

SUMMARY IN POLISH

Apatyt jako wskaźnik procesów wtórnych przekształceń zachodzących w pasie zieleńcowym Barberton (Republika Południowej Afryki).

Celem niniejszej pracy doktorskiej było wykorzystanie zestawu danych dotyczących składu i struktury apatytów do rekonstrukcji środowiska powstawania fosforanów we wczesnym archaiku, jak również analiza i opis cech charakterystycznych dla pierwotnych fosforanów pochodzenia osadowego i magmowego, jak i wtórnych, przekształconych w wyniku oddziaływania z roztworami. Szczególną uwagę poświęcono koncentracjom pierwiastków śladowych i lotnym, i ich zachowaniu w czasie wtórnych przekształceń. W badaniach zastosowano szerokie spektrum metod analitycznych – katodoluminescencji (CL), mikroskopy elektronowej (EPMA), spektroskopii podczerwieni (FTIR), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie z próbkowaniem za pomocą odparowania laserowego (LA-ICP-MS). Praca dostarczyła wglądu w relacje między sygnaturami pierwotnymi i wtórnymi wynikającymi z powstawania / transformacji apatytów.

Na pracę składają się dwie publikacje. Pierwsza opublikowana w *American Mineralogist* nosi tytuł „(Ca-Y)-phosphate inclusions in apatite crystals from Archean rocks from the Barberton Greenstone Belt and Pilbara Craton: First report of natural occurrence”. Opisano w niej nowe fazy fosforanowe w apatytach ze skał osadowych pasa zieleńcowego Barberton i kratonu Pilbara. Pierwsza z zaobserwowanych faz o wzorze $\text{Ca}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ krystalizuje w układzie regularnym (grupa przestrzenna I-43d) $a = 0.983320(5) \text{ nm}$, $V = 0.950790(8) \text{ nm}^3$, $Z = 4$ i $D_x = 3.45 \text{ Mg m}^{-3}$. Druga zaobserwowana faza to $\text{CaYP}_7\text{O}_{20}$. Ten ultrafosforan wapnia i itru krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna C2/c) z następującymi parametrami komórki elementarnej: $a = 24.666 \text{ Å}$, $b = 6.850 \text{ Å}$, $c = 10.698 \text{ Å}$, i $\beta = 107.40^\circ$. Na podstawie obecności tych fosforanów i specyficznych tekstur zaobserwowanych przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego argumentujemy znaczenie procesów rozpuszczania-wytrącania (ang. *dissolution-reprecipitation*) w procesie tworzenia tych faz fosforanowych. Zebrane dane wskazują, iż temperatura nie była głównym parametrem kontrolującym krystalizację faz $\text{Ca}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ i $\text{CaYP}_7\text{O}_{20}$. Zamiast tego, kompleksy REE-F w roztworze wodnym i specyficzny budżet REE i Y w apatycie były prawdopodobnie odpowiedzialne za ich krystalizację w skałach archaicznych pasma zieleńcowego Barberton. Przeprowadzone w mikro- i nanoskali badania poszerzyły naszą wiedzę na temat procesów rozpuszczania-wytrącania w środowiskach naturalnych. Spowodowały jednak pojawienie się dodatkowych pytań o powszechność procesów i

zachowanie substancji lotnych, pierwiastków śladowych, pierwiastków ziem rzadkich i grup OH w czasie wtórnych procesów.

Druga publikacja o tytule "Archaean phosphates: a case study of transformation processes in apatite from the Barberton greenstone belt" została opublikowana w Contribution to Mineralogy and Petrology. Jej celem było ustalenie wrażliwości fosforanów na wtórne procesy i określenie ścieżki ich przekształceń. Ocena stopnia transformacji jest kluczowa dla weryfikacji danych o parametrach paleo-środowiska. W związku z tym wybrano szeroki zakres próbek, aby uwzględnić całą złożoność i różnorodność, a także cechy petrologiczne i geochemiczne skał z pasa zieleńcowego Barberton. Na podstawie uzyskanych wyników wyróżniono trzy generacje fosforanów.

Pierwsza grupa jest obserwowana w wytrąconych z wody morskiej czertach i wstęgowych rudach żelaza. Apatyty tej grupy są fluoro-hydroksyapatytami i charakteryzują się płaskimi profilami pierwiastków ziem rzadkich o pozytywnej anomalii Eu i wysokim wskaźnikiem Y/Ho w zakresie 54–70. Brak jest jakichkolwiek widocznych przekształceń apatytów tej grupy w mikro- i nanoskali. Widma w podczerwieni wskazują, że są one względnie bogate w wodę.

Apatyty grupy drugiej wykazują wiele cech wskazujących na zaawansowane przekształcenia. Ich profile ziem rzadkich są wyraźnie zubożone w lekkie i ciężkie ziemie rzadkie. Apatyty tej grupy są fluorapatytami i charakteryzują się brakiem wody na pozycji X. Badania w nanoskali wskazują na obecność wielu tekstur wskaźnikowych dla wtórnych przekształceń. Grupa ta obserwowana była w skałach pochodzenia osadowego jak również magmowego.

Ostatnia grupa jest reprezentowana przez apatyty pochodzenia magmowego, które częściowo zachowały swoje magmowe pochodzenie. Apatyty są fluoroapatytami, a ich profile ziem rzadkich są wzbogacone w lekkie ziemie rzadkie i charakteryzują się wyraźną negatywną anomalią Eu. Obrazowanie w mikro- i nanoskalach wskazuje, że apatyty tej grupy częściowo zachowały sygnaturę swojego magmowego pochodzenia.

Wydaje się, że praca ta otwiera nowe możliwości formułowania tematów badawczych, które dałyby nam szansę zrozumienia wczesnej ewolucji Ziemi. Jako, że niektóre z analizowanych apatytów częściowo zachowały swoje pierwotne cechy; mogą być użyte do rekonstrukcji archaicznych systemów abiotycznych. Niestety wiedza na temat ram czasowych wtórnych procesów, jak również systemów hydrotermalnych generujących fluidy powodujące przekształcenia fosforanów pasa zieleńcowego Barberton jest bardzo ograniczona. Dlatego dalsze badania są wskazane.

SUMMARY

Presenting these doctoral dissertation results allows the evaluation of apatites from different Archaean formations, not only from the Barberton greenstone belt, and regardless of the environment of apatite origin, as it covers practically the entire spectrum of environments from sedimentary through igneous to metasomatic. Consequently, apatite might indicate whether the results obtained in different studies concern the Archaean environment rather than later transformations. However, we do not know anything about the age of such secondary transformations. The ages of the Hooggenoeg and Mendon formations in the BGB are well defined at 3.445 and 3.298 Ga, respectively (Knauth and Lowe, 2003). In contrast, the time frames of secondary alterations are completely unknown. We cannot even be sure that alteration occurred in the Archaean. The answer to this question would be fundamental. Knowledge regarding hydrothermal systems that generated fluids is also limited. We do not even know whether with the current state of knowledge and technology, phosphates are suitable to answer this question. Possibly, other minerals would be more suitable. However, although apatite is an accessory phase, it occurs in a wide range of geologic and biologic settings on Earth and beyond. Apatites from Archaean rocks had not been examined in detail. The present studies provide the first more comprehensive insight into domains preserving original and secondary characteristics. This work seems to open new possibilities to formulate research subjects that would give us the chance to understand early Earth evolution (if the dated alteration process is Archaean) or younger, post-Archaean evolution. Thus, further research is required.