

Sosnowiec, 19 listopada 2019

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

## **RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**Pani mgr Joanny Kowalczyk-Szpyt**  
**„STUDIUM MINERALOGICZNO-PETROGRAFICZNE ORAZ GEOCHEMICZNE**  
**LARIMARU Z SIERRE DE BAHORUCO (PROWINCJA BARAHONA, REPUBLIKA**  
**DOMINIKANY)”**

**przygotowanej pod kierunkiem prof. AGH, dr hab. inż. Lucyny Natkaniec-Nowak,**  
**promotor pomocniczy dr Jacek Wachowiak**

### **1. Podstawa formalna opracowania recenzji**

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi decyzja Rady Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH z dnia 30 września 2019 r. oraz prośba Dziekana Wydziału, Pana Prof. dr hab. inż. Jacka Matyszkiewicza o wykonanie recenzji z dnia 2 października 2019 r.

### **2. Przedmiot i zawartość rozprawy**

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska Pani mgr Joanny Kowalczyk-Szpyt pt. „Studium mineralogiczno-petrograficzne oraz geochemiczne larimaru z Sierre de Bahoruco (Prowincja Barahona, Republika Dominikany)”. Praca składa się z Wprowadzenia oraz 9 rozdziałów głównych i rozdziału ze spisem literatury, zawierającym 123 pozycji (w tym jedna pozycja, w której mgr Joanna Kowalczyk-Szpyt jest jedynym autorem, jedna pozycja, w której jest pierwszym autorem oraz jedna pozycja, w której Doktorantka jest trzecim autorem). Po spisie literatury został zamieszczony spis figur i tabel. Tekst rozprawy liczy 155 stron, w tym 72 rysunki i 14 tabel.

Trzeba pokreślić, że Doktorantka jest współautorką jeszcze dwóch artykułów z Listy A i ma

kilka cytowań w bazach „Scopus” oraz „Web of Science”.

We Wprowadzeniu Autorka krótko omawia geografie i geologie obszaru badań oraz obiekt i metody badań, a także prezentuje podstawowe tezy pracy doktorskiej.

W rozdziale pierwszym pt. „Rys Historyczny” Autorka przedstawia informacje dotyczące historii odkrycia larimaru oraz dotychczasowy stan wiedzy na jego temat.

Rozdział drugi („Charakterystyka pektolitu”) obejmuje opis pektolitu jako gatunku mineralnego należącego do grupy wollastonitu z wyszczególnieniem danych dotyczących larimaru na podstawie danych literaturowych.

W rozdziale trzecim („Republika Dominikańska”), podrozdziale 3.1 Autorka przytacza różnorodne ogólne dane, które dotyczą historii, gospodarki i geografii Dominikany. W podrozdziałach 3.2 oraz 3.3 zostały zamieszczone informacje na temat geomorfologii i topografii oraz geologii i tektoniki wyspy Hispaniola, gdzie znajdują się złoża larimaru. W kolejnych podrozdziałach 3.4 oraz 3.5 zaprezentowano zarys budowy geologicznej obszaru badań oraz scharakteryzowano złoża larimaru Los Checheses.

W rozdziale czwartym zostały opisane zastosowane metody badań.

W piątym rozdziale, najbardziej obszernym, omawiane są wyniki badań larimaru, zarówno terenowych, jak i laboratoryjnych.

W rozdziale szóstym Autorka umieściła wyniki badan mineralów towarzyszących larimarowi.

W rozdziale siódmym Doktorantka przytacza dane dotyczące skał serii wulkanicznej zawierającej wystąpienia larimaru.

W oddzielnym rozdziale (rozdział 8) znajdują się wyniki badań pektolitowej mineralizacji ksylitów.

W rozdziale dziewiątym Doktorantka bazując na wynikach swoich badań oraz danych literaturowych podsumowuje genetyczne, krystalochemiczne i fizyko-chemiczne aspekty związane z unikatowym naturalnym obiektem – larimarem.

### **3. Ocena merytoryczna rozprawy**

#### **3.1. Ocena doboru tematu i postawionych celów rozprawy**

Recenzowana praca doktorska należy do obszaru mineralogii z elementami gemmologii. Obiektem badań jest unikatowy pektolit o specyficznej barwie niebieskiej z Republiki Dominikańskiej, znany jako ozdobny kamień o nazwie larimar. Do dnia dzisiejszego larimar zostaje dość tajemniczym obiektem ze względu na to, że natura jego niezwyklej barwy nie została dobrze poznana. Praca doktorska zostawia dwojakie wrażenie: z jednej strony został wybrany bardzo ciekawy obiekt badań, materiał kamienny został zebrany osobiście przez Doktorantkę w trakcie prac terenowych w Dominikanie, z drugiej strony obserwuje się cały szereg niedociągnięć

dotyczących badań laboratoryjnych oraz interpretacji wyników. Nie znalazłem dokładnie sformułowanych celów pracy. Czytelnik z trudem znajduje w rozdziale „Wprowadzenie” jedno zdanie, w którym Autorka mówi o wnikliwych studiach literaturowych i usystematyzowaniu stanu dotychczasowej wiedzy z jednej strony, a z drugiej – o określeniu czynników wpływających na barwę larimaru oraz o rekonstrukcji procesów geologicznych powstawania larimaru. Autorka przytacza trzy główne tezy rozprawy doktorskiej, których sformułowanie wywołuje szereg wątpliwości. Pierwsza teza dotyczy składu mineralnego larimaru, druga – natury jego barwy, trzecia – form występowania larimaru w skale. W tezie drugiej Al jest wymieniony jako domieszka odpowiedzialna za barwę. Trzeba zaznaczyć, że Al nie jest chromoforem. Niejasne jest sformułowanie o defektach sieci krystalicznej jako czynnikach powstania niebieskiej barwy larimaru. Trzeba podkreślić, że termin „larimar” ma nieco inne znaczenie w mineralogii i gemmologii. W podstawowych bazach mineralogicznych larimarem jest nazywana niebieska odmiana pektolitu z Dominikany. Gemmologzy larimarem nazywają ozdobną skałę pektolitową. Doktorantka ma podejście bardziej gemmologiczne do używania terminu larimar i dlatego był on badany jako obiekt petrograficzny – rodzaj skały pektolitowej, w asocjacji mineralnej której poza pektolitem obecny jest cały szereg innych minerałów poznanych w trakcie wykonywania pracy.

### **3.2. Ocena naukowej wartości rozprawy**

Praca doktorska jest wykonana z wykorzystaniem współczesnych metod badań takich jak mikrosonda elektronowa (EMPA) z WDS, analityczny mikroskop skaningowy z EDS, spektroskopia Ramana, FTIR oraz UV-VIS-NIR, analiza TGA oraz badania XRD na proszku.

Do najważniejszych zalet pracy należy zaliczyć opisanie po raz pierwszy hydrogranatów w asocjacji z larimarem oraz opisanie mineralizacji pektolitowej we fragmentach kopalnych drzew i ich owocach.

## **4. Uwagi krytyczne**

### ***Rozdział „Wprowadzenie”.***

Strona 2. Autorka pisze o formalnym wprowadzeniu nazwy „larimar” do obowiązującej nomenklatury mineralogiczno-petrograficznej i wspomina IMA (Międzynarodową Asocjację Mineralogiczną). Trzeba pamiętać, że nazwa „larimar” jest w pierwszej kolejności nazwą komercyjną. Nie ma obowiązującej nomenklatury mineralogiczno-petrograficznej, za którą odpowiada IMA. Komisja ds. nowych minerałów, nomenklatury i klasyfikacji minerałów (CNMNC) przy IMA zajmuje się wyłącznie nomenklaturą minerałów, według której larimar jest odmianą pektolitu i nie może mieć własnej, uznanej przez komisję IMA nazwy.

### ***Rozdział 1. „Rys Historyczny”.***

Strona 6. W oryginalnym tekście napisano „...niebieskie zabarwienie związane z wrostkami miedzi”, lecz w tym przypadku chodzi o podstawienia izomorficzne  $\text{Cu}^{2+}$ .

Strona 7. Stwierdzenie, że Wagner et al. (2017) po raz pierwszy opisali unikatową mineralizację larimaru we fragmentach drzew nie odpowiada faktom, bo zdjęcia pseudomorfoz larimaru po fragmentom drzew zostały zaprezentowane w pracy Woodruff, Fritsch z 1989 roku.

### ***Rozdział 2. „Charakterystyka pektolitu”.***

Ten rozdział stanowi najslabszą część rozprawy, Autorka często cytuje bardzo stare lub naukowo-popularne źródła literaturowe. Według współczesnej klasyfikacji pektolit należy do grupy wollastonitu, do której na dzień dzisiejszy wchodzi 12 minerałów, nie licząc politypów. Autorka wspomina tylko o serandycie (Mn analog pektolitu) i trzech polimorfach wollastonitu, z których jeden został zdyskredytowany (parawollastonit), drugi – pseudowollastonit należy do krzemianów pierścieniowych.

Autorka nie przeanalizowała struktury pektolitu, co byłoby bardzo pomocne w interpretowaniu wyników badań. Na przykład, Autorka kilkakrotnie w pracy mówi o kilku pozycjach protonu w strukturze pektolitu, wtedy gdy dane strukturalne pokazują, że jest tylko jedna pozycja H pomiędzy tlenami O3 i O4.

### ***Rozdział 3. „Republika Dominikańska”.***

Na stronach 8-20 zamieszczona została ogólna informacja na temat Dominikany, co nie ma bezpośredniego powiązania z zagadnieniami doktoratu.

### ***Rozdział 4. „Metody badań”.***

Doktorantka oparła swoje badania wyłącznie na metodach badań (aparaturze) dostępnej na AGH oraz UJ. Niestety brakuje metod pozwalających na dokładne określenie śladowych zawartości pierwiastków w larimarze oraz metod spektroskopii elektronowej i optycznej, pozwalających na określenie stanu walencyjnego i charakteru koordynowania pierwiastków oraz na rozwiązanie problemu barwy larimaru.

Dużym błędem jest praca w trybie środowiskowym na SEM/EDS, bo w tym przypadku mocno powiększa się obszar wzbudzenia próbki, co wpływa na dane analityczne.

### ***Rozdział 5. „Wyniki Badań”.***

Podrozdział 5.3. Przytoczona w rozprawie klasyfikacja larimaru, bazująca na analogii z klasyfikacją agatów, nie ma sensu naukowego, dlatego że ten sam okaz w zależności od kierunku przekroju będzie wykazywał różną budowę (por. przykład próbki larimaru poniżej).



Proponowana klasyfikacja w uproszczonej formie może być używana wyłącznie dla celów komercyjnych w trakcie oceny wartości materiału kamiennego.

Podrozdział 5.7. Brakuje podanych limitów detekcji dla określonych pierwiastków (przy opisanu metodyki analizy EMPA w mikroobszarze nie znalazłem opisanie warunków do pomiarów śladów). W tabelach 5.7.2, 5.7.3, 5.7.4 powinny być usunięte wartości poniżej limitu detekcji (0.01-0.03 wag. %).

Podrozdział 5.8. Spektroskopia Ramanowska jest jedną z najbardziej lokalnych metod badań ciała stałego. Wykaz pasm w tabeli 5.8.1 wskazuje na to, że Doktorantka otrzymała widma pektolitu z dodatkowymi pasmami od domieszek innych substancji. Warto byłoby wytypować czysty materiał do pomiarów, żeby wykorzystać „czyste widma” pektolitu jako odnośnik do interpretacji pozostałych widm. Pektolit tworzy skupienia sferolityczne o bardzo cienkich włóknach, jednak na Fig. 5.6.1 pokazane są stosunkowo duże kryształy pektolitu (o średnicy do 10  $\mu\text{m}$ ), z których bez problemów można było otrzymać „czyste” widmo Ramana. Interpretacja widm ramanowskich powinna być przeprowadzona na podstawie znanych danych strukturalnych pektolitu. W strukturze pektolitu jest tylko jeden typ grup OH z silnymi wiązaniami wodorowymi. Pasma odpowiadające rozciągającym O-H drganiom w tym przypadku powinny znajdować się poniżej 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Na Fig. 5.8.2 pokazane są widma Ramana w zakresie podstawowych drgań grup OH, na których wszystkie wydzielone przez Autorkę mody OH nie należą do pektolitu. Poza tym na widmach źle zostało odcięto tło, a procedura fitowania (dopasowania) jest dość wątpliwa. Wydzielone pasma powyżej 3800  $\text{cm}^{-1}$  są artefaktami matematycznej obróbki widm.

Podrozdział 5.9. Podrozdział ten powinien być bardziej wyeksponowany, dlatego że przedstawione tu dane badań mogą być pomocne w określeniu przyczyn zabarwienia larimaru. Niestety Autorka bardzo ogólnie prezentuje otrzymane dane UV-VIS-NIR bez matematycznej obróbki widm.

Rozdział 5.10. Interpretacja widm FTIR również wywołuje dużo pytań. W strukturze pektolitu jest jeden typ bardzo mocnych wiązań wodorowych, dla których charakterystyczną cechą jest stosunkowo wysoka intensywność pasm na widmach FTIR od drgań zginających OH około  $1400\text{ cm}^{-1}$  i bardzo niska intensywność pasm od drgań rozciągających w zakresie  $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . Reszta pasm odpowiadających drganiom O-H (grupy OH lub  $\text{H}_2\text{O}$ ) opisanych przez Autorkę nie należy do pektolitu. Interpretacja pasm przytoczona w Tabeli 5.10.1 jest niedokładna. Pasma około  $650\text{ cm}^{-1}$  powinny być raczej przypisane grupie Si-O-Si, a nie O-Si-O. Na Fig. 5.10.2 pokazane są widma w zakresie podstawowych drgań OH od wody sorbowanej. Na Fig. 5.10.4 pokazane są widma od  $\text{H}_2\text{O}$ , na których jest źle odcięte tło i rozkład widm również budzi wątpliwości. Wniosek Autorki na temat ilości oraz różnych pozycji wodoru w pektolicie nie odpowiada danym strukturalnym.

Rozdział 5.12. W tabeli 5.12.2 nie jest jasne z czym związana jest niska dokładność obliczeń parametrów komórek elementarnych pektolitu. Autorka powinna była wyseparować czystą próbkę niebieskiego pektolitu pod binokulem. Otrzymane na mieszaninie minerałów dane dyfrakcyjne nie pozwalają na jednoznaczne rozdzielenie dwóch znanych politypów pektolitu.

### **Rozdział 6.**

Podrozdział 6.4. „Fosforany”. Nie wiadomo czy Doktorantka badała fluorapatyt, czy hydroksylapatyt. Interpretacja widm Ramanowskich apatyty jest przeprowadzona błędnie. Pasma w zakresie  $600\text{--}950\text{ cm}^{-1}$  nie pochodzą od grup węglanowych. Bardzo słaba linia około  $1075\text{ cm}^{-1}$  odpowiadająca rozciągającym drganiom symetrycznym w grupie  $\text{CO}_3$  wskazuje na to, że linia od zginających drgań  $\text{CO}_3$  około  $705\text{ cm}^{-1}$  nie będzie widoczna. W tabeli 6.4.1. podano błędną interpretację widm fosforanów, co było spowodowane pomiarami na zanieczyszczonych domieszkami próbkach.

### **Rozdział 7.**

Opisanie skał zawierających larimar jest za krótkie. Brakuje danych geochemicznych.

### **Rozdział 9.**

Podsumowanie. W mojej ocenie w dyskusji brakuje danych o zawartości śladów w larimarze oraz dokładnych danych strukturalnych. Autorka dość chaotycznie pisze o przyczynach zabarwienia larimaru oraz o jego genezie.

W ostatnim akapicie Doktorantka pisze, że jej badania przyczyniły się do wyjaśnienia powstania barwy larimaru oraz do odpowiedzi na pytanie: dlaczego larimar jest tak rzadki i powstał tylko w jednym miejscu na ziemi? Nie znalazłem w dyskusji konkretnych odpowiedzi na pytania dotyczące barwy oraz genezy.

## **5. Drobne uwagi:**

Fig.2.1, nieprawidłowe cytowania: prawa autorskie do zamieszczonych w pracy zdjęć pektrolitu

mają autorzy, a nie strona mindat.org. Na przykład autorem zdjęcia różowego pektolitu jest Frank A. Imbriacco III.

Strona 9, ostatni akapit: brak źródła literaturowego dla danych optycznych

Tabela 2.1: pektolit wzorcowy – co to za pektolit, z jakiej lokalizacji pochodzi?

Strona 10: Autorka stwierdza, że „...pektolit należy do stosunkowo rzadkich minerałów...(Borowska, Smulikowski, 1973)”. Nie jest to prawda, tylko na stronie mindat.org odnotowano ponad 300 znanych lokalizacji pektolitu.

Strona 27, druga linijka od góry: ołów na mikrosondzie jest mierzony na linii  $M\alpha$ , a nie na linii  $K\alpha$  jak podaje Doktorantka.

Strona 27, podrozdział 4.4. Spektroskopia Ramana: dane dotyczące mocy lasera wymagają weryfikacji, ponieważ podane znaczenia 1-3 mW na próbce są za niskie.

Strona 27, podrozdział 4.8: co autorka miała na myśli pisząc o PXRD analizach „jakościowych i strukturalnych”?

Strona 32, Fig. 5.2.1: pokazane na figurze próbki formalnie nie mogą być nazwane larimarem (niebieskie zabarwienie jest punktowe i słabe).

Strona 32: „Pektogeneza” – bardzo nieudany termin, nie powinien być używany, tak samo jak i bardziej prawidłowy „pektolitogeneza”.

Strona 35, pierwszy akapit: termin apertura w odniesieniu do pustki centralnej w agregacie mineralnym nie jest udany.

Strona 39, Fig. 5.3.7: na figurze pokazany jest pektolit a nie larimar. Nie można opisywać jako strukturę brekcjową pseudomorfozę pektolitu po owocu. „Brekcja” – jest to ścisły termin, który poza sensem morfologicznym, ma sens genetyczny.

Strona 45, Fig. 5.6.2: pokazany wrostek najprawdopodobniej ma charakter zabrudzenia próbki stałą chromowaną.

Strona 46, Fig. 5.6.3: widma EDS przekazują mylącą informację o składzie minerałów dlatego, że widma te zostały otrzymane w trybie środowiskowym (niskiej próżni).

Strona 47: we wzorze natrolitu trzeba używać nawiasów okrągłych.

Strona 50: jest: „Normalizacja na 18 kationów OH”, powinno być: obliczono na  $16O+2(OH)$ . Dlaczego w tym miejscu Autorka korzysta z podwojonego wzoru krystalochemicznego pektolitu?

Strona 67, 3 linijka od góry: jest: „normalizacja na 8.5 anionów OH”, powinno być: na  $...8O+OH...$

Strona 68, Fig. 5.8.1 oraz następne kilka figur: bardziej prawidłowe jest użycie terminu „przesunięcie Ramanowskie”, a nie „długość fali”.

Strona 102 oraz 122: „postać wielokątnych tabliczek” – bardzo niefortunne określenie formy hydrogranatu oraz szkieletowego apatytu. Szkoda, że Doktorantka nie wykonała zdjęć kryształów

hydrogranatu przy dużych powiększeniach na SEM. Hydrogranaty o rozmiarach mikroskopowych mają formy oktaedryczne, nie notowane na makrokryształach granatu.

Strona 104, podrozdział 6.6: miedź rodzima jest pospolitym, a nie rzadkim minerałem, jak pisze Autorka.

Strona 113, 6 linijka od dołu: nie ma grupy diopsydu, diopsyd oraz augit należą do podgrupy klinopiroksenów, natomiast „diallag” nie jest gatunkiem mineralnym.

Strona 123, Fig. 8.6: wysokotytanowy hydrogranat wymaga dodatkowej diagnostyki.


## 6. Uwagi dyskusyjne.

Uważam, że trzeba przeanalizować wpływ wanadu o wartościowościach 3+ oraz 4+ na barwę larimaru. Minerale zawierające wanad 3+ mają barwy zielone, minerale z wanadem 4+ wykazują wachlarz barw od granatowej i niebieskiej do zielonej. Nieduże domieszki  $V^{4+}$  mogą dawać dość intensywną barwę. Po wygrzaniu w atmosferze  $V^{4+}$  może się utleniać do  $V^{5+}$ , który barwi minerale na czerwono i brązowo, lecz tylko wtedy kiedy jest go stosunkowo dużo.

Unikatowość larimaru może być związana z udziałem w procesach jego powstawania produktów przemian fragmentów drzew, które za życia mogły koncentrować wanad (podstawienie fosforu wanadem 5+).

## 7. Zakończenie:

Recenzowana praca doktorska Pani mgr Joanny Kowalczyk-Szpyt według mojej opinii spełnia minimalne wymagania 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, Dz.U. z 2011 r. nr 84, poz. 455, Dz. U. z 2017 r. poz. 1789, Dz.U. z 2018 poz. 261), dlatego że stanowi próbę oryginalnego rozwiązania problemu naukowego z zastosowaniem współczesnych metod badań. Wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Joanny Kowalczyk-Szpyt do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Evgeny Galuskin