałów z topologią struktury **GIS** pozwoliła na wyróżnienie dwóch serii mineralnych z różnym stosunkiem Si/Al. Do serii ze stosunkiem równym 1, o następującym wzorze ogólnym $(\text{M}_y\text{D}_{0.5(8-y)})[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, gdzie $y \leq 8$ oznacza zawartość kationów jednowartościowych, należą gismondin-Sr, gismondin-Ca oraz amicyt. Dodatkowo, w skałach pirometamorficznych znaleziono minerał z serii gismondinu bogaty w Ba, który może być w przyszłości kolejnym członem tej serii. Druga seria charakteryzuje się stosunkiem Si/Al powyżej 1.66 i jest opisana

wzorem ogólnym $(M_y D_{0.5(x-y)})[Al_x Si_{(16-x)} O_{32}] \cdot nH_2O$, gdzie $x \leq 8$ oznacza zawartość Al, a y – kationów jednowartościowych. Do tej serii należą garronit-Ca, garronit-Na oraz gobbinsyt. Jednakże dokładne porównanie dwóch ostatnich gatunków mineralnych poddało w wątpliwość podstawy ich wyróżnienia, ponieważ różnią się one jedynie stopniem uwodnienia oraz stosunkiem Si/Al, skutkującym różną zawartością Na.

Podsumowując, znalezienie flörkeitu w różnych typach skał pirometamorficznych wskazuje na regionalny charakter stosunkowo jednolitych warunków powstawania zeolitów w Basenie Hatrurim. Formowanie się mineralizacji zeolitowej w skałach kompleksu można podzielić na dwa etapy. W pierwszym etapie dominującą rolę odgrywały minerały bogate w Ca, sporadycznie wzbogacone w Na. Drugi etap charakteryzował się powstawaniem minerałów dominujących w Na oraz K. Generalnie minerały zeolitowe ze skał wysokotemperaturowych Basenu Hatrurim charakteryzują się niskim stosunkiem Si/Al, wynikającym z wysokiej zawartości Al w środowisku krystalizacji, a w konsekwencji jego wysoką alkalicznością. Takie warunki były skutkiem interakcji wody opadowej z minerałami skałotwórczymi, których przemiany powodowały uwalnianie się Al do środowiska. Również, lokalne wzbogacenie w Sr oraz Ba jest skutkiem ich uwalniania z minerałów akcesorycznych takich jak skałen barowy czy minerały z serii fluorapatytu-fluorellestadytu.

Wymiernym rezultatem przeprowadzonych badań jest opublikowanie trzech prac w renomowanych czasopismach naukowych.