

Prof. dr hab. inż. Maciej Sitarz

Kraków 12.02.2020

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Katedra Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych
30-059 Kraków
Al. Mickiewicza 30

OCENA

rozprawy doktorskiej mgr Rafała Juroszka pt. „*Vein minerals from pyrometamorphic rocks of the Hatrurim Complex*”

opracowana na zlecenie Rady Instytutu Nauk o Ziemi Wydziału Nauk Przyrodniczych
Uniwersytetu Śląskiego

1. Charakterystyka pracy

Przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr Rafała Juroszka poświęcona jest w głównej mierze badaniom minerałów z grupy ettryngitu i barytu zawierających chrom oraz innych minerałów towarzyszących, będących produktami niskotemperaturowej żyłowej mineralizacji piromorficznych skał kompleksu Hatrurim. Skały kompleksu Hatrurim rozciągające się na terytorium Izraela, Autonomii Palestyńskiej i Jordanii reprezentowane są przede wszystkim przez niskociśnieniowe, wysokotemperaturowe skały metamorficzne oraz produkty ich niskotemperaturowych zmian hydrotermalnych. Wyjątkowość tego kompleksu związana jest w głównej mierze z warunkami powstawania wspomnianych skał klasyfikowanych jako produkty pirometamorfizmu przebiegającego w bardzo wysokich temperaturach i przy niskim ciśnieniu. Tak specyficzne warunki powstawania powodują, że jak dotychczas nie ma zgodności wśród naukowców co do genezy kompleksu Hatrurium. Jedynymi „żyjącymi świadkami” tych procesów są oczywiście minerały tworzące skały. W związku z czym jedynie na podstawie systematycznych badań minerałów tworzących opisywane skały pirometamorficzne oraz produktów ich mineralizacji możliwe jest uściślenie opisu



warunków i mechanizmów tworzenia kompleksu Hatrurim. Oczywiście, ze względu na unikatowość kompleksu Hatrurim, w literaturze naukowej można znaleźć wiele prac dotyczących minerałów tworzących skały powstałe w wyniku pirometamorfizmu. Niemniej jednak, jak zauważył Autor, występuje ewidentna luka w opisie produktów niskotemperaturowych przemian tych skał, którym towarzyszy hydrotermalna mineralizacja występująca w różnego rodzaju żyłach i pustkach.

W związku z czym za główny cel przyjęto opracowanie i szczegółowy opis niskotemperaturowej żyłowej mineralizacji występującej w skałach pirometamorficznych kompleksu Hatrurim.

Tak sformułowany cel pracy jest bardzo ambitny i jednocześnie trudny do zrealizowania gdyż wymaga gruntownej wiedzy zarówno z zakresu mineralogii jak i chemii i krystalografii. Oczywiście w pierwszej kolejności wystąpiła konieczność zorganizowania i przeprowadzenia prac terenowych na terytorium Izraela, Autonomii Palestyńskiej i Jordanii, w celu pozyskania odpowiednich reprezentatywnych próbek. Prace takie wymagają ogromnego doświadczenia i zapewne w tej materii Doktorant miał okazję nabrać takowego pracując w grupie stworzonej przez Irinę i Eugeniusza Gałuskinów. Niemniej istotna i pracochłonna była również „obróbka” pozyskanych skał oraz zaplanowanie i przeprowadzenie odpowiednich badań składu i struktury minerałów, które poza czysto poznawczymi walorami pozwoliły również wskazać możliwości praktycznego wykorzystania uzyskanej wiedzy w szeroko rozumianej technologii i ochronie środowiska.

Podsumowując tą część recenzji, uważam podjęcie takiego tematu za jak najbardziej uzasadnione i niezmiernie interesujące zarówno z naukowego jak i utylitarnego punktu widzenia.

Ocenianą rozprawę doktorską należy zaliczyć do gatunku nietypowych, jeżeli chodzi o standardy prac doktorskich, gdyż została przedstawiona w formie monotematycznego cyklu czterech publikacji. Oczywiście obecnie taka forma rozprawy doktorskiej jest jak najbardziej dozwolona. Zwłaszcza, że przedstawione do oceny prace zostały opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych będących na liście JCR (American Mineralogist, Minerals, Spectrochimica Acta Part A), o wysokim

współczynnika oddziaływania. Zgodnie z wymogami ustawy cykl publikacji opatrzony jest wyczerpującym komentarzem zawierającym odpowiedni przegląd literatury dotyczący tematyki przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej. Oprócz tego rozprawa zawiera również skrótowy opis najważniejszych osiągnięć Doktoranta z odniesieniem do przedstawionych własnych artykułów.

Z punktu widzenia recenzenta taka forma doktoratu budzi mieszane uczucia. Z jednej strony jest znaczącym ułatwieniem gdyż niejako zwalnia z konieczności oceny merytorycznej wyników zawartych w cyklu publikacji, bowiem zostały one już ocenione przez anonimowych recenzentów powołanych przez odpowiednie czasopisma. Z drugiej jednak strony rodzi się zawsze pytanie o rolę oraz udział Doktoranta w powstaniu przedstawionych artykułów. Jednakże załączone na końcu rozprawy oświadczenia o udziałach procentowych Autorów w powstanie poszczególnych prac oraz fakt, że we wszystkich publikacjach stanowiących cykl, Pan mgr Rafał Juroszek jest pierwszym i jednocześnie korespondencyjnym Autorem, nie pozostawia żadnych wątpliwości, że załączone publikacje to w głównej mierze Jego autorski wkład poparty zapewne ciężką pracą.

2. Ocena merytoryczna pracy

W rozdziale pierwszym rozprawy przedstawiono syntetyczną analizę literatury związanej z tematyką pracy. W rozdziale tym Autor skupił się na opisie samego kompleksu Hatrurim oraz mechanizmach formowania i transformacji skał tego kompleksu. Jak wynika z przedstawionego opisu na podstawie dotychczas przeprowadzonych badań w literaturze wyróżnia się trzy główne etapy formowania minerałów tworzących skały kompleksu Hatrurim tj. 1) Tworzenie się skał w bardzo wysokich temperaturach w wyniku procesów pirometamorficznych, 2) Wysokotemperaturowe przemiany minerałów pod wpływem ubocznych produktów spalania, 3) Niskotemperaturowa przemiana skał pirometamorficznych w wyniku procesów hydrotermalnych i wietrzeniowych.

Ta część rozprawy pozwala zrozumieć złożoność zachodzących procesów i przemian, które są przyczyną wyjątkowości i „bogactwa” minerałów całego kompleksu Hatrurim. Oczywiście z punktu widzenia przedstawionej do recenzji pracy, kluczowy

jest trzeci etap związany z hydrotermalną mineralizacją skał pierwotnych, gdyż produkty tego procesu stanowią sedno rozprawy doktorskiej. Niemniej jednak aby zrozumieć przebieg powstawania tego procesu nieodzowna jest gruntowna wiedza dotycząca procesów poprzedzających, gdyż to one determinują możliwość tworzenia się żył i odpowiednich warunków fizyko-chemicznych w nich panujących.

Analiza literatury pozwoliła Doktorantowi na sformułowanie w rozdziale drugim celu pracy, którym był opis i opracowanie żyłowej niskotemperaturowej mineralizacji zachodzącej w pirometamorficznych skałach kompleksu Hatrurim, ze szczególnym uwzględnieniem minerałów z grupy ettryngitu i barytu zawierających chrom.

Próbki niezbędne do przeprowadzenia zaplanowanych badań zostały pozyskane z sześciu lokalizacji w kompleksie Hatrurim, w trakcie kilku prac terenowych w latach 2015-2019.

Zasadniczą część rozprawy stanowi zbiór czterech publikacji, których krótkie omówienie przedstawiono w rozdziale czwartym.

W pierwszej publikacji Doktorant skupił się na opisie nowoodkrytego, podczas prac terenowych w Jordanii, minerału siwaqaitu, którego nazwa wywodzi się od miejsca odkrycia tj. kompleksu Siwaqa. Siwaqait został w 2019 roku oficjalnie zatwierdzony jako nowy minerał przez Komisję ds. nowych Minerałów, Nomenklatury i Klasyfikacji Międzynarodowego Stowarzyszenia Mineralogicznego. Został zaliczony do grupy ettryngitu o ogólnym wzorze $\text{Ca}_6\text{M}_2(\text{OH})_{12}\text{T}_{3-4}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, gdzie $\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Si}^{4+}, \text{Mn}^{4+}, \text{Ge}^{4+}$, $\text{T} = (\text{SO}_4)^{2-}, (\text{CrO}_4)^{2-}, (\text{SeO}_4)^{2-}, (\text{CO}_3)^{2-}, (\text{SO}_3)^{2-}, (\text{PO}_3\text{OH})^{2-}, (\text{AsO}_3)^{3-}, \text{B}(\text{OH})_4^-$ oraz $n = 22-26$. Zgodnie z ogólnie przyjętymi standardami w mineralogii artykuł zawiera precyzyjny opis miejsca odkrycia wraz z niezbędnymi uwarunkowaniami geologicznymi, opis własności fizycznych i optycznych oraz analizę chemiczną nowoodkrytego minerału. Zasadniczą część artykułu stanowi opis struktury siwaqaitu. Przeprowadzone szczegółowe badania spektroskopowe (Raman, MIR) oraz XRD z użyciem promieniowania synchrotronowego wraz z analizą chemiczną (SEM/EDS, EMPA) pozwoliły wykazać, że siwaqait jest analogiem ettryngitu zawierającym jony Cr^{6+} w pozycjach tetraedrycznych (T). Wyznaczone parametry komórki elementarnej oraz opisaną strukturę siwaqaitu przedyskutowano w odniesieniu

do pozostałych minerałów grupy ettryngitu. W przedstawionym opisie struktury siwaqaitu uwagę zwraca niezwykle precyzyjna interpretacja wyników poszczególnych badań strukturalnych oraz ich wzajemna korelacja.

Obecność siwaqaitu w skałach kompleksu Hatrurim oraz znajomość jego własności fizyko-chemicznych pozwala na uściślenie zachodzących procesów geologicznych.

Oprócz aspektów stricte poznawczych w artykule przedstawiono bardzo inspirujące informacje związane z praktycznym wykorzystaniem siwaqaitu w charakterze wymiennicza jonowego. Związane jest to z możliwością tworzenia roztworu stałego siwaqait-ettryngit, wynikającego z możliwości podstawień jonów chromianowych (CrO_4^{2-}) w miejsce jonów siarczanowych (SO_4^{2-}). Sprawia to że możliwa jest immobilizacja tak niebezpiecznych dla układów biologicznych jonów Cr^{6+} . Zważywszy że ettryngit jest jedną z faz pojawiających się podczas hydratacji cementu, przy zachowaniu odpowiednich warunków (niewodnych), możliwe wydaje się trwałe unieruchomienie jonów Cr^{6+} w strukturze.

Drugi artykuł poświęcony jest badaniom strukturalnym bentorytu, który, podobnie jak siwaqait, również jest analogiem ettryngitu zawierający jony chromu (Cr^{3+}) ale w pozycjach oktaedrycznych (M). W tym wypadku podstawienia izomorficzne polegają na zastępowaniu jonów Al^{3+} w „glinowym” ettryngicie jonami Cr^{3+} . Tak więc, również w tym wypadku można mówić o roztworze stałym. Bentoryt znany jest od lat osiemdziesiątych zeszłego wieku, ale jak dotychczas znaleziony został tylko w piromorficznych skałach kompleksu Hatrurium. Rzadkość występowania tego minerału wynika z jego czułości na zmiany temperatury i wilgotności, co sprawia że występuje on tylko w bardzo specyficznych warunkach. Niestabilność jest również powodem braku badań na dobrze zdefiniowanych pojedynczych kryształach tego minerału. Prace terenowe zespołu w którym pracuje Doktorant pozwoliły na pozyskanie dobrej jakości monokryształów bentorytu, a co za tym idzie przeprowadzenie precyzyjnych badań strukturalnych (XRD, Raman). Badania te pozwoliły na uściślenie struktury bentorytu oraz zarejestrowanie prawidłowego widma Ramana. Badania Ramanowskie przeprowadzone na bentorytach zawierających różne ilości podstawień

izomorficznych jonów Cr^{3+} w miejsce jonów Al^{3+} , a co za tym idzie różniących się kolorem, pozwoliły wykazać, że metoda ta pozwala na stosunkowo proste rozróżnienie bentorytu i ettryngitu. Przeprowadzone dodatkowo badania in situ XRD pozwoliły opisać proces oraz produkty rozkładu bentorytu.

Trzeci artykuł traktuje o badaniach strukturalnych roztworu stałego baryt (BaSO_4) – hashemit (BaCrO_4). Hashemit podobnie jak poprzednio omawiane minerały jest niezwykle rzadki i występuje jedynie w piromorficznych skałach kompleksu Hatrurim. Przeprowadzone badania strukturalne (XRD, Raman) na kryształach czystego hashemitu oraz próbkach roztworu stałego baryt – hashemit zawierających różne ilości podstawień izomorficznych Cr^{6+} - S^{6+} wykazały, że podstawienie izomorficzne wywołuje deformację tetraedrów obecnych w strukturze barytu. Szeroko zakrojone badania Ramanowskie na reprezentatywnych próbkach pozwoliły na znalezienie korelacji pomiędzy położeniem i intensywnością odpowiednich pasm a ilością podstawień izomorficznych. Daje to możliwość szacowania zawartości jonów chromu i siarki w badanych materiałach.

Również w tym artykule, podobnie jak to miało miejsce w przypadku siwaqaitu wskazano na możliwość wykorzystania hashemitu do trwałej immobilizacji jonów Cr^{6+} . W tym wypadku możliwości wydają się być znacznie szersze ze względu na stabilność hashemitu w środowisku wodnym.

Ostatnia praca przedstawionego do recenzji cyklu poświęcona jest badaniom strukturalnym niebiesko zabarwionego afwillitu. Zabarczenie badanego afwillitu jest niespotykane i głównym problemem badawczym jaki postawił przed sobą Doktorant było rozszyfrowanie tego zjawiska. W tym celu przeprowadzono cały szereg badań strukturalnych (XRD, Raman, MIR) zarówno próbek wyjściowych jak i wygrzewanych w temp. 250°C oraz próbek deuterowanych. Badania te pozwoliły wykazać obecność w strukturze afwillitu jednostek $(\text{SiO}_3\text{OH})^{3-}$, choć nie wykluczona jest również obecność „czystych” tetraedrów $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Badania temperaturowe oraz próbek deuterowanych wykazały kluczową rolę wiązań wodorowych w stabilności strukturalnej tego minerału. Pomimo tak szeroko zakrojonych badań strukturalnych nie uzyskano jednoznacznej odpowiedzi na pytanie dotyczące niebieskiego zabarwienia badanego afwillitu. Dopiero

przeprowadzone badania absorpcji i luminescencji pozwoliły na stwierdzenie, że obserwowana barwa związana jest najprawdopodobniej z obecnością dziur tlenowych (SiO_3^-), co powiązano z obecnością Ca-wakancji lub przesunięciem Ca w sieci.

Praca ta podobnie jak poprzednie również niesie w sobie aspekt użyteczny gdyż afwillit jest jedną z faz będących produktami hydratacji cementu.

Oceniając całość pracy należy stwierdzić, że stanowi ona oryginalne i kompleksowe podejście do badania wybranych obiektów mineralnych. Przedstawione badania bezsprzecznie, nie tylko przyczyniają się do lepszego poznania genezy skał kompleksu Hatrurim ale również mają duże znaczenie z użytecznego punktu widzenia.

Sposób przedstawienia wyników badań oraz ich interpretacja wskazują na bardzo dobre przygotowanie Doktoranta zarówno w zakresie mineralogii jak i szeroko rozumianej krystalochemii. Szczegółowy opis przeprowadzonych przez Doktoranta eksperymentów oraz bardzo klarowny sposób interpretacji uzyskanych wyników badań stawia recenzenta w kłopotliwej sytuacji, gdyż trudno z nimi polemizować, zwłaszcza że, zostały one już zrecenzowane przez niezależnych recenzentów.

Recenzowano pracę, jak każda tego typu praca, zawiera oczywiście kilka drobnych wad i niezręcznych sformułowań z których najważniejsze to:

- Na stronie 5 czytamy „...spektroskopię Ramanowską i podczerwień...”. Powinno być spektroskopię w podczerwieni, a raczej w zakresie środkowej podczerwieni gdyż tylko w tym zakresie były wykonywane pomiary.

- Strona 6. „Analizy spektroskopowe ewidentnie wskazują na różnice w widmie Ramanowskim bentorytu i ettryngitu.....” Nie wypada a powiedziałbym nawet, zważywszy na wysoki poziom recenzowanej pracy, że nie wolno traktować widm jak obrazków. Analiza widm wskazuje na różnice w strukturze, a zmiany na widmach są tylko tego konsekwencją.

Strona 6. „.....przesuwanie się pasm na widmie Ramanowskim” Pasma na widmie nie może się przesuwac. Następuje zmiana położenia pasma, co jest oczywiście konsekwencją określonych czynników.

- W publikacji dotyczącej bentorytu czytamy „In the bentorite spectrum, this band was shifted to lower wavenumbers.The full width of bands related to the

stretching vibrations of the sulfate group was broader in ettringite than in bentonite”

Brak jest jednak odpowiedzi dlaczego następuje zmiana położenia pasm oraz zmiana szerokości połówkowej?

- Dlaczego w powyższej pracy nie wykonano badań spektroskopowych w zakresie środkowej podczerwieni? W pracy przedstawiono wyniki badań *in situ* XRD a optymalnie byłoby przeprowadzić takie same badania spektroskopowe (również *in situ*) i skorelować uzyskane wyniki badań.

- Tytuły prac 3 i 4 wydają mi się trochę niefortunne. „*Raman spectroscopy and structural study.....*” i „*Spectroscopic and structural investigations....*” Czyżby badania spektroskopowe przeprowadzone w ramach tych prac nie były badaniami strukturalnymi?

- Również w przypadku tych dwóch prac zalecałbym wykonanie temperaturowych badań spektroskopowych *in situ*.

- Uważam, że we wszystkich pracach znaczącym uzupełnieniem mogłoby być przeprowadzanie badań spektroskopowych w zakresie dalekiej podczerwieni (FIR), które pozwoliłyby uzupełnić informacje na temat drgań sieciowych. We wszystkich pracach rozważane są podstawienia izomorficzne a drgania sieciowe są bardzo „czułe” na takie podstawienia.

- Z kolei przy rozpatrywaniu drgań w grupach hydroksylowych czy cząsteczkach wody (ale nie tylko) można by było pokusić się o przeprowadzenie pomiarów niskotemperaturowych (w temp. helowych w przypadku IR i ciekłego azotu w Ramanie) Tu chciałbym usłyszeć komentarz Doktoranta jakie mogłyby być (lub nie) „korzyści” z przeprowadzenia badań niskotemperaturowych?

Wymienione przeze mnie drobne potknięcia w żadnym stopniu nie umniejszają mojej bardzo wysokiej oceny recenzowanej pracy. Należy również podkreślić, bogaty, jak na ten etap kariery naukowej, dorobek naukowy Pana mgr Rafała Juroszka, na który składa się 7 publikacji w renomowanych czasopismach naukowych.

3. Wniosek końcowy

Opiniowana praca spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim przez ustawę z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki i na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie mgr Rafała Juroszka do publicznej obrony rozprawy doktorskiej.

Jednocześnie z uwagi na wysoki poziom recenzowanej rozprawy oraz bogaty dorobek naukowy Doktoranta, zgłaszam wniosek o jej wyróżnienie.

Sitar Kowicz