

Sosnowiec, 19.12.2016

dr hab. inż. Evgeny Galuskin
Wydział Nauk o Ziemi
Uniwersytet Śląski

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr inż. Anny Grochowiny
„STUDIUM MINERALOGICZNE PEGMATYTU FOSFORANOWEGO
Z MICHAŁKOWEJ”

przygotowanej pod kierunkiem dr hab. inż. Adama Pieczki oraz promotora pomocniczego
dr inż. Bożeny Gołębiowskiej

1. Podstawa formalna opracowania recenzji

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi decyzja Rady Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH z 24 października 2016 r. oraz prośba Dziekana Wydziału, Pana Prof. dr hab. inż. Jacka Matyszkiewicza o wykonanie recenzji z dnia 7 listopada 2016 r.

2. Przedmiot i zawartość rozprawy

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska Pani mgr inż. Anny Grochowiny pt. „Studium mineralogiczne pegmatytu fosforanowego z Michałkowej”. Praca składa się z 11 rozdziałów głównych oraz rozdziału 12-ego ze spisem literatury, zawierającym około 150 pozycji (w tym 1 pozycja, w której mgr inż. A. Grochowina jest pierwszym autorem oraz 1 pozycja, w której Doktorantka jest drugim autorem). Podejrzewam, że ze względów technicznych w pozycjach literaturowych nie została uwzględniona trzecia, najważniejsza współautorska publikacja mgr inż. A. Grochowiny na temat nowego minerału - maneckitu, która ukazała się w *Mineralogical Magazine* w „prepublications”. Po spisie literatury został zamieszczony spis figur i tabel. Tekst

rozprawy liczy 190 stron, w tym 70 rysunków i 38 tabel.

We wstępie (rozdział 1) autorka wprowadza w historię badań pegmatytu fosforanowego z Michałkowej oraz określa podstawowy cel niniejszej pracy: szczegółowe opisanie mineralogii tegoż pegmatytu, który ze względu na różnorodność faz fosforanowych może być uznany za unikatowy w skali światowej. Autorka podkreśla, że pegmatyt z Michałkowej jest miejscem pierwszego opisanego sarkopsydu (Webski 1868) oraz, po około 150 latach, maneckitu. Posiadanie tak wyjątkowego miejsca powinno obligować środowisko mineralogiczne do przeprowadzenia szeroko zakrojonych badań mających na celu zachowanie dziedzictwa mineralogicznego.

Rozdział drugi („Położenie, budowa geologiczna i ewolucja bloku sowiogórskiego”) obejmuje obszerny opis położenia i budowy geologicznej badanego obszaru, ewolucji bloku sowiogórskiego oraz petrografii skał na podstawie danych literaturowych.

W rozdziale trzecim („Pegmatyty granitowe i ich aktualne klasyfikacje”) autorka rozpatruje istniejące klasyfikacje pegmatytów granitowych, a w czwartym („Pegmatyty sowiogórskie”) – omawia pozycje pegmatytów sowiogórskich w przyjętej klasyfikacji.

W piątym rozdziale jest opisana metodyka badań mikrosondowych.

W szóstym rozdziale („Pegmatyty fosforanowe z Michałkowej”) znajdujemy opis pegmatytu z Michałkowej, z uwzględnieniem jego pozycji geologicznej, budowy oraz historii badań.

Najbardziej wartościowym rozdziałem jest rozdział siódmy („Minerały nodul fosforanowych pegmatytu z Michałkowej”), który zawiera wyniki badań wykonanych przez Doktorantkę, przeprowadzonych na materiale zebrany głównie przez promotorów. Autorka dzieli wszystkie fosforany na trzy grupy genetyczne, które po kolei opisuje. Są to magmowe (pierwotne) fosforany, fosforany metasomatyczne oraz fosforany hydrotermalne i wietrzeniowe. W tym samym rozdziale, w ramach opisu minerałów z noduli fosforanowych, umieszczono również wyniki badań współwystępujących siarczków. Ten podstawowy rozdział obejmuje 86 stron rozprawy doktorskiej.

W rozdziale ósmym („Minerały skałotwórcze pegmatytu”) znajdujemy wyniki badań minerałów skałotwórczych, takich jak skalenie potasowe, kwarc, miki, minerały supergrupy turmalinu.

W rozdziale dziewiątym („Ewolucja genetyczna pegmatytu z Michałkowej”) Doktorantka bazując na wynikach swoich badań oraz danych literaturowych omawia model genetyczny pegmatytu z Michałkowej.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

3.1. Ocena doboru tematu i postawionych celów rozprawy

Recenzowana praca doktorska należy do obszaru mineralogii podstawowej – nauki, której głównym celem jest poszerzenie i pogłębienie wiedzy na temat składu mineralnego

i chemicznego Ziemi oraz innych ciał kosmicznych. Obiektem badań jest unikatowy pegmatyt z Michałkowej (Dolny Śląsk) zawierający nadzwyczaj dużą liczbę minerałów fosforanowych.

Rozprawa doktorska mgr inż. Anny Grochowiny jest pionierską pracą naukową, w której po raz pierwszy podjęto próbę szczegółowej charakterystyki minerałów fosforanowych z pegmatytu, będącego miejscem pierwszego opisanego sarkopsydu i maneckiitu. Wyniki badań zaprezentowane w recenzowanej pracy wskazują na to, że ten unikatowy w skali światowej obiekt, gdzie rozpoznano ponad 45 minerałów fosforanowych, w niedalekiej przyszłości stanie się miejscem pierwszego opisu kilku następnych, nowych fosforanów. Określenie kierunków dalszych badań mineralogicznych fosforanów z pegmatytów jest jednym z najważniejszych osiągnięć Doktorantki.

Wybór tak ciekawego tematu badań nie byłby możliwy bez wieloletnich doświadczeń promotorów Doktorantki, na których „koncie” są odkrycia kilku nowych minerałów. Na podkreślenie zasługuje fakt, że badany obiekt – pegmatyt z Michałkowej, ma dużą wartość historyczną i jest dobrze znany w środowisku zarówno naukowców, jak i kolekcjonerów, przez przeszło 150 lat. Z tego powodu większa część tego pegmatytu jest rozproszona po świecie w formie okazów. Dużą zasługą zespołu dr hab. inż. Adama Pieczki jest zachowanie próbek unikatowego pegmatytu fosforanowego z Michałkowej zbieranych przez ostatnie kilkanaście lat.

3.2. Ocena naukowej wartości rozprawy

Praca doktorska wykonana jest na wysokim poziomie naukowym. Autorka dokładnie zbadała właściwości krystalochemiczne fosforanów z pegmatytu Michałkowej, wykorzystując mikroskopię optyczną (Olimpus BX51) i skaningową mikroskopię elektronową (FEI Quanta 200FEG/EDS) oraz mikrosondę rentgenowską (CAMECA SX100). Na podkreślenie zasługuje fakt, że jest to pierwsza w Polsce praca przedstawiająca rezultaty systematycznych badań składu chemicznego oraz relacji strukturalno-teksturalnych fosforanów genetycznie związanych z pegmatytami.

Do najważniejszych zalet pracy należy zaliczyć:

- 1) Zidentyfikowanie w pegmatycie z Michałkowej 40 gatunków mineralnych z gromady fosforanów, między innymi bardzo rzadkie minerały występujące zaledwie w kilku miejscach na świecie, na przykład: ferrohagendorfit, maghagendorfit, ferrowyllieit, qingheit-(Fe), arrojadyt-(KNa), wicksyt. Dla ponad 15 fosforanów pegmatyt Michałkowej jest jedynym miejscem występowania w Polsce. Dla maneckiitu ten pegmatyt jest miejscem pierwszego opisanego, tak samo jak dla odkrytego 150 lat temu przez Webskiego – sarkopsydu.
- 2) Stwierdzenie kilku potencjalnie nowych minerałów, takich jak: Al-analog oraz Fe²⁺-analog maneckiitu (pozycja M2), „ferrowhitlokit”, „arrojadyt-(KNaNa)”, „bearthyte-Fe” i inne.
- 3) Wydzielenie genetycznych typów fosforanów pegmatytów: 1. zespół fosforanów magmowych:

fluorapatyt, grafitonit, sarkopsyd, tryfyllin, litiofyllit; 2. zespół fosforanów metasomatycznych: johnsomervilleit, maghagendorfit, hagendorfit, alluaudyt, ferroalluaudyt, ferrohagendorfit, ferrowylleite, wylleite, qingheiite-(Fe), wolfeite, arrojadyt-(KNa), „arrojadyt-(KNaNa)”, arrojadyt-(NaFe), arrojadyt-(SrNa), wicksyt, maneckiit, „maneckiit-Fe”, „maneckiit-Al”, whitlokit, „ferrowhitlokit”, lazulite; oraz 3. zespół fosforanów związanych z późniejszymi niskotemperaturowymi hydrotermalnymi i wietrzeniowymi procesami: fosfoferyt – kryżanowskit, ludlamit, jahnsyt-(CaMnFe), jahnsyt-(CaMnMn), jahnsyt-(MnMnFe²⁺), mitridatyt, beraunit, earlshannonit, dufrenit, fosfosyderyt, fairfielddyt, gormanit, souzalit, childrenit, eosforyt, bearthyt, „bearthyt-Fe”.

4) Wykorzystanie wyników badań składu grafitonitu zamieszczonych w pracy do opracowania klasyfikacji minerałów szeregu beusyt-grafitonit pod kierunkiem prof. Franka Hawthorne oraz dr hab. Adama Pieczki, z wydzieleniem grafitonitu-(Mn), grafitinitu-(Ca) oraz beusytu-(Ca) oraz ustalenie lokalizacji Michałkowa jako lokalizacji typowej dla grafitonitu-(Ca).

4. Uwagi krytyczne

1. Materiał badawczy będący przedmiotem analiz, jest bardzo trudny do opracowania ze względu na małe rozmiary badanych minerałów, znajdujących się często w skomplikowanych zrostach z innymi fazami, tym niemniej dla jednoznacznej diagnostyki gatunkowej nie wystarczą wyłącznie badania mikrosondowe przeprowadzone przez Doktorantkę. W kilku przypadkach Autorka, nie będąc w stanie dokładnie określić gatunku mineralnego, oblicza dane mikrosondowe na dwa wzory krystallochemiczne. Dotyczy to następujących przykładów: fosfoferyt – kryżanowskit, beraunit-eleonoryt itp.

Część badanych minerałów, o wymiarach nie mniejszych niż 30-50 μm , nadaje się do badań z wykorzystaniem dyfraktometrów do monokryształów. W tym celu należałoby wyselekcjonować ziarno badanego minerału, ale jest to zadanie bardzo trudne, pracochłonne i wymaga dużego doświadczenia. W tym miejscu muszę usprawiedliwić Doktorantkę, ponieważ poza selekcją ziarna, istnieje jeszcze jedna przeszkoda – bardzo trudno jest przeprowadzić w Polsce strukturalne badania monokryształu, gdyż tylko nieliczne laboratoria badań strukturalnych pracują z naturalnymi obiektami. Spektroskopia Ramana w tym przypadku jest swoistym kołem ratunkowym, ponieważ w wariacie mikroskopowym możemy badać fazy o mikronowych rozmiarach. Charakter spektrów dostarcza informacji zarówno strukturalnych, jak i chemicznych o zawartości grup molekularnych tworzonych przez niemierzone na mikrosondzie pierwiastki: H, C, B ...

2. Uważam również, że w dzisiejszych czasach trzeba odchodzić od obliczeń teoretycznych zawartości pierwiastków lekkich. Lit w fosforanach może być zmierzony za pomocą LA-ICP-MS lub SIMS, jednakże na ziarnach o wielkości nie mniejszej niż 15-20 μm .

3. W rozdziale 7.1.2.1 „Minerały grupy apatyty” autorka proponuje nierealny schemat podstawień izomorficznych $\text{CO}_3^{2-} + (\text{F},\text{OH})^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$. Wiadomo, że w apatytach CO_3 wchodzi zamiast tetraedru (PO_4) według schematu: $\text{CO}_3^{2-} + \text{SiO}_4^{4-} \rightarrow 2\text{PO}_4^{3-}$ lub w pozycję kanałową: $\frac{1}{2}\text{CO}_3^{2-} \rightarrow (\text{OH},\text{F})^-$ (tak zwane apatyty A i B typu). Doktorantka mierzyła F na kryształach TAP, który ma niski poziom detekcji F i jako rezultat duży błąd. Zaniżona zawartość P w niektórych apatytach może być związana z niemierzonym wanadem. Spektroskopia Ramana w tym przypadku jest najlepszą metodą, bo już małe zawartości (CO_3)-grup w apatytach około 0.1-0.2 apfu są dobrze „widoczne” na widmach ramanowskich w postaci linii około 1070 cm^{-1} .

4. Dla wszystkich pierwiastków o zmiennej wartościowości trzeba podawać wartościowość we wzorach, autorka uwzględniła tę zasadę czasami dla Fe, natomiast wartościowość Mn we wzorze czytelnik musi sam sobie obliczyć. Na większości figur nie są zamieszczone informacje o typie obrazu (optyczne, BSE). Zabrakło obrazów BSE o nieco większym powiększeniu, co dałoby możliwość lepszej obserwacji strukturalno-teksturalnych relacji między fosforanami z pegmatytu z Michałkowej.

5. Drobne uwagi oraz poprawki redakcyjne:

strona 7, 2 linijka od dołu: jest „sowiogórski” powinno być „sowiogórski”

strona 48: Co Autorka rozumie pod pojęciem tekstura płytkowa? Najprawdopodobniej tu chodzi o oddzielność.

strona 59: Tabela 9a, jest F_2 powinno być F, jest Cl_2 powinno być Cl.

strona 63: Analizy fosforanów z trójwartościowymi pierwiastkami niefortunnie są naniesione na diagram $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Figura 8). Jak Autorka odróżnia za pomocą badań mikrosondowych tryfyllin, ferrisikleryt oraz heterosyt?

strona 76: we wzorach (PO_4OH) powinno być zastąpione (PO_3OH).

strona 91, 7 linijka od góry: jest „grupy lazulitów” powinno być „grupy lazulitu”.

strona 95, 13 od góry: jest $\text{Na}_8\text{Fe}^{2+}_{14}(\text{PO}_4)_6$ powinno być $\text{Na}_8\text{Fe}^{2+}_{14}(\text{PO}_4)_{12}$.

strona 97, Tabela 16: wakanse w B, a nie w A.

strona 102, Tabela 20: jest „willieit” powinno być „wyllieit”.

strona 112, Tabela 24: normowanie P na 7, a nie na 14.

strona 112: Merrillite źle został scharakteryzowany, „ferrowhitlokit” – potencjalnie nowy minerał.

strona 114: jest „w wyniku autoutleniania pierwotnego Fe^{2+} ” powinno być „w wyniku utleniania Fe^{2+} ”.

strona 151: równanie powinno wyglądać następująco: $\text{NaCaMnFe}^{2+}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}\square\text{MnFe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3 + \text{Ca}^{2+} + 2e^-$

6. Uwagi dyskusyjne

Praca zawiera dużo wątków dyskusyjnych, na przykład:

- 1) Przy nieznannej wartościowości Fe i Mn obliczenia Li są niepewne. Musi być zmierzony Li. W przypadku ferrisiklerytu o wzorze $\text{Li}_{1-x}(\text{Fe}^{3+}_x\text{Fe}^{2+}_{1-x})\text{PO}_4$ Autorka oblicza wzór tylko na Fe^{3+} , zakładając minimalną zawartość Li.
- 2) Ferrisiklerit o wzorze $\text{Li}_{1-x}(\text{Fe}^{3+}_x\text{Fe}^{2+}_{1-x})\text{PO}_4$ oraz heterosyt, $(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})\text{PO}_4$ mają różne wzory zaakceptowane przez CNMNC-IMA, jednak formalnie powinny być opisywane przez ten sam człon końcowy $\text{Fe}^{3+}\text{PO}_4$. Minerale należą do tego samego typu strukturalnego i mają zbliżone parametry komórek elementarnych. Powstaje pytanie: czy ferrisiklerit jest fazą pośrednią pomiędzy triphylitem a heterosytem i nie powinien być gatunkiem mineralnym?
- 3) Odróżnienie merrillitu od whitlokitu na podstawie wyników badań mikrosondowych nie jest sprawą prostą. W ostatnich latach merrillit został rozpoznany w skałach ziemskich - skały pirometamorficzne kompleksu Hatrurim. Merrillite ogólnie jest źle opracowany pod kątem formalnym, ponieważ pod jedną nazwą kryją się trzy gatunki mineralne: $\text{NaMgCa}_9(\text{PO}_4)_7$, $(\square_{0.5}\text{Ca}_{0.5})\text{MgCa}_9(\text{PO}_4)_7$ oraz $\square\text{Mg}[\text{Ca}_8(\text{REE}, \text{Y})](\text{PO}_4)_7$. Nie jest cechą typową dla merrillitów obecność Na oraz $\text{Fe} > \text{Mg}$ jak piszę Autorka rozprawy doktorskiej. W tym przypadku do odróżnienia merrillitu od whitlokitu lepiej użyć spektroskopii molekularnej lub badań strukturalnych.

6. Zakończenie:

Recenzowana praca doktorska Pani mgr inż. Anny Grochowiny prezentuje wysoki poziom naukowy. Podkreślam, że praca mgr inż. Anny Grochowiny należy do nielicznych prac, które przyjemnie się czyta, a zaprezentowane w niej obfite dane analityczne dają podstawę do pojawienia się nowych idei oraz do naukowych dyskusji. Uważam, że recenzowana praca spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”, Dz.U. z 2003 r., nr 65, poz.595, Dz.U. z 2005 r., nr 164, poz.1365 i Dz.U.z 2011 r. nr 84, poz. 455), dlatego że stanowi oryginalne i w dużej mierze nowatorskie rozwiązanie problemu naukowego. Wnoszę o dopuszczenie Pani mgr inż. Anny Grochowiny do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Evgeny Galuskin