

Załącznik nr 2

AUTOREFERAT

przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych
dr inż. Magdaleny Dumańskiej-Słowik

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

KRAKÓW 2016

I. DANE OSOBOWE

Imię i Nazwisko: Magdalena Dumańska-Słowik

Wykształcenie:

1994 r. -Świadectwo Dojrzałości, III LO w Tarnowie. Profil: Ogólny z poszerzonym programem języka angielskiego,

1999 r. -Magister Inżynier. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Tytuł rozprawy: Studium minerałów grup mik z wybranych skał krystalicznych Polski. Promotor rozprawy: prof. dr hab. Witold Żabiński,

26.04.2004 r. -Doktor Nauk o Ziemi. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Tytuł rozprawy: Studium porównawcze mik z pegmatytów Dolnego Śląska. Promotor rozprawy: prof. dr hab. Witold Żabiński.

Zatrudnienie i doświadczenie zawodowe

1999 - 2004 r. -studia doktoranckie -Akademia Górniczo-Hutniczej, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii,

2004 - 2005 r. -asystent -Akademia Górniczo-Hutniczej, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii,

2005 r. - obecnie -adiunkt -Akademia Górniczo-Hutniczej, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii.

Kursy i szkolenia

23.02.2000 r. -Studium Przygotowania Pedagogicznego, AGH, Kraków,

12.2001 r. -Certificate of Advanced English, University of Cambridge, Local Examination Syndicate,

27.08 - 12.09.2007 r. -szkolenie „Badanie, identyfikacja i wycena diamentów oraz kamieni szlachetnych w oparciu o nowe zasady obowiązujące w krajach UE” projekt ZPORR

Z/2.14/II/2.1/15/288/06, organizowane przez Centralny Ośrodek Kształcenia Gemmologów PTGem w Warszawie -kwalifikacje do badania o oceny jakości diamentów jubilerskich,

0.2.09 - 06.09.2013 r. -warsztaty: Corundum. Occurrences, properties, identification, synthetics and imitations as well as treatment of ruby and sapphire. German Gemmological Training Centre in Idar Oberstein, Germany,

14-15.11.2014 r. -warsztaty: Wiedza o bursztynie i innych żywicach kopalnych. Muzeum Ziemi PAN oraz PTGem, Warszawa.

Nagrody, wyróżnienia

1999 -Medal Stanisława Staszica dla wzorowego Absolwenta AGH,

2011, 2012, 2013, 2014 -nagrody III stopnia Rektora AGH za działalność naukową.

II. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

Wskazanie Osiągnięcia Naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

Tytuł osiągnięcia naukowego: **Ewolucja magmy alkalicznej (mariupolit) w Masywie Oktiabrskim, (SE Ukraina): badania mineralogiczno-geochemiczne oraz przeobrażenia podrzędnych składników mariupolitu w warunkach subsolidusu.**

Spis publikacji powiązanych tematycznie stanowiących osiągnięcie naukowe:

[p1] **M. Dumańska-Słowik**, M. Sikorska, W. Heflik, 2011: Dissolved-recrystallized zircon from mariupolite in the Mariupol Massif, Priezovje (SE Ukraine). *Acta Geologica Polonica*, **61**, 277–288. (IF₂₀₁₁ =0.565, IF₅ = 0.939, MNiSW = 20),

[p2] **M. Dumańska-Słowik**, B. Budzyń, W. Heflik, M. Sikorska, 2012: Stability relationships of REE-bearing phosphates in an alkali-rich system (nepheline syenite from the Mariupol Massif, SE Ukraine) *Acta Geologica Polonica*, **62**, 247–265. (IF₂₀₁₂ = 1.133, IF₅ = 0.939, MNiSW = 20),

[p3] **M. Dumańska-Słowik**, A. Pieczka, G. Tempesta, Z. Olejniczak, W. Heflik (2014) ‘Silicified’ pyrochlore from nepheline syenite (mariupolite) of the Mariupol Massif,

SE Ukraine: A new insight into the role of silicon in the pyrochlore structure. *American Mineralogist*, **99**, 2008–2018. doi: <http://dx.doi.org/10.2138/am-2014-4896> (IF₂₀₁₄ = 1.964, IF₅ = 2.356, MNiSW = 30),

[p4] **M. Dumańska-Słowik**, A. Weselucha-Birczynska, A. Pieczka (2015) Micas from mariupolite of the Oktiabrski massif (SE Ukraine): An insight into the host rock evolution - Geochemical data supported by Raman microspectroscopy. *Spectrochimica Acta, part A*, **137**, 817–826. (IF₂₀₁₄ = 2.353, IF₅ = 2.360, MNiSW = 30),

[p5] **M. Dumańska-Słowik**, W. Heflik, A. Pieczka, M. Sikorska, Ł. Dąbrowa (2015). The transformation of nepheline and albite into sodalite in pegmatitic mariupolite of the Oktiabrski Massif (SE Ukraine). *Spectrochimica Acta, part A*, **150**, 837–845, (IF₂₀₁₄ = 2.353, IF₅ = 2.360, MNiSW = 30),

[p6] **M. Dumańska-Słowik**, W. Heflik, A. Kromska, M. Sikorska (2015) Sodic fenites of the Oktiabrski complex exposed in the Khlিবodarivka quarry (East Azov, SE Ukraine): reconstruction of their growth history. *Neues Jarbuch für Geologie und Paläontologie Abhandlungen*, **275**, 269–283. (IF₂₀₁₄ = 0.519, IF₅ = 0.79, MNiSW = 15),

[p7] **M. Dumańska-Słowik**, A. Pieczka, W. Heflik, M. Sikorska (2016) Cancrinite from nepheline syenite (mariupolite) of the Oktiabrski Massif, SE Ukraine, and its growth history. *Spectrochimica Acta, part A*, **157**, 211–217, (IF₂₀₁₄ = 2.353, IF₅ = 2.360, MNiSW = 30),

[p8] **M. Dumańska-Słowik** (2016) Evolution of mariupolite (nepheline syenite) in the alkaline Oktiabrski Massif (Ukraine) and host of potential Nb–Zr–REE mineralization. *Ore Geology Reviews*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.03.011> (IF₂₀₁₄ = 3.558, IF₅ = 4.070, MNiSW = 45).

Opis osiągnięcia naukowego

Wstęp

Mariupolity, albitowo-egirynowe syenity nefelinowe, po raz pierwszy zostały opisane przez wybitnego polskiego petrografa Józefa Morozewicza (1902, 1929). Skały te występują wyłącznie w Masywie Oktiabrskim (wschodnia część Płyty Ukraińskiej) w południowo-wschodniej Ukrainie, dzisiaj obszarze trudno dostępnym ze względu na

konflikt polityczny. Mariupolity tworzą ciała intruzywne zalegające pomiędzy utworami ultrazasadowymi i zasadowymi lub mniejsze żyły znajdujące się pomiędzy foiaitami. Wypełniają pęknięcia i strefy dyslokacji pomiędzy wcześniej wykrystalizowanymi skałami intruzywnymi. Morozewicz (1929) wyróżnił kilka odmian tych skał, m.in.: leukokratyczną, drobnokrystaliczną, porfirową, gnejsową, sodalitowo-kankrynitową z britholitem, grubokrystaliczną, pegmatytową i inne. Pomimo, iż Morozewicz badał te skały na początku XX wieku dysponując skromnym sprzętem badawczym, bezbłędnie rozpoznał i opisał większość faz mineralnych mariupolitów. Wyniki badań przeprowadzone przez autorkę autoreferatu stanowią uzupełnienie i kontynuację badań zainicjowanych przez prof. Józefa Morozewicza, zwłaszcza w zakresie geochemii oraz szczegółowej identyfikacji i genezy paragenez mineralnych uczestniczących w tych skałach.

Makroskopowo te mocno zróżnicowane skały charakteryzują się przeważnie strukturą porfirowatą, lokalnie poikilitową, koronową lub sferolitową, a teksturą zbitą, kierunkową, równoległą i rzadziej bezładną. Podstawowy skład mineralny mariupolitu jest stały: albit, nefelin i egiryn. Podrzędnie mogą występować cyrkon, pirochlor, sodalit, natrolit, kankrynit, K-skaleń, annit, britholit-(Ce), fluoryt, kalcyt, parisyt-(Ce), bastnäsynt-(Ce), magnetyt i hematyt. Właśnie ten bogaty i zróżnicowany zespół faz towarzyszących i akcesorycznych jest odpowiedzialny za występowanie tak różnych odmian mariupolitów. Skały te są też potencjalnym źródłem pierwiastków strategicznych, takich jak Nb, Ta, Zr i REE, związanych głównie w strukturze pirochloru, cyrkonu, monacytu-(Ce), fluorbritholitu-(Ce), fluorapatytu oraz REE-węglanów [parisyt-(Ce), bastnäsynt-(Ce)]. W struktury tych minerałów wchodziły one sukcesywnie podczas ewolucji magmy, w etapie wzbogacania jej we fluidy zasobnew alkalia, wapń i fluor. Podwyższone zawartości pierwiastków niekompatybilnych w tych skałach w stosunku do skał alkalicznych części zachodniej Płyty Ukraińskiej są związanez ich różną genezą. Skały alkaliczne występujące we wschodniej części Płyty Ukraińskiej, w tym także utwory Masywu Oktiabrskiego, tworzyły się w strefie ryftu oceanicznego, natomiast skały części zachodniej w warunkach kompresji, kolizji i subdukcji (Ponomarenkoi in., 2013).

Prace [p1-7] stanowią szczegółową identyfikację i opis przeobrażeń pobocznych i akcesorycznych składników mariupolitów w warunkach subsolidusu. Ostatnia praca [p8] przedstawia prawdopodobną ewolucję magmy alkalicznej i propozycję sukcesji krystalizacji składników głównych i pobocznych mariupolitów. W opracowaniu tym zwrócono także

szczególną uwagę na możliwości ekonomicznego zastosowania tych skał jako potencjalnego źródła Nb, Zr i REE, a także jako cenne krzemianowe surowce możliwe do wykorzystania w przemyśle szklarskim i ceramicznym.

Wyniki badań uwzględnione w publikacjach [1-8]

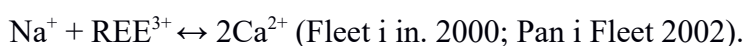
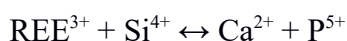
Pierwsza praca [p1] publikowana w *Acta Geologica Polonica* dotyczy cyrkonu, który występuje najczęściej w formie euhedralnych kryształów z charakterystyczną budową zonalną widoczną głównie na obrzeżach oraz plamistą w centrum. Cyrkon jest mocno spękany, posiada liczne mikropory, których część jest wypełniona albitem, egirynem, pirochlorem, annitem, K-skaleniem i bastnäsytem-(Ce). Budowa zonalna, oscylacyjna jest typowa dla tworzenia się tego minerału w procesie magmowym, natomiast plamista (ang. *patchy zoning*) jest efektem oddziaływania wysokotemperaturowych fluidów > 700°C (vide Gagnevin i in. 2009), indukujących procesy rozpuszczania i ponownej rekrytalizacji. Cyrkon wzbogacony w REE i Th został zastąpiony tą samą fazą mineralną lecz znacznieubożoną we wspomniane pierwiastki. Na obrazach CL centrum cyrkonu z charakterystyczną budową plamistą jest zwykle żółte, natomiast brzeg kryształów z budową zonalną świeci na ciemnoniebiesko. Zdecydowane różnice w barwach CL i zarejestrowanych widmach CL dla obu obszarów sugerują, że geneza domen z żółtą CL (budowa plamista) jest inna niż pochodzenie domen o budowie zonalnej i niebieskiej CL. Strefy o żółtej barwie CL to termicznie zrekrystalizowane fragmenty cyrkonu. Charakteryzują się wyższym stopniem uporządkowania struktury (wyraźna i bardziej intensywna linia emisyjna 396 nm w widmie CL) i wydają się być starszą generacją cyrkonu. Cyrkon strefy brzeżnej o budowie zonalnej i niebieskiej CL jest młodszy. Obie generacje cyrkonu są zupełnie pozbawione uranu.

Wyniki badań cyrkonu prezentowałam także na konferencji poświęconej tematycznie skałom alkalicznym i dedykowanej pamięci prof. J. Morozewicza, która odbyła się w 2010 roku w Kijowie na Ukrainie (zał.3, poz. 2, pkt. 12).



Charakterystyka przeobrażeń geochemicznych fluorapatytu i fluorbritholitu-(Ce) pod wpływem wysokotemperaturowych fluidów oraz związek stabilności różnych fosforanów w środowisku alkalicznym zostały przedstawione w artykule [p2] w czasopiśmie *Acta Geologica Polonica*. Fluorapatyt tworzy anhedralne kryształy z widoczną niejednorodną

budową plamistą, która jest efektem procesu rozpuszczania-rekryształizacji zachodzącego w nanoskali pod wpływem fluidu penetrującego ziarno minerału. Fluorapatyt bogaty w REE oraz Na, a ubożony w Ca został zastąpiony przez tą samą fazę o nowym składzie chemicznym, uboższą w REE i Na ale wzbogaconą w Ca. Proces rozpuszczania i rekryształizacji tego minerału w obecności fluidów przebiegał zgodnie z reakcjami:



Fluorapatyt jest prawie pozbawiony stałych inkluzji, oprócz pojedynczych kryształów parasytu-(Ce), niezidentyfikowanych związków Th-U-Fe, jak również monacytu-(Ce) i fluorytu.

Fluorbritholit-(Ce) występuje w formie anedralnych kryształów i podobnie jak fluorapatyt także ujawnia plamistą, nieregularną budowę w obrazach BSE. Rzadko zawiera wtrącenia innych minerałów, sporadycznie obserwuje się obecność natrolitu i fluorapatytu. Negatywne korelacje $2(\text{REE})$ vs $\text{Ca}+\text{Th}$ ($r = -0.979$) oraz $\text{Si}+\text{REE}$ vs $\text{Ca}+\text{P}$ ($r = -0.991$) sugerują, iż pierwotny fluorbritholit-(Ce), bogaty w REE, został zastąpiony przez fluorbritholit ubożony w REE, a wzbogacony w Ca i Th.

Pierwotny fluorapatyt i fluorbritholit-(Ce) w mariupolitach występują samodzielnie lub współwystępują ze sobą w bliskim kontakcie przestrzennym. Proces rozpuszczania-rekryształizacji wywołany przez wysokotemperaturowe fluidy zaowocował powstawaniem tych samych faz ale o odmiennym składzie chemicznym (jeżeli występują osobno), jak również krystalizacją nowych faz: monacytu-(Ce) i fluorytu (jeżeli fosforany występują w bliskim kontakcie przestrzennym). Pierwiastki REE zmobilizowane z rozpuszczanych kryształów fluorbritholitu-(Ce) i fluorapatytu w obecności fluidów wzbogaconych w F i Ca weszły w strukturę nowych minerałów. Monacyt-(Ce) występuje tylko tam gdzie obecny jest fluorapatyt i fluorbritholit-(Ce). Tworzy przerosty symplektytowe z fluorytem. Charakteryzuje się niską zawartością ThO_2 (0.5–1.6 % wag) i jest zupełnie pozbawiony U. W monacycie substytucja huttonitowa dominuje nad składnikiem cheralitowym. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż fluorapatyt i fluorbritholit-(Ce) są akcesorycznymi składnikami mariupolitu powstałymi w procesie magmowym, natomiast monacyt jest niewątpliwie fazą wtórną.



Trzecia praca publikowana w *American Mineralogist* pierwotnie miała dotyczyć wyłącznie przeobrażeń geochemicznych pirochloru, a w rezultacie presji recenzentów objęła głównie problem roli i pochodzenia Si w strukturze tego minerału [p3]. Jest to jednak nierozdzielnie związane z przeobrażeniami tego minerału zachodzącymi w warunkach hydrotermalnych. Pirochlor w mariupolicie tworzy euhedralne do subhedralnych kryształy znajdujące się w strefach między kryształami albitu. Tylko nieliczne osobniki wykazują słabą oscylacyjną, zonalną budowę, natomiast bardzo często widoczna jest budowa plamista z nieregularnymi ciemniejszymi i jaśniejszymi domenami oraz licznymi mikropęknięciami. Niektóre kryształy pirochloru mają charakterystyczną koronę (strefę reakcyjną) zbudowaną z chlorytu bogatego w Fe. Badany pirochlor posiada w swojej strukturze znaczną ilość SiO₂ (do 13.01 % wag.), która jest jedną z wyższych wartości notowanych w literaturze [np. 11.51 % wag. SiO₂ (Bonazzi i in., 2006), 15.00 % wag. SiO₂ (Williams i in., 1997), 16.8 % wag. SiO₂ (Chakhmouradian i Mitchell 2002), 18.13 % wag. SiO₂ (Pieczka 2010)]. W artykule [p3] przedstawiono po raz pierwszy wyniki badań SEM, EMPA, XRD, TEM i MAS-NMR wykonane na naturalnym pirochlorze, które są przełomowe i kluczowe dla zrozumienia natury obecnego w tej fazie SiO₂ i sposobu obliczeń wzoru chemicznego dla takiej odmiany tego minerału. Na obrazach TEM nie stwierdzono żadnej innej fazy poza pirochlorem. Zostało zatem wykluczone pochodzenie Si od obcej fazy (np. chlorytu). Na obrazach dyfrakcyjnych zarejestrowanych dla obszarów bogatych w Si stwierdzono rozmyte piki dyfrakcyjne z efektem halo typowym dla materiału metamiktycznego. Na widmie MAS-NMR szerokie pasmo ok. -84 ppm odpowiada substancji amorficznej typu Q⁽²⁾, tj. [Si(OSi)₂(-)₂] o strukturze łańcuchowej. Brak sygnału ok. -200 ppm w widmie MAS-NMR jest dowodem, iż w pirochlorze tym nie ma krzemu w koordynacji oktaedrycznej, ⁶Si⁴⁺, podstawiającego się za Nb⁵⁺ i Ta⁵⁺ w pozycjach formujących szkielet struktury tej grupy tlenków Nb-Ta. Natomiast ⁴Si⁴⁺ zajmuje wolne przestrzenie będące efektem zdefektowania typu Schotky'ego w obrębie zmetamiktizowanych i chemicznie zmienionych domen. Jest bardzo prawdopodobne, że Si wszedł w strukturę pirochloru w etapie metasomatycznych przemian mariupolitu, gdy alkaliczne fluidy były wzbogacone w Si, Ca i umiarkowanie w F. Podczas tego procesu wakacje na pozycjach A pirochloru zostały częściowo wypełnione Ca, Mn, Sr i K uwalnianymi z otaczających skał. Późniejszy etap przeobrażenia pirochloru wywołany oddziaływaniem roztworów wodnych o umiarkowanie wysokiej kwasowości w temperaturze poniżej 150°C spowodował wypłukiwanie składników chemicznych z pozycji strukturalnych

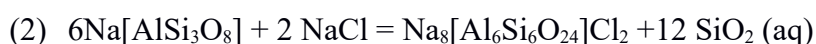
A i Y. W rezultacie fluornatopirochlor zubożony w kationy na pozycjach A, wzbogacony w REE, U i Th pod wpływem przeobrażeń pierwotnych i wtórnych został przeobrażony w keno- i hydropirochlor.



W kolejnej pracy publikowanej w *Spectrochimica Acta, part A* zostały przedstawione wyniki badań geochemicznych mik [p4]. Zastosowanie dwóch metod tj. SEM-EDS oraz RS zaowocowało określeniem liczego zespołu inkluzji stałych obecnych w mikach ciemnych. Są to zarówno minerały (składniki magmowe i pomagmowe mariupolitu), jak również słabo uporządkowana substancja węglista. Specyficzna budowa minerałów grupy mik daje możliwości licznych podstawień izomorficznych. Zawartości niektórych pierwiastków, zwłaszcza Fe, Mg, Al, Ti w mikach posłużyły jako wskaźniki środowiska geochemicznego, w którym minerały te się tworzyły. W obrębie mik trioktaedrycznych stwierdzono obecność dwóch generacji: (1) dużych blaszek annitu o chemicznym indeksie przeobrażeń (CIA) równym 54% charakterystycznym dla mik świeżych, niezmienionych oraz (2) drobnych blaszek annitu o CIA = 64% typowym dla miki niezmienionej lub słabo zmienionej (Nesbitt i Young 1982). Skład chemiczny mik odzwierciedla naturę magmy macierzystej, z której następowała krystalizacja tego składnika mineralnego. W tym wypadku [tj. 30.4-33.5 wt.% FeO (całkowite), 5.6-1.1. wt.% MgO oraz 11.1-15.4 wt.% Al₂O₃] była to niewątpliwie magma alkaliczna bogata w Fe, a zubożona w Mg. Pierwsza generacja miki krystalizowała ponadto z magmy wzbogaconej we fluor. Natomiast druga z nich jest pozbawiona tego składnika, prawdopodobnie dlatego, iż został on skonsumowany przez inną fazę akcesoryczną mariupolitu, np. fluoryt, który mógł krystalizować w tym samym czasie. W trakcie dyferencjacji magmy jej skład ewoluował także w kierunku peraluminowym, czego rezultatem jest druga generacja miki bogatej w Al i Fe, a znacznie zubożonej w Mg. Kompozycje mik naniesione na diagram trójkątny (FeO+MnO)-10TiO₂-MgO dowodzą, że pierwsza generacja miki jest pierwotna, natomiast skład drugiej znajduje się w polu miki wtórnej, która po raz kolejny uzyskała stan równowagi (ang. *re-equilibrated primary mica*). Druga generacja annitu tworzyła się najprawdopodobniej dużo później, jako produkt uboczny w trakcie przeobrażania nefelinu w warunkach subsolidusu [p5].



Kolejna praca, która ukazała się drukiem w *Spectrochimica Acta, part A*, dotyczy sposobu występowania sodalitu i jego genezy w mariupolicie [p5]. Minerale ten współwystępuje w skale macierzystej z albitem i nefelinem. Lokalnie obserwuje się także strefy reakcyjne pomiędzy sodalitem a nefelinem zbudowane z natrolitu. Sodalit jest gospodarzem dla wielu wrostków stałych, takich jak wrostki K-skalenia i natrolitu jako faz dominujących, oraz annitu, cyrkonu, egirynu i fluorbritholitu-(Ce), które są raczej akcesorycznymi inkluzjami. Bliskie przestrzenne występowanie sodalitu z albitem, nefelinem, natrolitem i K-skaleniem; obłe, zaokrąglone strefy kontaktowe sodalitu z nefelinem i albitem; budowa plamista sodalitu z niebieską barwą CL, obecność pasm ok. 680-690 nm w widmie CL, przypisywanego obecności Fe³⁺, które może pierwotnie pochodzić od zfenitizowanego albitu; wszystkie te cechy świadczą o wtórnej genezie tego minerału. Sodalit powstał najprawdopodobniej w wyniku przeobrażenia nefelinu i albitu zgodnie z reakcjami:



gdzie NaCl oznacza alkaliczny fluid bogaty w Na⁺ i Cl⁻.

W pierwszym przypadku tworzenie sodalitu po nefelinie jest związane z uwalnianiem się K⁺ (pewna jego ilość występuje w nefelinie, a zupełnie brak tego składnika w sodalicie), który najprawdopodobniej wszedł w skład nowo powstałego K-skalenia i annitu. O takim przebiegu procesu przeobrażeń świadczy obecność w mariupolitach drugiej generacji skalenia potasowego oraz annitu. W drugim możliwym procesie tworzenia się sodalitu po albicie uwalniana była pewna ilość SiO₂, która mogła być skonsumowana przez tworzenie się wtórnego natrolitu. Część krzemionki mogła być również włączona do fluidów metasomatyzujących mariupolit. Natomiast sam natrolit mógł też wykrystalizować bezpośrednio z fluidów hydrotermalnych wzbogaconych w Na i Al, ale nienasyconych w SiO₂, prawdopodobnie w tym samym czasie, w którym tworzył się w mariupolicie sodalit.



Artykuł [p6] publikowany w *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie* nie jest bezpośrednio związany z samymi mariupolitami, dotyczy przede wszystkim fenitów Masywu Oktiabrskiego, ale jest nierozdzielnie związany z zagadnieniem metasomatycznych przeobrażeń niektórych minerałów mariupolitów. W wyniku intensywnej działalności roztworów fenitizujących bogatych w alkalia i Fe w obrębie Masywu Oktiabrskiego został

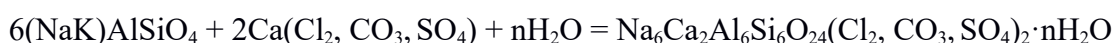
zmieniony główny składnik mariupolitów - albit. Na obrazach CL plagioklasy świecą na czerwono-różowo i czerwono-fioletowo, co jest typowe dla skałi zmienionych przez roztwory bogate w Fe^{3+} (Finch i Klein 1999). Widma CL albitu pochodzącego z fenitu i mariupolitu są identyczne (linia ok. 720 nm pochodząca od Fe^{3+} odpowiedzialna za czerwono-różowe świecenie). Albit z obu skał wykazuje podobne właściwości katodoluminescencyjne. W wyniku działalności roztworów wysokotemperaturowych zmienił się także skład fluorapatytu w mariupolicie. W CL minerał ten świeci na jasnobrązowo. Jego barwa jest aktywowana obecnością REE w strukturze: Ce^{3+} (371 nm), Dy^{3+} 478 nm, Yb^{3+} 530 nm, Sm^{3+} 564, 600, 647, 700 nm (Gorobets i Rogojine 2002). W obu widmach CL apatyty występującego zarówno w mariupolicie jak i fenicie nie ma linii 560-570 nm pochodzącej od Mn^{2+} , która jest charakterystyczna dla apatytych pochodzących ze skał magmowych (Gorobets i Rogojine 2002; Gaft i in. 2005). Jest to dowód na to, iż pierwotny fluorapatyt, tworzący się w procesie magmowym, został silnie zmieniony pod wpływem działalności metasomatycznej. Fluide odpowiedzialne za fenityzację niektórych skał granitoidowych występujących w części brzeżnej Masywu Oktiabrskiego (m.in. w Kamieniołomie Khlidarivka) oraz samych mariupolitów, z pewnością miały swe źródło w obrębie intruzji magmy alkalicznej.



Kolejny minerał (składnik akcesoryczny) mariupolitu, kankrynit tworzy nieregularne agregaty i cienkie żyłki, lokalnie współwystępuje z sodalitem oraz nefelinem i skaleniami. Czasami wypełnia pęknięcia w obrębie dużych kryształów nefelinu czy K-skalenia. Pełna charakterystyka tego minerału została przedstawiona w pracy [p7], która ukazała się drukiem w *Spectrochimica Acta, part A*. Pod lumniskopem wykazuje ciemną czerwono-brązową barwę z budową plamistą. W widmie CL, prezentowanym w literaturze po raz pierwszy, obserwuje się szerokie pasmo 410 nm, pochodzące od centrum O^* (para wolny elektron i dziura). Na podstawie badań RS oraz FTIR stwierdzono, iż zawiera w swoim składzie CO_3 oraz H_2O i jest pozbawiony SO_4 . Obecność czterech pasm pochodzących od drgań rozciągających C-O w rejonie $1429\text{--}1508\text{ cm}^{-1}$ jest typowa dla kankrynitów zubożonych w Ca (ang. *Ca deficient cancrinite*) (vide Chukanov i in. 2011). Analiza chemiczna kankrynitów została wykonana metodą EMPA, natomiast zawartości składników lotnych (H_2O oraz CO_2) zostały oznaczone dzięki analizie termogravimetrycznej. Efekty endotermiczne związane z utratą wody „zeolitowej” (sygnał ze spektrometru masowego od liczby masowej 18) oraz oddawaniem CO_2 (sygnał ze spektrometru masowego od liczby masowej 44) ze struktury

minerału zachodziły w podobnym czasie i nakładały się. Pierwszy efekt zachodził w temperaturze 450–820°C, a drugi przy 700-900°C. W celu oznaczenia zawartości każdego składnika oddzielnie próbkę kankrynytu wygrzewano przez 12 dni w temperaturze 600°C. Powtórzona analiza termogravimetryczna potwierdziła brak w niej wody. Na krzywej TG-QMS zarejestrowano jedynie efekt związany z wydzielaniem CO₂, dzięki czemu można było określić koncentrację tego składnika w mineralu. Zawartość CO₃²⁻ w kankrynicie w zakresie 0.45–0.92 pfu naniesiona na diagram stabilności kankrynytu $T-X_{CO_2}$ (Sirbescu i Jenkins 1999) pozwoliła na oszacowanie zakresu temperatury tworzenia się tego minerału pod wpływem fluidów bogatych w H₂O i CO₂ od 930°C aż do niższych temperaturowych warunków hydrotermalnych.

Charakterystyka teksturalna kankrynytu, tj. (1) występowanie w obrębie szczelin, na obrzeżu spękanych kryształów nefelinu, (2) nieregularna budowa plamista bez widocznych stref wzrostu obserwowana w CL, (3) bezpośredni kontakt kankrynytu z nefelinem oraz (4) widoczna parageneza kankrynytu z sodalitem, natrolitem, K-skaleniem w skale macierzystej sugeruje, iż jego pochodzenie może być dwojakiego charakteru. Pierwsza koncepcja zakłada, że wykrystalizował bezpośrednio z fluidów, natomiast druga dopuszcza powstanie tego minerału jako produktu wtórnego w wyniku przeobrażeń nefelinu pod wpływem fluidów w warunkach subsolidusu. Prawdopodobny mechanizm tworzenia się kankrynytu w podobnych skałach alkalicznych przedstawił Fall (2005):



W mariupolicie nie obserwuje się kryształów kalcytu z koroną zbudowaną z kankrynytu, nie widać także żadnych stref reakcyjnych pomiędzy nefelinem i kalcytem, co jednak nie wyklucza drugiej koncepcji jego powstania (kosztem nefelinu). Brak kalcytu w najbliższym sąsiedztwie kankrynytu, poza drobnymi inkluzjami w tym mineralu, dowodzi jedynie tego, że CaCO₃ mogło zostać całkowicie skonsumowane w w/w reakcji lub z roztworów wykrystalizował kalcyt, obecny w innym miejscu w skale macierzystej (głównie pomiędzy tabliczkami albitu).



W ostatniej pracy [p8] publikowanej w *Ore Geology Review* przedstawiono koncepcję ewolucji magmy alkalicznej oraz sukcesję krystalizacji składników mariupolitów.

Mariupolit jest skałą o wskaźniku agpaitowym $(Na + K) / Al$ równym 0.95-1.14 oraz $Na + K > 1/6 Si$, co wskazuje na jej bardziej miaskitowy niż agpaitowy charakter (vide Sørensen 1997). Obecność wyróżnionych typów tekstur w mariupolitach, szczególnie takich jak kierunkowa, równoległa oraz zbitej, jak również forma występowania tych skał w masywie (ciała intruzywne zalegające pomiędzy utworami ultrazasadowymi i zasadowymi lub mniejsze żyły znajdujące się pomiędzy foiaitami) może świadczyć o intruzywnym, hipabisalnym pochodzeniu mariupolitu. Skały te są najprawdopodobniej produktami krystalizacji porcji magmy oderwanej od wglębnej intruzji i zestalonej na niewielkiej głębokości przy umiarkowanych warunkach ciśnienia i temperatury. Tworzenie się mariupolitu w obrębie alkalicznego masywu Oktiabrskiego odbywało się w nadzwyczaj skomplikowanych warunkach fizyko-chemicznych i przy intensywnym oddziaływaniu zjawisk tektonicznych (Volkova 2000).

Składniki mariupolitu krystalizowały ze stopu niedosyconego w krzemionkę (56-60 wt.% SiO_2 , 17-19% nefelinu wg norm CIPW), wzbogaconego w Na (8.5-12 wt.% Na_2O) a zubożonego w Ca (3.96-0.37 wt.% CaO). W obrębie obecnego składu mineralnego mariupolitów można wyróżnić przynajmniej dwie grupy składników: (1) składniki magmowe (wczesno- i późno-magmowe) oraz (2) pomagmowe (utworzone w warunkach subsolidusu i warunkach hydrotermalnych). Fazy magmowe są reprezentowane przez cyrkon, egiryn i annit, odpowiadające początkowemu stadium krystalizacji magmy. W niższych warunkach temperatury i ciśnienia krystalizowały nefelin, albit oraz K-skalenie, pirochlor, fluoroapatyt i fluorbritholit- (Ce). Podczas tej krystalizacji magma była zapewne przesycona w składniki takie jak: Zr, Nb, Fe, Na, K.

Spośród magmowych składników mariupolitu egiryn jest niemal jedynym, który jest zachowany w stanie świeżym. Trwałość tego minerału jest zapewne spowodowana dobrze uporządkowaną budową wewnętrzną, brakiem wakansów, podstawień izomorficznych, podobnie zresztą jak w przypadku albitu. Obecność egirynu (wzbogaconego w Fe^{3+} i zubożonego w Fe^{2+}), jako jedyne piroksenu tworzącego się w środowisku alkalicznym, może sugerować stosunkowo wysoką fO_2 podczas krystalizacji magmy (Worley i Cooper 1995). Występowanie w badanych skałach stosunkowo dobrze uporządkowanych skaleni (niskotemperaturowy albit i niskotemperaturowy mikroklin) wskazuje także na powolne tempo i całkowite schłodzenie skał (z powolnym spadkiem temperatury i ciśnienia).

W ostatnim etapie tworzenia się mariupolitu w procesach pomagmowych, niektóre minerały takie jak kalcyt wykryły bezpośrednio z fluidów, podczas gdy inne, takie jak sodalit, monacyt, fluoryt i hematyt są produktami metasomatycznych przemian minerałów pierwotnych. Pochodzenie natrolitu jak i kankrynit może być zarówno bezpośrednio z fluidów hydrotermalnych lub jako produktów przeobrażenia nefelinu.

Skład chemiczny nefelinu naniesiony na diagram nefelin–kalsilit–krzemionka zastosowany jako geotermometr (Platt 1996, Fall 2005) wskazuje, iż jego skład stabilizował się w zakresie od 900°C do ok. 600°C. Podobny zakres temperaturowy uzyskano dla tworzenia się kankrynit w oparciu o diagram stabilności tego minerału w układzie temperatura – ułamek molowy CO₂ ($T-X_{CO_2}$) opracowanym przez Sirbescu i Jenkinsa (1999). Dowodzi to, iż pierwotny stop mariupolitu, prawdopodobnie już po częściowym lub całkowitym skonsolidowaniu w stosunkowo wysokiej temperaturze, został bardzo szybko nasycony fluidami alkaliczno-węglanowymi. W związku z tym dochodziło do intensywnej metasomatozy. Fluide zostały uruchomione i dostarczone do mariupolitów dzięki oddziaływaniom bardzo żywej i aktywnej tektonice w głębi skorupy ziemskiej tego rejonu, która zarazem generowała i podtrzymywała stosunkowo wysoką temperaturę zachodzących procesów w omawianych skałach. Przeobrażenia istniejących już składników mariupolitów i tworzących się dodatkowych faz mineralnych w warunkach subsolidusu przebiegały co najmniej dwuetapowo: (1) etap wczesny, kiedy fluide były bardziej wzbogacone w Ca²⁺, Na⁺, CO₃²⁻, Si⁴⁺, Cl⁻ i umiarkowanie w F⁻ i REE oraz (2) etap późniejszy, przy zdecydowanie większej aktywności jonów Na⁺ i Cl⁻. W rezultacie tych przemian utworzył się kankrynit, kalcyt, monacyt-(Ce), fluoryt i REE węglany [parisyt-(Ce), bastnäsynt-(Ce)]. Pierwotny fluorapatyt i fluorbritholit-(Ce) zostały zastąpione przez te same fazy o nowym składzie chemicznym oraz monacyt i fluoryt. Fluoropirochlor został przeobrażony w fazę znacznie wzbogaconą w Ca, REE oraz Si. Analogicznie pierwotny cyrkon (rdzeń z żółtą CL) wzbogacony w Th i REE został zastąpiony cyrkonem niemal pozbawionym tych składników. W kolejnym etapie działalności metasomatyzyującej fluide zubożone w CO₃²⁻, ale wzbogacone w Na⁺ i Cl⁻, przyczyniły się do sodalityzacji części nefelinu i albitu. W tym etapie tworzy się także natrolit, druga generacja K-skalenia i annitu, jako ko-produkty tego procesu.

Ponadto w pracy tej zwrócono szczególną uwagę na zastosowanie niektórych odmian tych skał w różnych gałęziach przemysłu. Odmiany leukokratyczne wzbogacone w skalenie

sodowe oraz nefelin a zubożone w minerały zawierające w swoim składzie Fe typu egirynu mogą stanowić cenne krzemianowe surowce możliwe do wykorzystania w przemyśle szklarskim i ceramicznym. Mariupolity, szczególnie ich odmiany pegmatytowe zawierające znaczne ilości sodalitu oraz kankrynitę można zaliczyć do efektywnych skał ozdobnych wykorzystywanych do produkcji galanterii kamiennej i elementów stosowanych w formie wykładziny w elewacjach zewnętrznych i wewnętrznych różnych budowli. Niektóre odmiany mariupolitów zawierają minerały użyteczne takie jak to pirochlor, cyrkon, fluorapatyt, fluorbritholit-(Ce), monacyt-(Ce) oraz parisyt-(Ce), bastnäsyty-(Ce), które zawierają znaczne koncentracje Nb, Zr oraz są nieco wzbogacone w REE z wyraźną przewagą lekkich lantanowców nad ciężkimi. Pierwiastki te zostały zaklasyfikowane przez Unię Europejską do surowców o strategicznym znaczeniu dla rozwoju współczesnych zaawansowanych technologii, takich jak elektronika, medycyna, ceramika i energetyka jądrowa (Sørensen 1992; Linnen et al, 2012). Są one niezbędne niemal we wszystkich dziedzinach życia codziennego (Chakhmouradian i in. 2012). Eksploatacja tych metali jest ograniczona do kilku prowincji górniczych w Chinach (REE), Brazylii (Nb), Rwanzii (Ta), Australii (Nb, Zr), stąd poszukiwanie nowych źródeł tych pierwiastków jest kluczowe aby zapewnić bezpieczeństwo dla rozwoju zaawansowanych technologii (np. Encinas-Ferrer i in. 2014). Mariupolit z mineralizacją Nb-Zr-REE należący do skał najbardziej produktywnych Masywu Oktiabrskiego ma duży potencjał, aby stać się produktem o znaczeniu gospodarczym. W XX wieku, tuż po II wojnie światowej, cyrkon odzyskiwano ze skał alkalicznych Masywu Oktiabrskiego do produkcji koncentratu cyrkonowego wykorzystywanego przez fabrykę metalurgiczno-chemiczną w Mariupolu. Jednakże, w chwili obecnej region ten jest trudno dostępny ze względu na sytuację polityczną. Oszacowanie zasobów mariupolitów wydaje się być jednak kluczowe dla polityki gospodarczej Ukrainy, jako kandydata do Unii Europejskiej.

Podsumowanie

Opublikowane prace na temat mariupolitów, ich składu mineralnego, przeobrażeń metasomatycznych, związku pomiędzy cechami strukturalno-teksturalnymi a ich genezą czy wreszcie sukcesja krystalizacji wszystkich składników na tle ewolucji magmy alkalicznej, są nowatorskie i wypełniające lukę w literaturze dotyczącej tych skał. Podobne badania nad ewolucją syenitu nefelinowego pochodzącego z innego alkalicznego Masywu Ditrău w Rumuni prowadził Fall i in. (2007). Natomiast, jeśli chodzi o mariupolity, jedyne

dotychczas szersze opracowanie na temat tych skał zostało wykonane niemal 100 lat temu przez Morozewicza (1929) bez specjalistycznej aparatury, która jest dzisiaj dostępna mineralogom i petrologom na całym świecie, co jednak nie umniejsza ogromnego osiągnięcia profesora w odkryciu i ówczesnym opisie tych skał. Inne prace publikowane przez ukraińskich i rosyjskich kolegów dotyczą głównie geologii masywu Oktiabrskiego, charakterystyki geochemicznej skał alkalicznych i są publikowane niemal wyłącznie w językach ukraińskim i rosyjskim, stąd niedostępne szerszemu gronu czytelników (np. Tichonienkova i in. 1967; Shumara 1968; Sviridov 1973; Donskoy 1982; Tsarovskiy i Zagnitko 1987; Krivdik i Tkachuk 1998; Volkova 2000, 2001; Yanchenko i in. 2010).

W szczególności, za najważniejszych osiągnięcia przedstawionego dorobku habilitacyjnego uważam:

1. Określenie warunków, w jakich powstawały mariupolity na podstawie charakterystyki strukturalno-teksturalnej oraz sposobu występowania tych skał w terenie. Wydzielone rodzaje tekstur w mariupolitach, a zwłaszcza tekstury równoległej, kierunkowej oraz zbitej, a także typy struktur, m.in. porfirowatej, wskazują na związek mariupolitów z utworami hipabisalnymi, które wg. Ryki i Maliszewskiej (1991) są produktami krystalizacji magmy oderwanej od intruzji i zestalonej w głębi Ziemi. Musiały zatem tworzyć się przy umiarkowanym ciśnieniu i spadku temperatury na niewielkich głębokościach od powierzchni Ziemi. Potwierdzają to także obserwacje terenowe, bowiem mariupolity wypełniają szczeliny i miejsca zluźnień tektonicznych pomiędzy wcześniej wykrytymi skałami intruzywnymi (ultrazasadowe, zasadowe i foiaity).

2. Przedstawienie kolejności krystalizacji poszczególnych faz krystalicznych występujących w mariupolitach oraz odtworzenie ewolucji magmy alkalicznej. Zadanie to było wyjątkowo trudne ze względu na znaczne zróżnicowanie mineralogiczno-petrologiczne tych skał, zwłaszcza pod względem występowania w nich faz akcesorycznych krystalizujących w rozciągniętych przedziałach czasowych i zmiennych warunkach PT oraz oddziaływaniach różnych procesów metasomatycznych.

3. Wyróżnienie wśród składników mariupolitów przynajmniej trzech generacji mineralnych: wczesnomagmowe, późnomagmowe oraz pomagmowe. Ponadto wykazałam, iż pierwotny stop mariopolitu, prawdopodobnie już po częściowym lub całkowitym skonsolidowaniu w stosunkowo wysokiej temperaturze max. 930°C, został bardzo szybko

nasycony fluidami alkaliczno-węglanowymi, które spowodowały metasomatyczne przeobrażenia wcześniej wykrystalizowanych składników mineralnych oraz przyczyniły się do tworzenia wielu nowych, rzadkich faz. Fluidy uruchomione zostały i dostarczone do mariupolitów dzięki funkcjonowaniu w głębi skorupy ziemskiej tego rejonu bardzo żywej i aktywnej tektoniki, która zarazem wywołała i podtrzymywała stosunkowo wysoką temperaturę zachodzących procesów w omawianych skałach.

4. Odtworzenie epizodów metasomatycznych przemian mariupolitów w warunkach subsolidusu, które przebiegały co najmniej dwuetapowo, tj. etap wczesny, kiedy fluidy były bardziej wzbogacone w Ca, Na, CO_3^{2-} , Si^{4+} , Cl i F i REE, oraz późniejszy przy zdecydowanej aktywności alkaliów i Cl.

5. Określenie roli krzemu w strukturze pirochloru na podstawie badań SEM, EMPA, XRD, TEM i MAS-NMR. Tego typu badania strukturalne na próbce naturalnego zmetamiktizowanego pirochloru zostały wykonane po raz pierwszy w świecie. W oparciu o uzyskane dane wykluczyłam obecność Si^{4+} na pozycjach B tego minerału, co jest obszernie wyjaśniane w odpowiedniej publikacji jako fakt niezwykle istotny dla tej supergrupy mineralnej. Nie wydaje się zatem celowe wydzielanie grupy minerałów z krzemem dominującym na pozycjach B w obrębie supergrupy pirochlorów jak sugerował to Atenzio i in. (2010). Wiedząc, że w krzemionkowym pirochlorze nie ma Si^{4+} , który mógłby zajmować pozycje ^{61}B w tym mineralu, wzór powinien być liczony w oparciu o normalizację analiz do 2B apfu, bez krzemu, czyli podobnie jak proponował Ercit et al. (1993) dla pirochlorów niekrzemionkowych.

6. Zwrócenie uwagi na potencjał mariupolitów bogatych w mineralizację Nb–Zr–REE, które w przyszłości mają szansę stać się surowcem dla pozyskiwania pierwiastków strategicznych dla Ukrainy, co wymaga dalszych badań, m.in. w zakresie szacowania ich zasobów w masywie Oktiabrskim.

W przyszłości zamierzam nadal kontynuować badania mariupolitów, głównie w zakresie analiz krzemionkowego pirochloru metodą obrazowania wysokorozdzielczej skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej z pierścieniowym detektorem w ciemnym polu (RSTEM-HAADF) wykorzystując Z-kontrast, oraz wysokorozdzielczego chemicznego mapowania w trybie EFTEM. Ponadto zamierzam prowadzić szczegółowe badania w zakresie obecności REE w wybranych minerałach mariupolitów, m.in. za pomocą

lasera ekscymerowego (LA ICPMS). Do realizacji tych planów konieczne jest zdobycie potrzebnych środków finansowych, o uzyskanie których zamierzam aplikować do Narodowego Centrum Nauki.

Literatura

- Atencio, D., Andrade, M.B., Christy, A.G., Gierè, and Kartashov, P.M. (2010) The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. *The Canadian Mineralogist*, 48, 673-698.
- Bonazzi, P., Bindi, L., Zoppi, M., Capitani, G.C., Olmi F. 2006. Single-crystal diffraction and transmission electron microscopy studies of “silicified” pyrochlore from Narssârssuk, Julianehaab district, Greenland. *American Mineralogist*, 91, 794-801.
- Chakhmouradian, A.R., Mitchell, R.H. 2002. New data on pyrochlore- and perovskite- group minerals from the Lovozero alkaline complex, Russia. *European Journal of Mineralogy*, 14, 821-836.
- Chakhmouradian, A.R., Wall, F., 2012. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). *Elements*, 8(5), 333-340.
- Chukanov, N.V., Pekov, I.V., Olysyh, L.V., Zubkova, N.V., Vigasina, M.F., 2011. Crystal chemistry of cancrinite-group minerals with an AB-type framework: a review and new data. II. IR spectroscopy and its crystal chemical implications. *The Canadian Mineralogist* 49, 1151-1164.
- Donskoy, A.N. 1982. The nepheline complex of alkaline Oktyabr'skii massif, pp. 1-150. The Ukrainian Academy of Science, Kiev (in Ukrainian).
- Encinas-Ferrer, C., Valderrey-Villar, F.J., Hernandez-Rodriguez, C., Uson-Sardaña, A., 2014. The World Production and Trade of Rare Earth Elements: The Position of the Pacific Area. *Chin. Bus. Rev.*, 13(4), 209-220.
- Ercit, T.S., Černý, P., Hawthorne, F.C. 1993. Cesstibtantite - a geologic introduction to the inverse pyrochlores. *Mineralogy and Petrology*, 48, 235-255.
- Fall, A., 2005. Fluid evolution in the nepheline syenites of the Ditrău Alkaline Massif. www.researchgate.net/publication/242286685_Fluid_evolution_in_the_nepheline_syenites_of_the_Ditru_Alkaline_Massif_Transylvania_Romania
- Fall, A., Bodnar R.J., Szabó C., Pál-Molnár E., 2007. Fluid evolution in the nepheline syenites of the Ditrău Alkaline Massif, Transylvania, Romania. *Lithos* 95, 331-345.
- Finch, A.A., Klein, J. 1999. The causes and petrological significance of cathodoluminescence emissions from alkali feldspars. - *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 135: 234-243.
- Fleet, M.E., Liu, X., Pan, Y. 2000. Rare-earth elements in chlorapatite [Ca₁₀(PO₄)₆Cl₂]: Uptake, site preference, and degradation of monoclinic structure. *American Mineralogist*, 85, 1437-1446.
- Gaft, M., Reisfeld, R., Panczer, G. 2005. *Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, pp. 1-356. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

- Gagnevin, D., Daly, J.S., Kronz, A. 2009. Zircon texture and chemical composition as a guide to magmatic process and mixing in a granitic environment and coeval volcanic system. *Contrib. Mineral. Petrol.* 159(4), 579-596.
- Gorobets, B.S., Rogojine, A.A. 2002. Luminescent spectra of minerals, pp. 1-300. Moscow.
- Krivdik, S.G. and Tkachuk, V.I. 1988. Geochemical and petrological characterization of the rocks from the alkaline Oktyabr'skii Massif (Ukraine). *Geochimija*, 4, 362-371 (in Russian).
- Linnen, R.L., Van Lichtenvelde, M., Černý, P., 2012. Granitic pegmatites as source of strategic metals. *Elements*, 8(4), 275-280.
- Morozewicz, J. 1902. Über Mariupolit, ein extremes Glied der Elaeolithsyenite. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 21, 238-246 (in German).
- Morozewicz, J. 1929. Mariupolite and its relatives. *Prace Polskiego Instytutu Geologicznego* 2(3), p. 130 (in Polish).
- Nesbitt H.W., Young G.M. 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major elements chemistry of lutites. *Nature* 299, 715-717.
- Pan, Yu., Fleet, M. 2002. Compositions of apatite-group minerals: substitution mechanisms and controlling factors. In: M.J. Kohn, J. Rakovan, J.M. Hughes (Eds), *Phosphates – Geochemical, Geological and Materials Importance. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48, 13-49.
- Pieczka, A. 2010. Primary Nb-Ta minerals in the Szklary pegmatite, Poland: New insight into controls of crystal chemistry and crystallization sequences. *American Mineralogist*, 95, 1478-1492.
- Platt, R.G., 1996. Nepheline syenite complexes – an overview. In: Mitchell, R.H. (ed), *Undersaturated Alkaline Rocks: Mineralogy, Petrogenesis, and Economic Potential. Mineral. Assoc. Can. Short Course*, 24, 63-99.
- Ponomarenko, A.N., Krivdik, S.G., Grinchenko, A.V. 2013. Alkaline rocks of the Ukrainian Shield: some mineralogical, petrological and geochemical features. *Mineralogia*, 44, 3-4: 115-124.
- Ryka W. i Maliszewska A. (1991) *Słownik Petrograficzny*. Wyd. Geol. Warszawa.
- Shumara, O. A., 1968. Changes in the physical properties of the minerals in mariupolites during weathering. *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, 97(2), 234-236 (in Ukrainian).
- Sirbescu, M., Jenkins, D.M., 1999. Experiments on the stability of cancrinite in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *American Mineralogist* 84, 1850-1860.
- Sørensen, H., 1992. Agpaitic nepheline syenites: a potential source of rare elements. *Appl. Geochem.*, 7, 417-427.
- Sørensen, H., 1997. The agpaitic rocks – an overview. *Mineral. Mag.*, 61, 485-498.
- Sviridov, V.V., 1973. Statistical investigations of chemistry within alkaline Oktyabr'skii Massif. *Iz. Vuz., Geologija i Razvedka* 5, 60-66 (in Ukrainian).
- Tichonienkova, R.J., Osokin, J.D., Gonzjejev, A.A. 1967. Rare-metals metasomatites of alkaline massives, pp. 1-196. M: *Nauka*, (in Ukrainian).

- Tsarovskiy I.D. and Zagnitko V.M., 1987. Nepheline formations in the Mariupol iron-ore deposit. *Dopovidi Akademiyi Nauk Ukrayins'koyi RSR, Seriya B: Geologichni, Khimichni ta Biologichni Nauki*, 4, 27-30 (In Ukrainian).
- Volkova, T.P. 2000. The genesis and ore mineralization of alkaline rocks from the Oktyabr'skii Massif. *Sbornik nauchnykh trudov*, 4, 9-10 (in Ukrainian).
- Volkova, T.P. 2001. The productivity criterion of REE and ore mineralization within rocks of the Oktyabr'skii Massif *Naukovi praci DonDTU*. 36, 63-69 (in Ukrainian).
- Williams, C.T., Wall, F., Woolley, A.R., Phillip S. 1997. Compositional variation in pyrochlore from the Bingo carbonatite, Zaïre. *Journal of African Earth Sciences*, 25(1), 137-145.
- Worley, B.A., Cooper, A.F., 1995. Mineralogy of the Dismal nepheline syenite, southern Victoria Land, Antarctica. *Lithos*, 35, 109-128.
- Yanchenko, V., Os'machko, L.S., Skobin, V.T., 2010. Mariupolits are synsheared phenomenon. *Alkaline Rocks: petrology, mineralogy and geochemistry. Proceedings of conference dedicated to the memory of J.A. Morozewicz, 19-21 September 2010, Kiev*, 75-76.

III. OSIĄGNIĘCIA BADAWCZE UZYSKANE PRZED DOKTORATEM

W okresie studiów doktorskich badałam minerały grupy mik pochodzące z różnych skał krystalicznych Polski, głównie z obszaru Dolnego Śląska pod opieką promotorską ŚP. prof. dr hab. Witolda Żabińskiego. Kierowałam grantem KBN nr 3PO4D4222 pt. *Geochemia mik utworów pegmatytowych rejonu Dolnego Śląska jako wskaźnik petrogenetyczny stopnia ewolucji medium pegmatytowego*. Budowa wewnętrzna tych krzemianów umożliwia przyjmowanie do ich struktury całego szeregu pierwiastków ubocznych i śladowych. Zespół tych pierwiastków zależy w dużej mierze od rodzaju procesów petrogenetycznych. Skład mik zależy m.in. od chemizmu medium magmowego, warunków temperaturowych i ciśnienia, sąsiedztwa faz wspólnie krystalizujących, lotności fluoru, tlenu i chloru. Minerały te są więc czułymi wskaźnikami środowiska w którym powstają. W trakcie pisania pracy doktorskiej wyniki badań mik pochodzących z pegmatytów Gór Sowich, masywu granitoidowego Strzegom-Sobótka i grejzenów z Martwego Kamienia, prezentowałam na konferencjach: Doktorantów i Młodych Pracowników Nauki (obecnie International Conference of Young Geologists) w Herlanach (Słowacja) w 2001 i 2004 (zał. 3, poz. 2, pkt. 1, 3) oraz PTMin. „Perspektywy rozwoju nauk mineralogicznych w Polsce” w Cieszynie w 2003 (zał. 3, poz. 2, pkt. 2). Szersze opracowanie n/t geochemii mik pochodzących z pegmatytów Gór Sowich oraz grejzenów z Martwego Kamienia ukazały się drukiem w *Mineralogii Polonice* w 2004

roku (zał. 3, poz.1, pkt.1, 2). Ponadto w roku 2004 brałam udział w VIII ogólnopolskiej sesji naukowej „Datowania minerałów i skał”, gdzie prezentowane były wyniki geochemicznego datowania biotytów pochodzących ze skał granitoidowych Kandalaksza nad Morzem Białym (Rosja) (zał.3, poz. 2, pkt. 4).

IV. POZOSTAŁE OSIĄGNIĘCIA BADAWCZE UZYSKANE PO DOKTORACIE

Poza zdefiniowanymi w przedstawionym powyżej osiągnięciu naukowym pracami dotyczącymi problematyki skał alkalicznych realizowanymi w okresie po roku 2010, przez długi czas prowadziłam badania o charakterze mineralogiczno–petrologicznym urozmaiconego materiału gemmologicznego jak agaty, topazy, turmaliny, a także jaspillity i rodingity oraz kamienie pochodzenia organicznego, perły, korale i kość słoniową.

W ostatnich latach duże zainteresowanie budziła obecność substancji organicznej w różnych minerałach i jej geneza, stąd też moje zainteresowanie agatami bitumicznymi z Nowego Kościoła (Dolny Śląsk, Polska), które charakteryzują się brązowo-czerwonym, żółto-czarnym i czerwonym zabarwieniem. Ciemne zabarwienie niektórych zon tych agatów jest w dużej mierze spowodowane obecnością substancji organicznej, która stanowi ok. 0.15 % wag. TOC (całkowity węgiel organiczny), oraz innych inkluzji mineralnych. Substancja organiczna składa się głównie z asfaltenów (56 % wag.) oraz węglowodorów aromatycznych (10 % wag.), żywic (16 % wag.) i węglowodorów nasyconych (18 % wag.). Wykonane analizy izotopowe węgla wykazały, iż badana substancja organiczna ma genezę morską lub mieszaną, morsko-humusową. Wynika z tego, iż agaty bitumiczne powstawały najprawdopodobniej później niż skały macierzyste (ryolity i ryodacyty), ponieważ utwory czerwonego spągowca tworzyły się w warunkach typowo lądowych. Wyniki badań agatów bitumicznych opublikowano w *Neues Jahrbuch für Mineralogie* (zał.3, poz. 1, pkt. 3).

Prawdziwą atrakcją na rynku kamieniarskim są agaty z Maroka, w tym z rejonu Sidi Rahal, Asni, Tizi-n-Tichka i Kerrouchen (Atlas Wysoki), które znajdują się w triasowych bazaltoidach. Wzrost popularności tych cennych kamieni w ostatnim czasie nie przełożył się dotychczas na rozwój piśmiennictwa naukowego w tym temacie. Publikowane dotychczas prace dotyczą głównie możliwości pozyskiwania tych cennych kamieni i ich wykorzystania do celów zdobniczych. Brak natomiast głębszych danych mineralogicznych, które oprócz

zawiętej budowy tych utworów, dokumentowałyby stopień krystaliczności poszczególnych generacji krzemionki, jak i ilość i charakter obecnych w nich inkluzji. Kolorostyka tych kamieni jest typowa dla każdego złoża. Agaty z Sidi Rahal charakteryzują się różową warstwą zewnętrzną zbudowaną z opalu CT. Zony wewnętrzne są zwykle czerwone lub czerwono-brązowe, co wynika z podwyższonych koncentracji związków utlenionego żelaza Fe^{3+} (hematyt i goethyt). Centrum buł agatowych, zwykle niebiesko-szare i biało-szare, zbudowane jest z włóknistego α kwarcu (niskotemperaturowa odmiana polimorficzna kwarcu) z nieznaną ilością moganitu. Obecność moganitu i oraz licznych inkluzji hematytu i goethytu dowodzi, że agaty tworzyły się pod wpływem roztworów bogatych w Si i Fe. Inne inkluzje stałe takie jak siarczki Cu, tlenki Ti, kalcyt i substancja organiczna zostały włączone na etapie działalności hydrotermalnej i w warunkach hipergenicznych. Szczegółowa charakterystyka zespołów inkluzji stałych w poszczególnych zonach agatowych oraz różnych odmian polimorficznych krzemionki została opisana w artykule opublikowanym w *Gems & Gemology* (zał. 3, poz. 1, pkt. 7).

Wstępne wyniki badań agatów z innej lokalizacji Gór Atlasu w Maroku, tj. Kerrouchen były także prezentowane na XX Congress of the Carpathian-Balkan Geological Association w Tiranie (Albania) w 2014 roku (zał.3, poz.2, pkt. 15). Pełna dokumentacja wyników badań agatów z Kerrouchen jest w recenzji w czasopiśmie *Gems & Gemology*.



Od wielu lat prowadzę również mineralogiczne badania topazów. Wstępne wyniki badań zespołów inkluzji, zarówno stałych jak i fluidalnych, w topazach pochodzących z miarolitycznych pegmatytów Wołodarska-Wołyńskiego (zachodnia Ukraina) prezentowałam na dwóch konferencjach w 2010 i 2012 roku: tj. XIX Congress of Carpathian-Balkan Geological Association (CBGA) w Salonikach w Grecji (zał. 3, poz.2, pkt. 11) i 3rd Gem & Jewellery Conference w Bangkoku w Tajlandii (zał. 3, poz.2, pkt. 13). Poszerzone wyniki badań topazów z Wołodarska-Wołyńskiego zostały opublikowane w *Spectrochimica Acta, part A* w 2013 (zał. 3, poz. 1, pkt. 6). Do identyfikacji różnych zespołów inkluzji zastosowano badania mikroskopowe (mikroskop polaryzacyjny i elektronowy) oraz mikrospektroskopię ramanowską. Do najczęściej spotykanych w tych minerałach wrostków należały: topaz, kwarc, K-skaleń, beryl, Li-miki, (lepidolit, zinnwaldyt), goethyt, piryt, rutil. Wszystkie te wtrącenia były produktem procesów pomagmowych (od etapu pegmatytowego po

hydrotermalny). Wśród inkluzji fluidalnych w badanych topazach zdecydowanie przeważają inkluzje wtórne nad pierwotnymi, dwufazowe o zmiennych proporcjach fazy ciekłej i gazowej. W topazie stwierdzono również różnych rozmiarów skupienia substancji organicznej (substancja węglista i ciekłe węglowodory). Oszacowana temperatura na podstawie widma Ramana, $\sim 323^{\circ}\text{C}$ dla substancji węglistej może być dowodem, iż nieuporządkowana materia organiczna została włączona w matrix minerału w trakcie lub po krystalizacji topazu w etapie hydrotermalnym. Obecna substancja węglista w topazie może też pochodzić z transformacji pierwotnych węglowodorów.

Topazy pochodzące z różnych skał (ryolity, pegmatyty, grejzeny i żyły hydrotermalne) i wystąpień w świecie były także przedmiotem prowadzonych przeze mnie badań. Wszystkie kryształy posiadały bogactwo inkluzji mineralnych typowych dla swojej lokalizacji (np. hematyt w topazie z żył hydrotermalnych w Brazylii, albit i rutil w topazie z pegmatytu ukraińskiego, kwarc i apatyt w topazie z rosyjskich grejzenów). Inkluzje fluidalne są reprezentowane głównie przez inkluzje wtórne i pseudowtórne. Poza badaniami inkluzji szczególną uwagę zwrócono na zróżnicowanie stosunku F/OH w tych minerałach. Topaz z Ouro Preto (Brazylia) pochodzący z silnie zwietrzałych żył kaolinitowo-kwarcowo-skaleniovych posiada największą zawartość grup hydroksylowych. Najmniejsza zawartość wody jako OH^- , a największą koncentrację fluoru posiadał topaz z ryolitów w Thomas Range (USA). Wzrost zawartości grup OH w topazach jest najprawdopodobniej związany ze spadkiem temperatury jego krystalizacji, stąd topazy bogatsze w grupy OH są typowe dla środowiska hydrotermalnego niskich temperatur. Wysoka natomiast zawartość fluoru w topazie z ryolitów Thomas Range wynika z faktu, iż minerał ten krystalizował w zdecydowanie wyższych warunkach temperaturowych, a sam ryolit był pod wpływem silnej aktywności auto-pneumo-hydrotermalnej wywołanej przez powulkaniczne ekshalacje i fluidy bogate w składniki lotne, w tym fluor. Wyniki badań opublikowano w *GEMMOLOGIE, Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft* (zał.3, poz.1, pkt.39).

W ostatnim czasie przedmiotem moich zainteresowań były szczegółowe badania inkluzji w topazie pochodzącym z pegmatytu Serrinha w Minas Gerais w Brazylii. Wstępne wyniki badań prezentowałam na International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy ICAVS 8 w Wiedniu w 2015 r. (zał. 3, poz. 2, pkt. 16), a pełna dokumentacja prowadzonych badań znajduje się w recenzji w czasopiśmie *Vibrational Spectroscopy*.

Bezbarwny topaz z tej skały zawiera inkluzje mineralne pochodzenia zarówno protogenicznego (kwarc, mikroklin, albit, annit), syngenetycznego (topaz) i epigenetycznego (rutyl, wolframit, uranofan). Inkluzje fluidalne w topazie brazylijskim są głównie ciekłe i ciekło-gazowe zawierają głównie CO₂ (1285 cm⁻¹ and 1388 cm⁻¹) i nieznaczne zawartości metanu. Są to inkluzje pierwotne lub pseudowtórne. Dwutlenek węgla zamknięty w FIA może być związany z asymilacją skał metamorficznych (gnejsy grafitowe, skały krzemianowo-wapienne) z otoczenia macierzystej magmy granitowo-pegmatytowej. Nieliczne szczeliny, pęknięcia, pojedyncze epigenetyczne inkluzje mineralne jak również brak inkluzji wtórnych w topazie może sugerować, że aktywność tektoniczna po utworzeniu się tego minerału była nieznaczna. Przy założeniu wartości średniego gradientu litostatycznego 0.023MPa/m obliczono, że topaz krystalizował w stadium pneumatolitycznym na głębokości ca. 8.5-10.0 km.

W trakcie swojej pracy naukowej brałam także udział w badaniu cennego okazu turmalinu arbużowego z kopalni Paprok (Nuristan, Afganistan), zaklasyfikowanego do grupy alkalicznych hydroksyfluoro-turmalinów Al-Li. Wyliczony wzór strukturalny tego minerału jest typowy dla elbaitu. W obrębie kryształu obserwuje się cztery strefy barwne odpowiadające różnemu składowi chemicznemu każdej zony (dominuje elbait, a w różnych proporcjach są schörl, rossmanit i liddicoatyt). Największe zróżnicowanie dotyczy koncentracji Fe i Li oraz stosunku Mn/(Mn+Fe). Obecność rozmaitych wrostków mineralnych, takich jak stannin, węglany, siarczki cynku czy wapnia, sugeruje hydrotermalną genezę badanego kryształu. Wyniki badań ukazały się drukiem w *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen* (zał.3, poz.1, pkt. 4).



Z prac o charakterze petrologicznym na uwagę zasługują artykuły dotyczące rodingitów z Nasławic (Dolny Śląsk), ukraińskich jaspilitów oraz lapis lazuli.

Na podstawie cech strukturalno-teksturalnych rodingitów, ich składu mineralnego, a przede wszystkim obecnych w nich charakterystycznych wrostków mineralnych stwierdzono, że w procesie leukokratyzacji i rodingityzacji skał ultrazasadowych tworzących alpinotypowe masywy wokół kry Sowich Gór, oddziaływały głównie produkty pogabrowe i na znacznie mniejszą skalę pneumohydrotermalne produkty pogranitowe związane z masywem granitoidowym Strzegom-Sobótka. Mimo, że szczegółowe wyniki

zaprezentowanych badań dotyczyły głównie rodingitu z Nasławic (masyw serpentynitowy Gogołów-Jordanów), to jednak z dużą dozą prawdopodobieństwa można przyjąć, że rodingity z pozostałych wystąpień Dolnego Śląska (masywy: Szklar, Grochowa-Braszowice) w swej charakterystyce wiele od nich nie odbiegają i mają taką samą genezę, a ich ewentualne niewielkie zróżnicowanie jest wynikiem lokalnych zdarzeń. Wyniki badań ukazały się drukiem w *Geological Quarterly* (zał. 3, poz. 1, pkt. 8).

Kolejna praca publikowana w *The Journal of Gemmology* (zał. 3, poz. 1, pkt. 34) dotyczyła jaspillitów z Krzywego Rogu (Ukraina) występujących w obrębie proterozoicznych skał wulkanicznych i osadowych (2.5-1.8 Ga), które zostały zmetamorfizowane w warunkach facji amfibolitowej i łupków zielonych. Skały te są strategicznym surowcem dla lokalnego przemysłu metalurgicznego. Ponadto niektóre ich odmiany ujawniają efekty optyczne, takie jak „kocie oko” czy „sokole oko”, jak też wyróżniają się specyficznymi teksturami, jak równoległą, falistą czy zbrekcionowaną. Nierzadko spotyka się także jaspillity krajobrazowe. W odpowiednim kierunku przecięte i wypolerowane mogą być cennym surowcem wykorzystywanym w jubilerstwie i do produkcji galanterii kamiennej. W składzie mineralnym tych utworów, poza kwarcem, stwierdzono także obecność związków żelaza (hematyt, magnetyt, goethyt), węglanów (ankeryt, syderyt), amfiboli (cumingtonit, gruneryt) oraz skaleni i apatyty jako faz podrzędnych. Jaspillity z Krzywego Roku mają wszystkie cechy niezbędne by móc pretendować do bycia kamieniem narodowym Ukrainy.

Wyniki badań tych ozdobnych kamieni prezentowałam także na VIII Ogólnopolskiej Sesji Naukowej Gemmologia Polska na progu XXI wieku w 2007 roku (zał. 3, poz. 2, pkt. 9).

Uczestniczyłam także w badaniu cennego okazu kolekcjonerskiego lapis lazuli występującego w paragenezie z flogopitem z Sar-e-Sang (Afganistan). Szczególną uwagę zwrócono na liczne akcesoryczne fazy mineralne obecne w lapis lazuli tj.: baryt, tlenki LREE, tlenki Fe (magnetyt), związki Fe-Cr, siarczki Pb i Zn, a także związki U, Th i Ag, świadczące o hydrotermalno-metasomatycznej genezie tej skały. Badana paragoniza jest przykładem oddziaływania procesów metasomatycznych, w wyniku których pierwotny flogopit był sukcesywnie zastępowany przez masę lazurytowo-węglanową (lapis lazuli). Proces zastępowania zachodził od brzegu w kierunku centrum blaszki miki. Wyniki badań zostały opublikowane w *GEMMOLOGIE, Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft* (zał. 3, poz. 1, pkt. 30).

Brałam także udział w badaniach żyłowej mineralizacji skał klastycznych w rejonie Pienin, pod kątem rozpoznania potencjalnych obszarów geotermalnych, czego rezultatem jest publikacja w *Annales Societatis Geologorum Poloniae* (zał. 3, poz. 1, pkt. 5). Największa intensywność i grubość żył (głównie zbudowanych z węglanów) tnących skały z otoczenia neogeńskich andezytów z Pienińskiego Pasa Skałkowego znajduje się w okolicy strumyka Piekiełko (3 km na zachód od Krościenka) oraz na obszarze pomiędzy wąwozem Homole, a Szczawnicą, które wydają się być potencjalnym rejonem występowania wód hydrotermalnych.

Ponadto, brałam także udział w badaniach zmineralizowanych fragmentów drzew z obszaru między Tarnowem a Dębicą. Skamieniałości te występują w miocenijskich skałach klastycznych zapadliska przedkarpackiego. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż fragmenty drzew zostały przetransportowane przez wody płynące z obszarów położonych w strefie wyżynnej lub górskiej, a następnie sfosylizowane. Substancją mineralizującą był chalcedon o niskim i średnim stopniu krystaliczności (wskaźnik rentgenograficzny MN od 1.5 do 4.9), któremu towarzyszyły węglany i związki żelaza. Substancja organiczna jest reprezentowana przez torf. Wstępne wyniki badań charakteru i stopnia mineralizacji tkanki organicznej wraz z ich taksonomiczną klasyfikacją ukazały się w formie krótkiego komunikatu w *Kwartalniku Geologia*, a kompleksowe dane zostały przedstawione w *Pracach Muzeum Ziemi PAN* (zał. 3, poz.1, pkt. 23, 28).

W ostatnim czasie brałam także udział w badaniu hornfelsów pochodzących z wyrobiska dawnej kopalni „Wolność” w Kowarach na Dolnym Śląsku. Są to skały termicznie przeobrażone w warunkach facji hornblendowo-hornfelsowej, a tylko lokalnie facji hornfelsów piroksenowych. Składają się przede wszystkim z kwarcu, a także minerałów grupy mik (biotyt, muskowit) i amfiboli (hornblenda zwyczajna), występujących w asocjacji z kwaśnym plagioklazem i andaluzytem, minerałami z grypy epidotu (klinozoisyt), ortoklazem oraz piroksenem. Niekiedy z andaluzytem występuje sillimanit, co wskazuje na wyższej temperaturowe przeobrażenia kontaktowe. Wśród składników analizowanych skał wydzielono trzy generacje minerałów: allogeniczną, metamorficzną i hydrotermalną. Manuskrypt znajduje się w druku w *Gospodarce Surowcami Mineralnymi PAN* (zał.3, poz.1, pkt.11).

Ponadto prowadziłam także wstępne badania skał ultrazasadowych i zasadowych z bezpośredniego sąsiedztwa z mariupolitami (pole Mazurowskie) z Masywu Oktiabrskiego w południowo-wschodniej Ukrainie. Na podstawie składu mineralnego perydotyt został zaklasyfikowany jako wehrlit, piroksenit jako klinopiroksenit, natomiast skały zasadowe stanowią gabra oliwinowe. Skały zasadowe i ultrazasadowe odznaczają się znaczną zawartością, Fe, Mg, Ca, Ti oraz zubożeniem w P, alkalia (przewaga Na nad K) i REE. Spośród badanych skał gabro oliwinowe charakteryzuje się największym udziałem REE, w tym La, Ce, Nd, Y, Sm i Th oraz najwyższymi zawartościami alkaliów. W pracy tej potwierdzono komagmatyzm skał maficznych ze współwystępującymi w ich sąsiedztwie skałami alkalicznymi (syenity alkaliczne i nefelinowe). Jednak nie zidentyfikowano w nich chromitu, wobec czego można, przyjąć, że stanowią one płytszy (niższej temperaturowy) horyzont dyferencjatu ultramaficznego. Skały zasadowe i ultrazasadowe Masywu Oktiabrskiego w przeciwieństwie do współwystępujących z nimi mariupolitów są niemal zupełnie pozbawione pierwiastków krytycznych takich jak Nb, Ta, Zr które mogły by mieć znaczenie ekonomiczne. Manuskrypt znajduje się w druku w czasopiśmie *Gospodarka Surowcami Mineralnymi PAN* (zał. 3, poz.1, pkt. 10).

Interesującym doświadczeniem był dla mnie także udział w badaniach mineralogicznych i geochemicznych księżycowego regolitu pobranego w trakcie trzech misji tj. Apollo 11, 12 i 16. Na podstawie badań stwierdzono, iż regolit księżycowy składa się z fragmentów minerałów, okruchów skał krystalicznych, szkliwa i unikalnych księżycowych cząsteczek zw. aglutynami. Pomiary sorpcji i analiza termiczna wykazały, iż badany pył księżycowy ma niską porowatość i hydrofobowość, co w konsekwencji może oznaczać, że nie należy się spodziewać znacznej ilości wody związanej w badanym materiale. Wyniki prowadzonych badań zostały przedstawione na 8th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids w Edynburgu w 2008 roku (zał. 3, poz. 2, pkt. 10) i opublikowane drukiem w *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska Sectio AA Chemia* (zał.3, poz.1, pkt. 32).



Spośród kamieni jubilerskich pochodzenia organicznego badałam perły, kość słońsiową oraz korale. Badania mineralogiczno-gemmologiczne kości słońsiowej dotyczyły głównie ciosów słońsi afrykańskiego, mamuta syberyjskiego, hipopotama, morsa i kaszalota.

Wyniki badań zostały zaprezentowane na konferencji „Polska Mineralogia 2006. W 100-ną rocznicę urodzin Prof. A. Bolewskiego” w Krakowie (zał. 3, poz. 2, pkt. 5), a ukazały się drukiem w *GEMMOLOGIE, Zeitschrift der Deutschen Gemmologischen Gesellschaft e.V* (zał.3, poz.1, pkt. 26). Szczególną uwagę zwrócono na strukturę zębiny, zarówno części mineralnej (dahlitu tj. węglanohydroksyapatytu), jak i organicznej (kolagen). Kły trąbowców mają bardzo podobną budowę z liniami eliptycznymi Schregera przecinającymi się pod kątem 89° u mamuta i 115° u słonia. Zębiny hipopotama charakteryzuje obecność koncentrycznych linii tworzących różne figury geometryczne (trójkąty). Z kolei obecność dwóch typów zębiny (pierwotnej i wtórnej) jest charakterystyczna dla morsa. Występowanie koncentrycznych linii wzrostu w obrębie zębiny to cecha diagnostyczna dla kaszalota. Makro- i mikroskopowa charakterystyka ciosów jest pomocna przy identyfikacji obiektów wykonanych z kości słoniowej pochodzących z różnych wykopalisk.

Różnobarwne zagrożone wyginięciem odmiany koralowców (czerwony, różowy, biały, czarny i złoty) pochodzące z Morza Śródziemnego, Morza Chińskiego i Morza Południowego, dostępne na światowych rynkach jubilerskich były analizowane pod kątem ich charakterystyki mineralogicznej. Szkielety koralowców: biały, różowy i czerwony składają się głównie z kalcytu magnezowego o słabo uporządkowanej strukturze i braku katodoluminescencji, co może świadczyć, że należą do gatunków żyjących współcześnie. Koralowce czarny i złoty składają się natomiast głównie z substancji organicznej z grupy protein wzbogaconej w jod i brom i świecą na ciemnoniebiesko w CL. Na widmach FTIR koralowców organicznych zarejestrowano pasma pochodzące od drgań molekuł OH, H₂O, C-H i N-H. Powstanie tych ostatnich gatunków można wiązać z działalnością bakterii siarkowych, a zatem ze strefami wzmożonej działalności wulkanicznej. Zastosowane badania spektroskopii w podczerwieni okazały się pomocne w wykrywaniu obecności wosków i żywic w celu poprawy barwy i porowatości organicznego materiału gemmologicznego. W widmie IR koralowca czerwonego stwierdzono obecność wosków i żywic, natomiast koral złoty ujawnił budowę i skład identyczny jak koral czarny. Wyniki w/w badań zostały szczegółowo przedstawione w dwóch publikacjach: monografii „*Przemiany środowiska naturalnego a rozwój zrównoważony*” (zał. 3, poz.1, pkt. 41) i w czasopiśmie *Journal of Gemmology* (zał. 3, poz. 1, pkt. 35).

Chińskie perły hodowane z rzeki Jangcy były kolejnym obiektem badań. W oparciu o badania mikroskopowe w świetle spolaryzowanym, przy użyciu SEM-EDS, EMPA,

katodoluminescencji oraz mikrospektroskopii Ramana stwierdzono, że centrum hodowanych kamieni organicznych, podobnie jak u pereł naturalnych, składa się z organicznego implanta w różnym stopniu zachowanego oraz części mineralnej, będącej mieszaniną różnych modyfikacji polimorficznych węglanu wapnia tj. kalcytu, aragonitu i waterytu. Zewnętrzna część perły hodowanej, tj. macica perłowa, składa się natomiast wyłącznie z aragonitu z nieznaczną domieszką substancji organicznej. Chińskie perły słodkowodne doskonale imitują budowę pereł naturalnych. Jedyne różnice zauważono w trakcie badań ramanowskich. W zarejestrowanych widmach Ramana dla pereł hodowanych nie stwierdzono obecności pasm 1133 i 1526 cm^{-1} , które pojawiają się w widmach ramanowskich pereł naturalnych. Wstępne wyniki badań pereł hodowanych z rzeki Jangcy prezentowałam na Ogólnopolskiej konferencji „Badania petrologiczne i mineralogiczne w geologii” w Warszawie w 2007 (zał.3, poz.2, pkt. 8), a pełny zakres wyników badań ukazał się drukiem w *Australian Gemmologist* w roku następnym (zał.3, poz.1, pkt.33).



Interesującym epizodem w mojej karierze naukowej była współpraca z archeologiem z Uniwersytetu Jagiellońskiego i wspólne badania zabytków (intaglia i kamee) Muzeum Narodowego w Krakowie, tj. XIX wiecznej kolekcji Konstantego Schmidta-Ciążyńskiego, która zaowocowała dwoma publikacjami w druku i jednym abstraktem konferencyjnym (zał.3, poz. 1, pkt. 9, 40; zał. 3, poz. 2, pkt. 14). Współuczestniczyłam także w badaniach starożytnych pieczęci perskich (zabytki sztuki achemenidzkiej i sasanidzkiej) z Muzeum XX Czartoryskich w Krakowie oraz XIX wiecznej biżuterii sentymentalnej ze zbiorów Zamku Królewskiego na Wawelu. Prowadzone badania nad tym cennymi zabytkami zaowocowały dwoma publikacjami w Biuletynie Informacyjnym Konserwatorów Dzieł Sztuki (zał.3, poz.1, pkt.21, 24).

Podziękowania

Mając świadomość możliwości jakie niesie praca zespołowa chciałabym serdecznie podziękować Współautorom wszystkich moich publikacji, doceniając ich intelektualny wkład wniesiony w ich powstanie. Nie powstałaby artykuły stanowiące zaprezentowane moje osiągnięcie naukowe, gdyby nie nieoceniona pomoc prof. dr hab. Wiesława Heflika, dr hab. inż. Adama Pieczki, dr hab. Magdaleny Sikorskiej i wielu Innych Wielkich Ludzi, którym będę zawsze wdzięczna. Dziękuję dr hab. inż. Lucynie Natkaniec-Nowak za tłumaczenie

wszystkich prac rosyjskich i ukraińskich, Francowi Zalewskiemu za wspólną podróż nad morze Azowskie, mgr Adamowi Gawłowi za wiele długich dyskusji naukowych i inspirujący krytycyzm. Wszystkim za wszystko dziękuje. Bardzo dużo zawdzięczam także prof. dr hab. Witoldowi Żabińskiemu, który był moim pierwszym Nauczycielem mineralogii. Dziękuje Profesorze! Na końcu składam także ogromne podziękowania moim bliskim, Rodzicom, Mężowi i Synkom za modlitwę i wiarę we mnie.

Mr. Dumańska-Słowik