

**Kowalczyk-Szpyt Joanna**

**02.10.2019**

## **STRESZCZENIE**

Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest jednemu z bogactw mineralnych Republiki Dominikańskiej, jakim jest larimar. Pomimo, że w terminologii mineralogiczno-petrologicznej termin ten nie istnieje, to jednak utrwalił się w świadomości ludzi i światowych mediów jako kamień ozdobny, o wyjątkowych walorach dekoracyjnych.

Larimar swoje uznanie zyskał dzięki niepowtarzalnej kolorystyce oraz złożonym cechom strukturalno-teksturalnym, z którymi wiążą się przede wszystkim obserwowane na jego powierzchni różnorodne formy, budujące w rezultacie unikatowy wzór. Dotychczasowe informacje na jego temat skupiały się na ogół na podstawowych informacjach mineralogiczno-petrograficznych, poświęcając jednocześnie wiele uwagi zagadnieniu barwy i prawdopodobnych czynników barwotwórczych larimaru. Pomimo długoletnich badań w tym kierunku (pierwszy artykuł wydany w 1989 r.), w dalszym ciągu nie uzyskano jednoznacznej odpowiedzi na ten temat. Kierując się zatem ciekawością dotyczącej tego problemu, a także chęcią pogłębienia wiedzy na temat tej swoistej mineralizacji, podjęto się rozwiązania powyższych problemów badawczych, wykorzystując szereg różnych metod analitycznych. Są nimi: badania mikroskopowe przy zastosowaniu mikroskopu stereoskopowego, polaryzacyjnego do światła przechodzącego i odbitego oraz mikroskopu elektronowego skaningowego z przystawką do badań chemicznych (SEM-EDS); badania spektroskopowe, w tym spektroskopia Ramana (FT-Raman), fourierowska spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni (FT-IR) oraz spektroskopia UV-VIS-NIR; analizy rentgenostrukturalne, termogravimetryczne (TGA), a także badania chemiczne w mikroobszarze metodą mikrosondy elektronowej (EPMA).

Larimar to przykład złożonej mineralizacji, w której składnikiem głównym jest pektolit, a pozostałe minerały (np. kalcyt, natrolit, prehnit, minerały ilaste, itd.) stanowią fazy towarzyszące. Taki też jest układ tematyczny pracy; główną jej część (ok. 70% obj.) poświęcono szczegółowym badaniom pektolitu (rozd. 5), a następnie opisano zespoły mineralne współwystępujące z pektolitem (rozd. 6) oraz skały macierzyste (rozd. 7). W osobnym rozdziale 8, scharakteryzowano również unikatowe fosylia, tj. zmineralizowane (spektolityzowane) fragmenty drzew (pni, gałęzi), które napotyka się w obrębie zasadowych

wulkanitów (bazalty) i stowarzyszonych z nimi skał piroklastycznych (brekcje wulkaniczne, tufy) w złożu larimaru Los Checheses, w paśmie górskim Sierra de Bahoruco.

Na podstawie zmieniających się cech strukturalno-teksturalnych i składu mineralnego opracowano pierwszą w świecie klasyfikację larimaru, wydzielając 2 typy, tj. centryczny (C) oraz niecentryczny (NC), a wśród nich 7 podtypów (klas strukturalnych).

Prowadząc szczegółowe badania laboratoryjne zwrócono uwagę na zmienność odcieni barw (od białej, poprzez zieloną do niebieskiej) jak i stopnia ich nasycenia jaką cechuje się dominikański pektolit. Z danych UV-VIS-NIR wynika, że prawdopodobnymi chromoforami jego barwy są jony  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  i nie wykluczone także  $\text{Fe}^{3+}$ , których zmienne relacje ilościowe kreują określone odcienie barw i ich nasycenie. Zaobserwowano również zmienność parametrów fizycznych (m.in. twardości/ zwięzłości) różnych odmian barwnych badanego pektolitu, a także nieco bardziej rozwiniętą mikroporowatość białego pektolitu (SEM-EDS), w porównaniu do pozostałych jego odmian barwnych. Dane te korelują się z odnotowaną (RS, FTIR, UV-VIS-NIR) zwiększoną ilością grup hydroksylowych oraz ich zmienną pozycją w strukturze białego pektolitu. Z danych termogravimetrycznych (TGA) wynika ponadto, że cząsteczki wody zawarte w strukturze analizowanych osobników pektolitu są związane w różny sposób, w zależności od odmiany barwnej, wskazując jednocześnie na różnice w sile wiązań O-H w danej odmianie barwnej tego krzemianu.

Wyznaczone za pomocą analizy rentgenograficznej parametry sieciowe oraz wartości kątowe komórki elementarnej niebieskiego pektolitu znacząco różnią się od parametrów sieciowych wzorcowego pektolitu (ICDD nr 33-1223), a także innych odmian barwnych tego minerału ze złoża Los Checheses. Pewne subtelne różnice dotyczą także ich składu chemicznego (EMPA). W przypadku zielonej oraz intensywnie niebieskiej odmiany tego minerału notuje się zwiększony udział  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w stosunku do odmiany białej czy jasnoniebieskiej, co uwidacznia się w obliczonym wzorze strukturalnym tych pektolitów:

niebieski pektolit  $\rightarrow \text{Na}_{0.96-1.01}\text{Ca}_{1.98-2.05}(\text{Si}_{2.98-3.0})\text{O}_8(\text{OH})$

zielony pektolit  $\rightarrow \text{Na}_{0.95-1.00}\text{Ca}_{1.99-2.04}(\text{Si}_{2.98-3.0}\text{Al}_{0.01-0.02})\text{O}_8(\text{OH})$

Wśród obecnych w larimarze minerałów towarzyszących pektolitowi, różnymi metodami analitycznymi rozpoznano: kalcyt, natrolit, prehnit, minerały ilaste (chloryt, chloryt/smektyt), apatyt, hydrogranat, miedź rodzimą, a także materiał węglowy o charakterze grafitu.

Skałami macierzystymi badanej mineralizacji pektolitowej są przede wszystkim silnie zmienione zasadowe skały wulkaniczne (bazalty) poprzecinane dajkami dolerytowymi oraz

stworzyszone z nimi skały piroklastyczne (brekcje wulkaniczne, tufy). Skały te są elementami dużego kompleksu skalnego Formacji Dumisseau (morskiej?), należącego do prowincji wulkanicznej (CLIP).

Unikatowym zjawiskiem w złożu larimaru Los Checheses jest obecność mineralizacji pektolitowej we fragmentach kopalnych drzew i ich owoców. Tkanka roślinna tych ksylitów, która początkowo uległa uwęgleniu w warunkach beztlenowych, w późniejszym etapie została zajęta przez impregnujące ją minerały tj.: kalcyt i pektolit oraz sporadycznie prehnit i chloryt, tworząc tym samym kolejną ciekawą klasę strukturalną larimaru NCB-1, tj. typ brekcjowy, organiczny.