

Prof. dr hab. Bogusław Bagiński  
Katedra Geochemii, Mineralogii i Petrologii  
Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski  
b.baginski1@uw.edu.pl

Warszawa, 4 stycznia 2024 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej mgr Fabiana Tramma zatytułowanej „*Micro- to nanoscale constraints on fluid-induced alteration processes of zircon, monazite and xenotime – experiments and nature*”

Recenzję niniejszej rozprawy doktorskiej przygotowałem na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk, zgodnie z jej decyzją z dnia 27 października 2023 roku. Promotorem ocenianej rozprawy jest dr hab. Bartosz Budzyń, prof. ING PAN.

Przedłożona do oceny praca jest liczącą 176 stron monografią (149 stron tekstu w języku angielskim w formacie A4, wraz ze spisem literatury, na który składa się 252 pozycji). W tekście znajduje się 8 tabel oraz 42 figury. Praca, według spisu treści podzielona jest na 6 rozdziałów

### **Tematyka rozprawy.**

Pierwsze dwa rozdziały (ok. 20% objętości dysertacji) to wstęp prezentujący czytelnikowi informacje z zakresu mineralogii i petrologii dotyczące cyrkonu, monacytu oraz ksenotymu, które są minerałami badanymi w pracy. Oprócz tego autor zarysowuje obecny stan wiedzy dotyczący procesów przemian hydrotermalnych wspomnianych minerałów. Rozdział trzeci, po krótkim wprowadzeniu (opis próbek, użytych metod i zarys geologii terenu, z którego pochodzą badane dalej minerały) przynosi wyniki badań naturalnych cyrkonów i ksenotymów z Piławy Górnej uzyskanych z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronów (TEM) oraz spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzoną ablacją laserową (LA ICP-MS). Rozdział czwarty, najbardziej obszerny (50 stron tekstu) to rezultaty badań monacytów i ksenotymów uzyskanych w wyniku

eksperymentów hydrotermalnych (dostarczone doktorantowi przez promotora) oraz naturalnych próbek minerałów pochodzących z Madagaskaru (monacyt) oraz Piławy Górnej (ksenotym). Do badań zastosowano tu głównie metody mikrospektroskopii ramanowskiej wsparte analizami ICP MS LA oraz mapami rozkładu koncentracji pierwiastków (WDS) wykonanymi na mikrosondzie elektronicznej. Pracę kończy 3-stronnicowy rozdział podsumowania wyników oraz obszerny spis literatury.

## **Rezultaty**

Wyniki badań cyrkonu z Piławy Górnej opisują różne procesy zmian, które zachodzą w skali submikronowej i mikronowej. Podkreślają specyficzne cechy teksturalne w zmienionym mineralu, jego składzie i układzie strukturalnym. Badany cyrkon wykazuje zapis wielu zmian, w tym procesów dyfuzyjno-reakcyjnych indukowanych roztworami alkalicznymi w strefie centralnej badanego kryształu oraz procesów rozpuszczania i rekrytalizacji w strefie brzeżnej, prowadzących do powstawania mikroporowatości oraz wtórnych mikro i nano-inkluzyj faz bogatych w jony Fe, uraninitu, coffinitu i torytu w obecności fluidu bogatego w jony żelaza i alkalia.

Doktorant wskazuje, iż fluidy zasobne w jony Fe zmieniły również współkrytalizujący ksenotym. Nastąpiło to poprzez sprzężone procesy rozpuszczania i rekrytalizacji czemu towarzyszyło powstawanie niejednorodnych strukturalnie i chemicznie stref, mikroporowatości i krystalizacji, podobnie jak w cyrkonie, krzemianu Fe, roztworu stałego coffinitu i torytu oraz uraninitu. Ponieważ akumulacja inkluzyj bogatych w U i Th w cyrkonie i ksenotymie może powodować generowanie wysokiej dawki promieniowania alfa, następuje amorfizacja cyrkonu, a nawet ksenotymu, który z reguły jest bardziej odporny. Zróznicowanie procesów zmian hydrotermalnych zostało uchwycone dzięki zastosowaniu precyzyjnej analizy koncentracji pierwiastków śladowych z pomocą metody LA-ICP MS oraz badań z użyciem transmisyjnego mikroskopu elektronicznego. Pozwoliło to określić charakterystykę geochemiczną i uchwycić mikrotekstury stref ulegającym przemianom w mikro i nanoskali. Jako podsumowanie autor przedstawia szkic modelu (Fig. 18) przemian, gdzie wyznacza strefy powstałe w wyniku procesu dyfuzji oraz sprzężonego rozpuszczania i rekrytalizacji wraz z modelem transportu pierwiastków zaangażowanych w procesy przemian.

Szczególną wagę autor przywiązał do wykorzystanie metod spektroskopii Ramana do badań kryształów monacytu i ksenotymu pochodzących zarówno z eksperymentów laboratoryjnych (wykonanych wcześniej i opublikowanych przez promotora) jak i kryształów naturalnych, pochodzących z Ankazobe (Madagaskar) oraz Piławy Górnej. Pokazują one w jaki sposób zmiany strukturalne spowodowane procesami przemian hydrotermalnych znajdują odzwierciedlenie w różnych charakterystykach spektralnych. Zmiany te obejmują przesunięcia pozycji pików, poszerzenia pasm i zwężenia oraz zmiany intensywności i poszerzenia charakterystycznych dla REE efektów fluorescencji. I tak np. w monacycie wartość FWHH symetrycznego pasma rozciągania  $\nu_1(\text{PO}_4)$  dostarcza cennych informacji o właściwościach strukturalnych minerału. Jego poszerzenie jest wynikiem różnego stopnia degradacji struktury krystalicznej przez promieniowanie powstające w wyniku rozpadu U i Th. Z drugiej strony znaczne zwężenie pasma w połączeniu ze zubożeniem U, Th i Pb oraz wzbogaceniem Ca wskazuje na rekrytalizację domen w wyniku indukowanych fluidami procesów rozpuszczania i rekrytalizacji. Z kolei postępujące zwężenie pasma w podwyższonych temperaturach, w domenach chemicznie nienaruszonych, wskazuje na możliwe procesy wyżarzania termicznego.

Widma ksenotymu z kolei wykazują efekty fluorescencji w zakresie podstawowych cech widma Ramana (ok.  $100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ ) wzbudzonych za pomocą laserów 532 nm i 633 nm.

## Ocena rozprawy

Do udokumentowania tez postawionych w rozprawie doktorant zastosował odpowiednio dobrane, a zarazem zaawansowane i stosunkowo unikalne narzędzia analityczne. Autor udowodnił, że potrafi je zastosować oraz wyciągnąć poprawne wnioski z uzyskanych z ich pomocą pomiarów. Wnikliwe obserwacje stref przemian z różnorodnych próbek cyrkonu, monacytu i ksenotymu poparte są doskonałą ilustracją fotograficzną badanych tekstur powstających w wyniku naturalnych jak i sztucznie indukowanych przemian hydrotermalnych. Zastosowane metody analityczne, czyli transmisyjny mikroskop elektronowy (również w modzie HRTEM), elektronowy mikroskop skaningowy, mikrospektrometria Ramana oraz dopełniające je metody badania składu w mikroobszarze czyli ICP MS LA i mikrosonda elektronowej to zestaw bardzo dobrze dobrany do rozwiązania postawionego zadania. Wykonane z ich pomocą pomiary doprowadziły autora do ciekawych konkluzji, które pozwalają lepiej poznać naturę obserwowanych przemian. Zagregowane i odpowiednio zinterpretowane dane umożliwiły

zmierzenie i opisanie procesów przemian spowodowanych oddziaływaniem roztworów hydrotermalnych. Pokazują one rosnącą, wraz z szerszym stosowaniem metody, rolę mikrospektroskopii ramanowskiej w badaniach stref przemian wtórnych minerałów. Dotyczy to wyboru odpowiednich miejsc wykonywania analiz, identyfikacji powstających faz wtórnych o wymiarach submikronowych, identyfikacji podstawowych przejść fazowych i zmian strukturalnych spowodowanych zmianą. Tu należy wskazać zauważoną przez doktoranta rolę spektroskopii ramanowskiej przy identyfikacji stref monacytu i ksenotymu wykorzystywanych do datowania minerałów.

Ciekawe spostrzeżenia praktyczne natury technicznej, dotyczące unikania stosowania laserów 488 nm i 780 nm ze względu na rozległe efekty fluorescencji obecne w widmach monacytu i ksenotymu są też cenną wskazówką, ważną dla badaczy tych faz mineralnych, wniesioną przez autora.

Podsumowując, doktorant jednoznacznie wykazuje, że jest w stanie swobodnie spożytkować rezultaty różnych zaawansowanych metod analitycznych, aby skutecznie uzyskać założone cele pracy. Autor skwapliwie korzysta z możliwości czerpania wiedzy z najlepszych źródeł. Najlepszym przykładem jest tu współpraca z wybitnym specjalistą od technik transmisyjnej mikroskopii elektronowej profesorem Richardem Wirthem z GFZ Potsdam, która zaowocuje, mam nadzieję dalszymi ciekawymi badaniami i publikacjami z zastosowaniem tych bardzo pomocnych w badaniach minerałów, a w Polsce ciągle mało stosowanych, technik transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

W każdym nawet bardzo starannie przygotowanym jak te opracowaniu można dostrzec pewne drobne braki. I w tym miejscu mojej recenzji przyszedł moment na wskazanie, może subiektywne, kilku niedociągnięć, które nie zmieniają mojej wysokiej oceny pracy. Pozwoliłem sobie dołączyć je osobno w dodatkowym pliku.

Pragnę podkreślić, że powyższe uwagi nie wpływają na wysoką i jednoznacznie pozytywną ocenę wyników badań zaprezentowanych przez doktoranta. Pewne moje wątpliwości nasuwają jedynie liczne powołania się w pierwszej części rozprawy na opublikowaną już pracę Tramm i inni (2021), której tematyka częściowo pokrywa się z badaniami przedstawionymi w rozdziale 3. W moim odczuciu bardziej jednoznaczne i lepiej ocenione byłoby oparcie dysertacji o dwie duże publikacje, pierwszą dotyczącą badań cyrkonu i ksenotymu za pomocą technik TEM i ICP (tak jak to już uczyniono) oraz drugą, bazującą na badaniach monacytu i ksenotymu w oparciu o mikrospektroskopię Ramana i ICP MS LA.

## **Konkluzja**

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pana magistra Fabiana Tramma świadczy o dobrym opanowaniu zróżnicowanego warsztatu metodologicznego oraz naukowego przez kandydata na stopień doktora, a sformułowane w dysertacji wnioski walnie wzbogacają wiedzę o procesach przemian hydrotermalnych minerałów akcesorycznych zasobnych w aktywności i REE.

Stwierdzam, że przedłożona rozprawa spełnia wymogi stawiane pracom doktorskim w świetle przepisów ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2022 r. poz. 574 ze zm.) i wnioskuję o dopuszczenie Pana magistra Fabiana Tramma do dalszych etapów przewodu doktorskiego.