

Sosnowiec, 26.07.2019

dr hab. inż. Irina Galuskina
Wydział Nauk o Ziemi
Uniwersytet Śląski

e-mail: irina.galuskina@us.edu.pl
tel.: +48 3689 221

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pana mgr. Łukasza Birskiego

„Apatite as an indicator of alteration processes occurring in Archaean Barberton greenstone belt (South Africa)”

przygotowanej pod kierunkiem Prof. dr hab. Ewy Słaby, Instytut Nauk Geologicznych PAN oraz promotora pomocniczego Dr. Richard Wirth, GeoForschungsZentrum Potsdam, Niemcy

1. Podstawa formalna opracowania recenzji

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi decyzja Rady Naukowej Instytutu Nauk Geologicznych PAN z dnia 26 czerwca 2019 r. oraz prośba Dyrektora Prof. dr. hab. Ewy Słaby o wykonanie recenzji z dnia 28 czerwca 2019 r.

2. Przedmiot i zawartość rozprawy

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska Pana mgr Łukasza Birskiego pt. „Apatite as an indicator of alteration processes occurring in Archaean Barberton greenstone belt (South Africa)”. Rozprawa składa się z dwóch publikacji stanowiących opracowanie jednotematyczne:

1. Birski Ł., Wirth R., Słaby E., Wudarska A., Lepland A., Hofmann A., Schreiber A. (2018) (Ca-Y)-phosphate inclusions in apatite crystals from Archaean rocks from Barberton Greenstone Belt and Pilbara Craton: First report of natural occurrence. *American Mineralogist*, 103, 307-313. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6150>

2. Birski Ł., Słaby E., Wirth R., Koch-Müller M., Simon K., Wudarska A., Götze J., Lepland A., Hofmann A., Kuras A. (2019) Archaean phosphates: a case study of transformation processes in apatite from the Barberton greenstone belt. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 174:25. <https://doi.org/10.1007/s00410-019-1560-z>

Obydwa artykuły są wieloautorskie, a mgr. Łukasz Birski jest w nich pierwszym

autorem, a także autorem do korespondencji. Według załączonych deklaracji autorskich, wkład Doktoranta w powstanie publikacji jest dominujący i został oceniony w pierwszym artykule opublikowanym w *American Mineralogist* na 50% oraz w drugim artykule opublikowanym w *Contribution to Mineralogy and Petrology* na 51%. W ten sposób mgr. Ł. Birski spełnił wymóg studiów doktoranckich w przypadku przygotowania rozprawy z dorobku publikacyjnego – i uzyskał w sumie 100% udziału własnego w wymienionych pracach wieloautorskich. Obydwa artykuły zostały opublikowane w czasopiśmie o wysokim IF wynoszącym w roku 2018: 2.631 (IF 2.524 za ostatnie 5 lat) *American Mineralogist* oraz 3.23 (IF 4.02 za ostatnie 5 lat) *Contribution to Mineralogy and Petrology*.

Warto podkreślić, że oprócz promotora (Prof. Ewa Słaby) i promotora pomocniczego (Dr. Richard Wirth, Helmholtz Centre Potsdam, Germany), oraz współautorów z ING PAN, wśród autorów są przedstawiciele także innych jednostek zagranicznych, takich jak Geological Survey of Norway, Norway; Tallin University of Technology i University of Tartu, Estonia; University of Johannesburg, South Africa w pierwszym artykule. A w drugim artykule przedstawiciele Helmholtz Centre Potsdam oraz innych jednostek z Niemiec – University of Göttingen i Institute of Mineralogy, Freiberg. Współpraca w tak dużych zespołach badawczych łączących naukowców z instytucji krajowych i zagranicznych pozwala młodej osobie nabrać doświadczenia i uczy odpowiedzialności, a także stwarza warunki do dalszej współpracy naukowej.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

Rozprawa doktorska dotyczy opracowania akcesorycznych apatytów z archaicznych skał osadowych i wulkanicznych wchodzących w skład pasa zieleńcowego Barberton w Afryce południowej i kratonu Pilbara w zachodniej Australii, będących najstarszymi zachowanymi fragmentami skorupy kontynentalnej na Ziemi. Doktorant zastosował kompleks badań w celu rekonstrukcji środowiska krystalizacji apatytów w skałach wczesnego archaiku. W badaniach zastosowano szereg współczesnych metod analitycznych, takich jak analiza mikrosondowa, spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie z mikropróbkowaniem za pomocą odparowania laserowego (LA-ICP-MS), katodoluminescencja (CL) oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM). Do każdej z metod zastosowano odpowiednią preparatykę próbek, do obróbki otrzymanych danych użyto oprogramowania specjalistycznego oraz narzędzi środowiska Windows.

W pierwszym artykule „(Ca-Y)-phosphate inclusions in apatite crystals from Archaean rocks from Barberton Greenstone Belt and Pilbara Craton: First report of natural occurrence”

doktorant opisuje dwie fazy fosforanowe, które zostały wykryte jako inkluzje w apatytach ze skał osadowych pasa zieleńcowego Barberton (Afryka Południowa) i kratonu Pilbara (Australia zachodnia). Stwierdzone fazy posiadają wymiary nanometryczne i dlatego dokładne zbadanie ich było bardzo trudne. Jednak za pomocą TEM wyposażonego w detektor *Fishione high-angle annular dark-field* oraz spektrometr EDS/EDAX udało się rozpoznać i zbadać te fazy. Pierwszą fazą jest ortofosforan wapnia i itru o wzorze $\text{Ca}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$, krystalizuje ona w układzie regularnym: grupa przestrzenna $I-43d$, $a = 0.983320(5)$ nm, $V = 0.950790(8)$ nm³, $Z = 4$ i $D_x = 3.45$ mg/m³, i jest ona izostrukuralna z eulytynem, $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$. Druga zaobserwowana faza - to ultrafosforan wapnia i itru o wzorze $\text{CaYP}_7\text{O}_{20}$, który krystalizuje w układzie jednoskośnym – grupa przestrzenna $C2/c$, i posiada następujące parametry komórki elementarnej: $a = 2.4666$ nm, $b = 0.6850$ nm, $c = 1.0698$ nm, $\beta = 107.40^\circ$. Jest to pierwsze stwierdzenie w skałach naturalnych faz o składzie $\text{Ca}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ i $\text{CaYP}_7\text{O}_{20}$. Rozpoznanie tych fosforanów oraz por i kanałów, zaobserwowanych przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego, pozwoliło autorom na wnioski, że procesy rozpuszczania-wytrącania w trakcie tworzenia tych faz fosforanowych odgrywały ważną rolę. A kompleksy REE-F w roztworze wodnym oraz specyficzny budżet REE i Y w apatycie były prawdopodobnie odpowiedzialne za zarodkowanie i krystalizację (Ca-Y)-fosforanów w skałach archaicznego pasa zieleńcowego Barberton (Afryka Południowa) i kratonu Pilbara (zachodnia Australia). Badania przeprowadzone w ramach tej pracy zostały wykonane na wysokim poziomie naukowym. Autorzy podkreślają, że wymagane są dalsze badania, które pozwolą odpowiedzieć na szereg pytań powstałych podczas opracowania uzyskanych wyników badań.

Artykuł drugi - “Archaean phosphates: a case study of transformation processes in apatite from the Barberton greenstone belt”, prezentuje wyniki badań apatytów pochodzących z różnych formacji skalnych pasa zieleńcowego Barberton (Afryka Południowa). Celem badań było udokumentowanie zmian fosforanów w procesach wtórnych. Wszystkie wytypowane do badań próbki były przeanalizowane za pomocą mikroskopy elektronowej, spektrometrów katodoluminescencji i FTIR, transmisyjnego mikroskopu elektronowego, a także LA-ICP-MS. Najbardziej istotną w tym przypadku okazała się analiza geochemiczna LA-ICP-MS, określająca specyfikę geochemiczną badanych próbek. Na podstawie przeprowadzonych badań wszystkie apatyty podzielono na trzy grupy genetyczne: 1 grupa - osadowe, 2 grupa - metasomatyczne oraz 3 grupa - magmowe. Apatyty ze wszystkich próbek są fluorapatytami. Każda wyróżniona grupa wykazuje charakterystyczny rozkład pierwiastków ziem rzadkich wskazujący na genezę tych apatytów.

Praca została wykonana na bardzo dobrym poziomie naukowym i zawiera nowe dane na temat warunków krystalizacji oraz zmian spowodowanych późniejszymi procesami. Autorzy podkreślają, że apatyt ze skał pasma zieleńcowego Barberton może być wykorzystany do rekonstrukcji archaicznych systemów abiotycznych.

Aktualność tematu badawczego. W roku 2019 zostało opublikowano 20 prac naukowych dotyczących różnych aspektów badań pasa zieleńcowego Barberton w Afryce południowej. Minerale akcesoryczne, w tym apatyt, zachowują informację o pochodzeniu skał protolitu i są unikatowym źródłem danych petrogenetycznych dotyczących procesów, którym były poddane wczesno-archaiczne skały.

Nowe dane otrzymane w trakcie realizacji badań w ramach pracy doktorskiej:

- po raz pierwszy stwierdzono w skałach naturalnych regularny ortofosforan $\text{Ca}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ i jednoskośny ultrafosforan $\text{CaYP}_7\text{O}_{20}$. Są to potencjalnie nowe minerały;
- po raz pierwszy dokładnie zbadany został apatyt z różnych formacji skalnych pasa zieleńcowego Barberton (Afryka Południowa), wyróżnione zostały trzy grupy apatytów reprezentujące różne typy genetyczne: osadowy, metasomatyczny oraz magmowy;
- zostało udowodniono, że apatyt może być wykorzystany do rekonstrukcji procesów geologicznych we wczesnym archaiku.

4. Dorobek naukowy

Mgr Łukasz Birski posiada bardzo dobry dorobek naukowy. Razem z dwoma artykułami będącymi rozprawą doktorską opublikował we współautorstwie 7 artykułów naukowych w czasopiśmie wysoko punktowanym, jest to bardzo dobry wynik dla młodego badacza. Pięć artykułów zalicza się do dorobku naukowego, z czego w jednym z nich doktorant jest pierwszym autorem:

1. Birski L., Slaby E., Domanska-Siuda J. (2019) Origin and evolution of volatiles in the Central Europe late Variscan granitoids, using the example of the Strzegom-Sobotka Massif, SW Poland. *Mineralogy and Petrology*, vol. 113(1), 119-134 [*IF*=1.573 za 2018 oraz *IF*=1.714 za 5 lat],

w pozostałych czterech artykułach jest współautorem:

2. Wudarska A., Wiedenbeck M., Slaby E., Lepland A., **Birski L.**, Simon K. (2018) Halogen chemistry and hydrogen isotopes of apatite from the > 3.7 Ga Isua supracrustal belt, SW Greenland. *Precambrian Research*, vol. 310, 153-164. DOI: 10.1016/j.precamres.2018.02.021 [*IF*=3.834 za 2018 oraz *IF*=4.726 za 5 lat],

3. Slaby E., Foerster H.-J., Wirth R., Wudarska A., **Birski L.**, Moszumanska I. (2017) Validity of the Apatite/Merrillite Relationship in Evaluating the Water Content in the Martian Mantle: Implications from Shergottite Northwest Africa (NWA) 2975. *Geosciences*, vol. 7(4), article number: UNSP 99. DOI: 10.3390/geosciences7040099,

4. Slaby E., Karwowski L., Majzner K., Wirth R., Muszynski A., **Birski L.**, Simon K., Domonik A., Moszumanska I., Orlowski R. (2017) Geochemistry and growth morphology of alkali feldspar crystals from an IAB iron meteorite - insight into possible hypotheses of their crystallization. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, vol. 87(2), 121-140. DOI: 10.14241/asgp.2017.011 [*IF*=0.767 za 2018 oraz *IF*=1.055 za 5 lat],

5. Dobrzyński D., Gruszczyński T., **Birski L.** (2017) Germanium as an indicator of hydrogeochemical conditions in the Jelenia Góra Geothermal System (Conference Paper) [German jako wskaźnik warunków hydrogeochemicznych w jeleniogórskim systemie geotermalnym]. *Przegląd Geologiczny*, vol. 65(11) 946-950.

Mgr Ł. Birski jako wykonawca doktorant brał udział w projektach badawczych finansowanych przez NCN, których kierownikiem była Prof. dr. hab. Ewy Słaby:

1. Wielonarzędziowa metoda przetwarzania danych geochemicznych pochodzących z niewielkiej ilości materii pozaziemskej powstałej w wyniku procesu wielofazowego. Nr. projektu: 2011/01/B/ST10/04541.

Zmienność stosunków izotopowych we wczesno-archaicznych apatytach jako źródło informacji o pochodzeniu i ewolucji wody/substancji lotnych na Ziemi. Nr. projektu: 2013/11/B/ST10/04753.

Mgr Łukasz Birski brał udział w konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych, a także odbył miesięczny staż naukowo-badawczy w ramach akcji COST TD1308 "ORIGINS" (Short Term Scientific Mission) w Laboratorium SIMS w Helmholtz Zentrum Potsdam w terminie od 26 września do 31 października 2016 r.

Nie posiadam informacji o innej aktywności doktoranta.

5. Uwagi krytyczne i kwestie do dyskusji

Rozprawa doktorska jest wykonana na dobrym poziomie naukowym, artykuły przeszły proces recenzowania i edycji. Tym nie mniej wymienię pewne uwagi.

Uwagi merytoryczne i uwagi edytorskie:

- w obydwu artykułach wykorzystano wzór apatyty. W artykule pierwszym (*American Mineralogist*) został użyty prawidłowy wzór fluorapatytu $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ($\text{Ca}_5\text{P}_3\text{O}_{12}\text{F}$), w drugim natomiast (t.j. *Contribution to Mineralogy and Petrology*) autor wykorzystał podwojony wzór krystalochemiczny – $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}\text{F}_2$ przy obliczeniach analiz mikrosondowych, ale w rozdziale *Discussion* znowu się pojawia prawidłowy wzór fluorapatytu. W 2010 roku została

opracowana nomenklatura supergrupy apatyty (Pasero et al. 2010). Nomenklatura ta została zaakceptowana przez CNMNC IMA (*Commission of New Minerals, Nomenclature and Classification of International Mineralogical Association*) i wyznacza ona zalecenia dotyczące m.in. przyjętego ogólnego wzoru krystalochemicznego dla tej supergrupy: ${}^{\text{IX}}\text{M1}_2{}^{\text{VII}}\text{M2}_3({}^{\text{IV}}\text{TO}_4)_3\text{X}$ ($Z = 2$), gdzie $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Ce}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$; $\text{T} = \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}, \text{V}^{5+}, \text{Si}^{4+}, \text{S}^{6+}, \text{B}^{3+}$; $\text{X} = \text{F}^-, (\text{OH})^-, \text{Cl}^-$.

Pomimo pracy zespołu redaktorów pewne nieścisłości zostały znalezione:

- w artykule pierwszym (*American Mineralogist*):

- * str. 307 – nazwa minerału powinna się pisać „eulytine”, w artykule brzmi ona „eulylitite”;
- * str. 308, tytuł Fig. 1 – nie uwzględniono, że BSE image o numerze AL04-P10 pochodzi nie z Barberton, Afryka Południowa, a z Pilbara, zachodnia Australia;

Więcej tego typu uwag zauważono w drugim artykule opublikowanym w *Contribution to Mineralogy and Petrology*:

- * str. 1 – *Introduction* – wzór apatyty jest zapisany bez uwzględnienia dolnych indeksów;
- * str. 3 – w tytule Fig. 1 powinno być „from” zamiast „form”;
- * str. 4 – Table1. „haematite” – prawidłowa pisownia „hematite”. Natomiast w tekście jest napisane prawidłowo;
- * str. 5, Fig. 5 – nie ma objaśnień do skrótów minerałów;
- * str. 9, Fig. 4 – należałoby ukazać, że widmo luminescencji uzyskano dla strefy brzeżnej;
- * widma FTIR na wszystkich rysunkach – do interpretacji pasm na widmach FTIR został wykorzystany tylko jeden artykuł – Tacker 2004, który dotyczy apatyty magmowych. *De facto* tylko apatyty z próbki H30 (populacja A) jest apatyty magmowym. Pozostałe apatyty reprezentują apatyty osadowe lub metasomatyczne. W analizach nie ma ani Mn, ani Sr. Tylko w próbce AL03-26B została stwierdzona zawartość Sr na poziomie 0.16-0.27 wt.% SrO. Pozycja pasm występujących na widmach FTIR w zakresie 3500-3600 cm^{-1} związana jest z wibracjami wiązań wodorowych $\text{OH}\cdots\text{F}$, $\text{OH}\cdots\text{F}\cdots\text{HO}$, $\text{OH}\cdots\text{O}$ oraz z charakterem kationu, koordynującego grupę OH. Także jeżeli w apatytych obserwuje się zastępowanie

wapnia przez większy kation, to obserwuje się obecność pasm od drgań libracyjnych grup OH w zakresie 500-700 cm^{-1} .

- * str. 12, Table 2 – limit detection dla Cl jednak należałoby podać, w tabelach S1 i S2 (Supplementary Tables) także nie jest podany limit detection dla mierzonych pierwiastków;
- * str. 15, Electron microprobe analysis – dla próbek AL03-29B i AL03-26B jest napisane „The Cl and trace element concentrations are below the detection limit”, ale w kilku miejscach podane są dane dla Cl w tabelach S1 i S2.

5. Zakończenie

Recenzowana rozprawa doktorska Pana mgr Łukasza Birskiego zawiera oryginalne opracowania, szeroki wachlarz metod badawczych pozwolił na wszechstronne zbadanie apatytów pochodzących ze skał wczesno-archaicznych. Zaprezentowane w niej wyniki badań mają zastosowanie petrogenetyczne. Poziom naukowy obydwóch artykułów świadczy o umiejętności doktoranta do pracy w zespole z jednej strony oraz z drugiej strony do samodzielnego opracowania wyników badań i przygotowania publikacji. Wymienione w recenzji uwagi krytyczne nie wpływają na ogólną bardzo dobrą ocenę tej pracy i mają charakter dyskusyjny. Recenzowana praca spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim (Ustawa z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65 poz. 595 z późn. zm.) oraz Rozporządzenie Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego z dnia 22 września 2011 r. (Dz. U. 2011 nr 204 poz. 1200)). Wnoszę o dopuszczenie Pana mgr. Łukasza Birskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Jednocześnie składam wniosek do Rady Naukowej Instytutu Nauk Geologicznych PAN o wyróżnienie rozprawy ze względu na wysoki poziom naukowy badań oraz dobry dorobek naukowy Doktoranta.

Zam / J. Balcerkiewicz