

Sosnowiec, 11.08.2020

dr hab. Justyna Ciesielczuk, prof. UŚ

Instytut Nauk o Ziemi
Wydział Nauk Przyrodniczych
Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec
justyna.ciesielczuk@us.edu.pl

R e c e n z j a

rozprawy doktorskiej mgr inż. Małgorzaty Lempart

„*Dehydrogenation and dehydroxylation during thermal decomposition of Mg–Fe chlorites (Dehydrogenacja i dehydroksylacja podczas termicznej dekompozycji Mg–Fe chlorytów)*”

wykonana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Nauk Geologicznych
Polskiej Akademii Nauk z dnia 25 czerwca 2020 roku

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Małgorzaty Lempart stanowi tematycznie spójny zestaw dwóch artykułów opublikowanych w renomowanym czasopiśmie naukowym z dziedziny mineralogii (IF 2,645, lista MNiSW: 100 pkt), których doktorantka jest głównym autorem oraz wraz z promotorem autorem korespondencyjnym:

1. Małgorzata Lempart, Arkadiusz Derkowski, Katarzyna Luberda–Durnaś, Michał Skiba, Artur Błachowski, 2018. Dehydrogenation and dehydroxylation as drivers of the thermal decomposition of Fe–chlorites. *American Mineralogist* 103: 1837–1850, DOI: 10.2138/am–2018–6541
2. Małgorzata Lempart, Arkadiusz Derkowski, Tomasz Strączek, Czesław Kapusta, 2020. Systematics of H₂ and H₂O evolved from chlorites during oxidative dehydrogenation. *American Mineralogist* 105: 932–944, DOI: 10.2138/am–2020–7326

Są one poprzedzone 16 stronicowym opracowaniem (wyciągiem) w języku polskim oraz obszerniejszym, 24 stronicowym, w języku angielskim, składającym się z abstraktu, wprowadzenia, celów badawczych, opisu próbek oraz metodyki badań, wyników, wniosków i zastosowania opublikowanych badań w geologii, mineralogii eksperymentalnej oraz petrologii, spisu literatury oraz pięciu załączników (dwa artykuły, dane uzupełniające oraz oświadczenia współautorów publikacji o udziale przy ich powstawaniu). Rola doktorantki przy wsparciu promotora i pozostałych współautorów polegała na postawieniu hipotez badawczych, przeprowadzeniu eksperymentu, napisaniu manuskryptu, przygotowaniu figur, tabel i całych artykułów do druku oraz ich udoskonalenie dzięki uwagom recenzentów i edytora.

Nadrzędnym celem rozprawy było eksperymentalne udowodnienie mechanizmu termicznego rozkładu chlorytów z serii klinochlor-szamozyt w różnych warunkach grzania, poprzez określenie wzajemnego stosunku reakcji dehydrogenacji do dehydroksylacji, które reprezentują odrębne modele kinetyczne. Jako, że rozkład chlorytów, powszechnie występujących minerałów, powoduje dostarczanie dużej ilości wody do systemów magmowych i innych środowisk geologicznych, rozpoznanie ewolucji grup OH, uwalniania H₂O oraz atomu wodoru podczas utleniania Fe²⁺ oktaedrycznie skoordynowanego z grupami OH ma fundamentalne znaczenie dla przemian zachodzących w litosferze Ziemi oraz innych ciał typu ziemskiego Układu Słonecznego. Tak sformułowany cel pracy jest ambitny i trudny do zrealizowania. Badając siedem próbek chlorytów o różnej zawartości Fe²⁺ doktorantka udowodniła, że wszystkie chloryty, grzane do 1000°C w dynamicznym oraz statycznym trybie, w azocie oraz syntetycznym powietrzu, ulegają zarówno reakcji dehydroksylacji (produkując H₂O) jak i dehydrogenacji (produkując H₂). Reakcje te przebiegają równocześnie i w podobnej temperaturze, oddziałują na siebie wzajemnie i są kontrolowane przez niezależne mechanizmy. Co ważne, doktorantka wykazała, że aktywność tlenu nie jest koniecznym czynnikiem do utlenienia Fe²⁺ w strukturze chlorytów, dopóki struktura glinokrzemianu posiada grupy OH skoordynowane z Fe²⁺, a stosunek ilościowy H₂ i H₂O oraz mechanizm dehydrogenacji zależny jest od procedur grzania, atmosfery gazowej oraz składu chemicznego chlorytów. Dehydrogenacji sprzyjają warunki wolnego lub statycznego grzania, natomiast dehydroksylacji dynamicznego lub szybkiego. Proces dehydrogenacji wpływa na ilość wody wyprodukowanej podczas grzania chlorytu, porządek rozkładu warstw oktaedrycznych oraz skład częściowych i końcowych produktów rozkładu chlorytu. Badania mgr inż. M. Lempart wykazały, że termiczna dekompozycja chlorytów zawierających Fe²⁺ w stosunku do innych glinokrzemianów warstwowych związana jest z ich charakterystyczną budową strukturalną, gdzie każda z dwóch warstw oktaedrycznych odpowiada w inny sposób na dehydrogenację, produkując różną ilość H₂ oraz Fe³⁺ w zależności od rozdystrybuowania kationów oktaedrycznych. Ich termiczna dekompozycja jest dużo bardziej skomplikowana niż innych glinokrzemianów.

Doktorantka podkreśla, że zawartość wody strukturalnej w glinokrzemianach zawierających Fe²⁺ oznaczanej metodą termogravimetryczną może być znacznie zaniżona z uwagi na występujący proces dehydrogenacji, który zazwyczaj nie jest uwzględniany. Dlatego proponuje oznaczać zmiany masy i stosunek Fe²⁺/Fe³⁺ w próbkach po transformacjach termicznych w celu uzyskania rzeczywistych ilości oraz dodatkowo analizować produkty gazowe wydzielające się z próbki podczas grzania np. za pomocą spektrometrii masowej. Doktorantka przestrzega przed używaniem geotermometru bazującego na składzie chemicznym chlorytu jeśli stosunek Fe³⁺/Fe_{tot} i zawartość OH w strukturze, będących efektem dehydrogenacji, nie będą uwzględniane.

Wyniki badań mgr inż. Małgorzaty Lempart są ważne dla modelowania ilości wody uczestniczącej w procesach zachodzących w strefach subdukcji, jak również w procesach wietrzenia czy niskotemperaturowych procesach magmowych. Ponadto mogą służyć jako wskaźnik występowania glinokrzemianów zawierających Fe²⁺ na innych ciałach Układu Słonecznego, a dehydrogenacja może stanowić alternatywne dla serpentynizacji źródło H₂

lub przyczyniać się do powstawania abiotycznego metanu. Jej prace mogą służyć dynamicznie rozwijającej się astrogeologii.

Opublikowanie wyników badań stanowiących podstawę ubiegania się o tytuł doktora przed jego nadaniem zwalnia recenzenta z konieczności oceny merytorycznej wyników zawartych w cyklu publikacji. Tego dokonali już recenzenci powołani przez edytorów czasopisma. W mojej ocenie, przedstawiając do recenzji rozprawę doktorską, doktorantka wykazała się posiadaniem gruntownej wiedzy, predyspozycjami do prowadzenia prac naukowych, umiejętnościami przeglądu literatury, doboru i obsługi sprzętu badawczego, interpretacji pozyskanych wyników, oraz pracy w zespole. Ponadto sprawnie posługuje się zarówno językiem ojczystym jak i angielskim. Opublikowane artykuły przeszły wymaganą procedurę i były weryfikowane merytorycznie, językowo i technicznie, natomiast dołączony komentarz jest opracowany wzorowo. Wkradło się jedynie kilka drobnych błędów (strona 12 wiersz 6 od góry: ma być „zawierające”; strona 17 wiersz 6 od góry: nie jest potrzebny przecinek; strona 18 wiersz 19 od góry: ma być „wzrastającą”; strona 26 wiersz 25 od góry: ma być „from”; strona 45 wiersz 7-8 od góry: zdanie jest niekompletne; strona 46 wiersz 21 od góry: brak spacji).

Ze swojej strony chciałabym zasugerować mgr inż. Małgorzacie Lempart dopracowanie geotermometrów chlorytowych. Doktorantka wskazała ich słabe strony, jednakże geolog poszukuje możliwości dokładnego, prostego i taniego sposobu określania temperatur i ciśnień towarzyszących procesom geologicznym, które często zachodzą na siebie w czasie i są trudne do opisanie/odtworzenia.

Podsumowując stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Małgorzaty Lempart, złożona z dwóch spójnych tematycznie opublikowanych artykułów naukowych wspartych ich streszczeniem stanowi oryginalne rozwiązanie problemu badawczego i całkowicie spełnia wszystkie wymagania stawiane rozprawom doktorskim określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych oraz stopniach i tytułach w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595, z 2003 r. z późniejszymi zmianami: Dziennik Ustaw Nr 164, poz. 1365 z 2005 roku) i wnoszę o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego i publicznej obrony. Moim zdaniem wysoki poziom recenzowanej rozprawy, która wnosi znaczący wkład naukowy w poznanie minerałów z grupy chlorytów, podparty bogatym jak na krótki staż pracy dorobkiem naukowym doktorantki upoważnia do wniosku o jej wyróżnienie. Proponuję również zgłosić tę rozprawę do konkursu organizowanego przez Polskie Towarzystwo Mineralogiczne na najlepszą pracę doktorską.

Z poważaniem

Justyna Ciesielczuk