

Prof. dr hab. inż. Adam Pieczka  
Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie  
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska  
Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii  
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30

Kraków, 5 sierpnia 2024 r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej **mgr Katarzyny Skrzyńskiej**

### *Zeolite mineralization of pyrometamorphic rocks from the Hatrurim Basin, Israel*

przygotowana na zlecenie Rady Naukowej Instytutu Nauk o Ziemi  
Wydziału Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach  
z dnia 12 lipca 2024 r.

Promotorem dysertacji jest Prof. dr hab. Evgeny Galuskin

### *Informacje ogólne*

Oceniana rozprawa składa się z trzech oryginalnych prac Pani Katarzyny i współpracowników publikowanych w latach 2022–2023 w międzynarodowych czasopismach mineralogicznych *Lithosphere*, *American Mineralogist* i *Mineralogical Magazine*:

1. Skrzyńska, K., Cametti, G., Galuskina, I., Vapnik, Y., Galuskin, E. (2022) Flörkeite,  $(K_3Ca_2Na)[Al_8Si_8O_{32}] \cdot 12H_2O$ , A rare zeolite from pyrometamorphic rocks of the Hatrurim Complex, Izrael. *Lithosphere*, 2022, ID1343791,
2. Skrzyńska, K., Cametti, G., Galuskina, I., Vapnik, Y., Galuskin, E. (2023) Gismondine,  $Sr_4[Al_8Si_8O_{32}] \cdot 9H_2O$ , a new strontium dominant orthorhombic zeolite of the gismondine series from the Hatrurim Complex, Izrael. *American Mineralogist*, 108, 249–258,
3. Skrzyńska, K., Cametti, G., Juroszek, R., Schäfer, Ch., Galuskina, I. (2023) New data on minerals with the GIS framework-type structure; gismondine-Sr from the Bellerberg volcano, Germany, and amicitte and Ba-rich gismondine from the Hatrurim Complex, Izrael. *Mineralogical Magazine*, 87, 443–454.

Współautorzy wymienionych prac deklarują udział własny Doktorantki na poziomie 70%.

Podstawowym materiałem badawczym wykorzystanym podczas realizacji rozprawy była kolekcja próbek skalnych ‘Nowe minerały skał pirometamorficznych’ zebrana przez Promotora dysertacji Prof. dr hab. E. Galuskina (a zapewne i jego małżonkę) w trakcie wcześniejszych ekspedycji na teren kompleksu Hatrurim. Ponadto, Doktorantka uzupełniła ten materiał o próbki zebrane podczas 1-tygodniowego rekonesansu terenowego na tym obszarze w listopadzie roku 2022, jakkolwiek z uwagi na ogólnoswiatowe restrykcje pandemiczne (2020–2022) i sytuację polityczną w Strefie Gazy (2023), jej pierwotne zamierzenia terenowe, jak przyznaje, nie zostały w całości zrealizowane. W badaniach zebranego materiału wykorzystano powszechnie stosowane metody badania ciała stałego jak

mikroskopia optyczna, mikroskopia skaningowa z EDS, spektroskopia Ramana, mikrosonda elektronowa, i dyfrakcja rentgenowska na pojedynczym kryształ. Zestaw tych metod pozwala scharakteryzować jednoznacznie skład chemiczny oraz strukturę badanych faz oraz daje jednoznaczne informacje w zakresie relacji paragenetycznych pomiędzy opisywanymi minerałami z grupy zeolitów, a innymi znajdującymi się w ich najbliższym sąsiedztwie.

### *Ocena dysertacji*

Dysertacja składa się z dwóch zasadniczych części poprzedzonych wymaganymi streszczeniami w języku angielskim i polskim. W części wstępnej Doktorantka skrótowo omawia geologię kompleksu Hatrurim, budowę strukturalną zeolitów, cel badań oraz zastosowaną metodologię, a także rezultaty w formie podsumowania wspomnianych artykułów, które dołączone w formie kopii stanowią zasadniczą część pracy. Dane te poprzedzone są alfabetyczną listą użytych skrótów oraz również alfabetyczną listą wzmiankowanych w tekście minerałów wraz z wyidealizowanymi wzorami ogniów krańcowych zaaprobowanych przez IMA CNMNC. W tej części wstępnej, która miała w swoim zamiarze przybliżyć czytelnikowi cel, sposób realizacji oraz osiągnięte rezultaty prowadzące do finalnych konkluzji, wedle mojej opinii brakuje trochę ogólnych informacji, np. w opisie kompleksu Hatrurim można było przedstawić w formie tabeli listę kilkudziesięciu odkrytych tu minerałów wraz z ich wzorami, zaś podrozdział *Zeolite minerals* powinno się raczej zatytułować *'Zeolite-group minerals'* nawiązując do oficjalnie przyjętej przez IMA CNMNC klasyfikacji minerałów grupy zeolitu [Coombs i in. (1997) Recommended nomenclature for zeolite minerals; report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *The Canadian Mineralogist*, 35, 1571–1606; *Mineralogical Magazine*, 62, 533–571]. Z kolei w opisie rezultatów można było z wielu przedstawianych tu danych zrezygnować bowiem są one zawarte w dołączonych kopiach publikacji stanowiących zasadniczą treść dysertacji i, jako takie, stanowią zbędne powtórzenie. Podrozdział *Two series of GIS-type minerals – nomenclature implications* mógłby być połączony z konkluzjami i stanowić w większym stopniu własne odniesienie się Doktorantki do pozycji badanych i odkrywanych minerałów w oficjalnej klasyfikacji minerałów tejże grupy, szczególnie w sytuacji użycia słowa 'series'. Słowo to użyte w oficjalnej klasyfikacji z roku 1997 obecnie odnosi się do pojęcia 'subgrupy', więc jak rozumieć go w stwierdzeniach używanych przez Doktorantkę? Czy to oznacza, że gismondyn-Ca i gismondyn-Sr należą od dwóch odrębnych serii zeolitów charakteryzujących się strukturą typu gismondynu? Jeżeli słowo 'szereg' zastąpić obecnie stosowanym pojęciem 'subgrupy' to oznaczałoby, że te dwa minerały mając ten sam rdzeń nazwy sugerujący przynależność klasyfikacyjną do subgrupy gismondynu, musiałyby tworzyć dwie odrębne subgrupy. Jakkolwiek stwierdzenie takie wydaje się absurdalne, to jednak nie jest ono całkiem oderwane od rzeczywistości strukturalnej bowiem porównanie zeolitów z gismondynowym szkieletem struktury przedstawione przez autorów w tabeli 1 artykułu opisującego gismondyn-Sr jednoznacznie pokazuje, że gismondyn-Ca, garronit-Ca, garronit-Na, amicyt i gobbinsyt

charakteryzują się prawie takimi samymi parametrami strukturalnymi ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) ulegającymi co najwyżej permutacji, z kątem  $\beta$  równym lub bliskim  $90^\circ$ , zaś gismondyn-Sr, a także gismondyn-Ba, wykazują zdecydowanie odmienne parametry komórki elementarnej, w tym kąta  $\beta$  osiągającego  $> 100^\circ$  w gismondycie-Ba. Ponadto metrycznie rombowa struktura gismondynu-Sr może formalnie być strukturą jednoskośną z kątem  $\beta \approx 90^\circ$  w zakresie błędu pomiarowego, a więc być strukturą pseudorombową.

Trzy prace stanowiące podstawę dysertacji zostały opublikowane w najbardziej renomowanych czasopismach mineralogicznych *Lithosphere*, *American Mineralogist* i *Mineralogical Magazine*. Jako takie wszystkie podlegały ocenie recenzenckiej przez wybranych przez redakcje tych czasopism recenzentów rekrutujących się ze specjalistów klasy światowej, w tym zapewne dwóch o charakterze bardziej ogólnym (geolog / mineralog) oraz trzeciego (krytalograf) z uwagi na prezentowane wyniki badań strukturalnych: flörkeitu (drugie wystąpienie w świecie), gismondynu-Sr (holotyp nowego minerału), oraz gismondynu-Sr, amicitu i wzbogaconego w Ba gismondynu-Ca, reprezentujących odpowiednio drugie, jedno z nielicznych oraz pierwsze znane wystąpienie. Propozycja nowego minerału, gismondynu-Sr, była wcześniej recenzowana przez 20 członków CNMNC ze skutkiem 19 głosów pozytywnych i 1 wstrzymującym się dla minerału oraz 19 głosów pozytywnych oraz 1 negatywnym dla użytej w tym zgłoszeniu propozycji nazwy 'nahaltamaryt'. Niewątpliwie w trakcie procesu recenzyjnego każdej z tych prac, a także prac edycyjnych prowadzonych przez redakcje odpowiednich czasopism przygotowujących te manuskrypty do publikacji, zostały poprawione wszystkie zauważone niedociągnięcia, tak więc próżno ich szukać obecnie w opublikowanych artykułach. Jako kolejny recenzent tych prac muszę przyznać, że wszystkie oceniane prace są oryginalnymi osiągnięciami ich zespołów autorskich, w tym z 70%-udziałem Doktorantki, które oceniam bardzo wysoko poprzez fakt prawie perfekcyjnego przygotowania edycyjnego danych empirycznych stanowiących podstawę wnioskowania do CNMNC o zaaprobowanie nowego minerału oraz bazujących na nich prac dokumentacyjnych. Doktorantka, swoje zaangażowanie w przygotowanie tych artykułów określiła na 70%, co zostało potwierdzone podpisami współautorów. Zakres jej zaangażowania obejmuje prace terenowe, opis asocjacji mineralnych z użyciem mikroskopu optycznego i skaningowego, przygotowanie próbek do badań mikrosondowych oraz analizę rezultatów tych badań, badania spektroskopowe i ich interpretację, preparatykę kryształów do badań strukturalnych oraz interpretację tych badań, w tym wizytę w laboratorium w Brnie w Szwajcarii w ramach grantu NCN Preludium-bis, przygotowanie manuskryptów oraz prowadzenie korespondencji z CNMNC oraz redakcjami czasopism jako tzw. autor korespondujący. Zwróćmy uwagę, iż aktywności te obejmują cały proces dokumentacji badanych minerałów z jednym małym wyjątkiem, tj. pomiarem z użyciem dyfrakcji na pojedynczym kryształcie dostarczającym niezbędne dane strukturalne.

Lektura artykułów, ale też mój dostęp do danych CNMNC poprzez fakt bycia reprezentantem Polski w tej Komisji skłania mnie jednak do pewnych refleksji. Autorzy pierwotnej propozycji nazwy nowego minerału 'nahaltamaryt' zdecydowali finalnie zmienić ją na 'gismondyn-Sr' bazując na

negatywnej uwadze jednego z członków Komisji, chociaż 19 pozostałych głosowało za oryginalną nazwą zawartą w propozycji. Nie wiem, czy zmiana ta była dyskutowana wcześniej z Przewodniczącym CNMNC, bowiem obowiązującą nazwą powinna być ta przegłosowana większością przez członków Komisji (zwracam tu uwagę na zapewnienie autorów ‘the new mineral, gismondine-Sr, as well as its name has been approved by the CNMNC-IMA’. W sytuacji różnic strukturalnych, pierwotna nazwa ‘nahaltamaryt’ wydaje się być o wiele bezpieczniejszą aniżeli ta pokazana w publikacjach, tj. gismondyn-Sr, ponieważ pozwala ona traktować ten nowy minerał ze szkieletem struktury o topologii gismondyny podobnie jak amicyt, garronit-Ca, garronit-Na, czy gobbinsyt wykazywane przez autorów jako zeolity o takiej topologii, jakkolwiek nie należące do subgrupy gismondynu (moje wyjaśnienia tego problemu znajdują się poniżej). Przypisanie (poprzez rdzeń nazwy) do subgrupy gismondynu pociąga wiele znaków zapytania, a najważniejsze z nich to: (1) czy zmiana kationu wymiennego z  $\text{Ca}^{2+}$  w gismondynie-Ca ( $^{\text{VI}}1.06\text{--}^{\text{VIII}}1.12 \text{ \AA}$ ) na  $\text{Sr}^{2+}$  w gismondynie-Sr ( $^{\text{VI}}1.26\text{--}^{\text{VIII}}1.31 \text{ \AA}$ ) może powodować tak silną zmianę komórki elementarnej (z M na O) z całkowicie różnymi parametrami  $a$ ,  $b$ , i  $c$  różniącymi się o kilka  $\text{\AA}$ , oraz prawie dwukrotną zmianę objętości komórki elementarnej  $V$ ? (2) dlaczego w gismondynie-Ca wartość  $Z = 2$ , a w gismondynie-Sr  $Z = 1$ ? (3) jeżeli substytucja kationów kanałowych zmienia komórkę elementarną to przy tym samym szkielecie strukturalnym zmiana objętości komórki elementarnej powinna być liniową funkcją średniego rozmiaru kationu kanałowego; (4) okupacja pozycji kanałowej C2B była udokładniana względem K, więc jak interpretować średnią długość wiązania  $\langle \text{C2B-O} \rangle = 2.054 \text{ \AA}$  przy  $r_K \sim 1.50 \text{ \AA}$  kiedy suma promieni jonowych  $\text{K}^+$  i  $\text{O}^{2-}$  jest równa około  $\sim 2.85 \text{ \AA}$ , a różnica obu wartości to aż  $\sim 0.80 \text{ \AA}$ ? Dlaczego nie wykonano analizy sum sił wiązań (bond-valence analysis)?

Kilka innych uwag szczegółowych odnoszących się do gismondynu-Sr:

- Na stronie tytułowej tej publikacji mamy informację w sekcji Introduction: ‘The following seven mineral species are included in gismondine subgroup: gismondine-Ca, gismondine-Sr, amicyte, garronite-Ca, garronite-Na, and gobbinsite’. Brakuje tutaj cytowania, które byłoby w tym miejscu bardzo ważne bowiem MINDAT klasyfikuje te zeolity aż w 3 podgrupach (gismondyny, garronitu i gobbinsytu), zaś oficjalne zestawienie minerałów przygotowane przez IMA CNMNC (IMA Master List with groups), zeolity traktuje jako supergrupę, nie wydzielając na razie żadnej grupy i subgrupy. Stąd sądzić można, iż CNMNC oczekuje nowej klasyfikacji minerałów tejże supergrupy, niejako ‘lekceważąc’ klasyfikację Coombs i in. (1997), lub też o niej zapominając.
- ‘The water content was based on stoichiometry...’: Pokazując we wzorze nowej gismondyny-Sr 9 cząsteczek wody, pojawia się pytanie czym była wspomniana bazowa stechiometria, skoro znana wcześniej gismondyna-Ca zawiera 8 cząsteczek wody we wzorze idealnym?
- Dlaczego całkowita okupacja pozycji sieciowych typu  $\text{W4} + \text{W4A} + \text{W4B} + \text{W4C}$  jest większa aniżeli 1 molekula  $\text{H}_2\text{O}$ , jeżeli te pozycje wzajemnie się wykluczają?

- Niektóre długości wiązań udokładnione dla kationów kanałowych są bardzo problematyczne, np.  $^{C1A}Ca-W4A O = 1.80(4) \text{ \AA}$ ,  $^{C1B}Na-W4A O = 1.99(5) \text{ \AA}$ ,  $C1C-W1 O = 1.77(4) \text{ \AA}$ ,  $^{C2}Sr-W4C O = 1.76(3) \text{ \AA}$ ,  $^{C2A}K-W1 O = 1.883(17) \text{ \AA}$ ,  $^{C2B}K-W1A O = 1.96(6) \text{ \AA}$  oraz  $^{C2B}K-W4C O = 1.94(5) \text{ \AA}$ , stawiając pod znakiem zapytania realne istnienie tych pozycji sieciowych, albo brak takich wiązań przy określonym okupancie pozycji kationowej (użycie w opisie tych wiązań sformułowania ‘non-occurring short distances...’ wskazywałoby tę drugą alternatywę). Wtedy jednak koordynacje i obliczone średnie długości wiązań kationów są inne aniżeli wykazane w Tabeli 6, np. dla  $^{C2}Sr$  wykazano koordynację 7 z jednym bardzo krótkim wiązaniem  $^{C2}Sr-W4C O = 1.76(3) \text{ \AA}$  oraz dwoma wiązaniem  $^{C2}Sr-W1 O = 2.654(12) \text{ \AA}$  i  $^{C2}Sr-W1A O = 2.68(4) \text{ \AA}$ , które wraz z wiązaniem do innych ligandów dają średnią długość wiązania  $^{C2}Sr-O = 2.490 \text{ \AA}$ . Tymczasem, wiązanie  $^{C2}Sr-W4C O = 1.76(3) \text{ \AA}$  jest nierealne, zaś z wiązań  $^{C2}Sr-W1 O$  i  $^{C2}Sr-W1A O$  tylko jedno może zaistnieć z uwagi na krótki dystans  $^{W1O-W1A O}$ . Stąd realna koordynacja odpowiada 5 ligandom ze średnią długością wiązania  $^{C2}Sr-O \approx 2.598 \text{ \AA}$ , która to wielkość jest bliższa sumie  $r_{Sr} + r_O$  dla LK = 5 ( $1.18 \text{ \AA} + 1.38 \text{ \AA} = 2.56 \text{ \AA}$ ). Dla zaakceptowanej przez autorów koordynacji z LK = 7, długość tego wiązania wynikająca z promieni Shannona (1976) jest w przybliżeniu równa  $1.21 \text{ \AA} + 1.38 \text{ \AA} = 2.59 \text{ \AA}$ , różniąc się wyraźnie  $\langle^{C2}Sr-O\rangle$  wykazywanej Tabeli 6 publikacji ( $2.490 \text{ \AA}$ ). Identyczna sytuacja dotyczy okupantów pozostałych pozycji kanałowych.
- Praktycznie identyczna sytuacja dotyczy struktury gismondynu-(Sr) opisywanego w pracy Skrzyńska i in. (2023). Podawane dane strukturalne (Selected interatomic distances...; Tabela 6) są bardzo trudno analizowane z powodu zapisania ich tylko za pomocą symboli pozycji sieciowych podając pełne najbliższe otoczenie pozycji centralnej, tj. podając równocześnie odległości do najbliższych kationów, jak i anionów. Utrudnia to bardzo analizę średnich długości wiązań kation – tlen dla okupantów tych pozycji sieciowych.
- W tej samej pracy mamy stwierdzenie: „On the basis of the current rule for zeolite nomenclature (Coombs et al., 1997), the ground for gobinsite and garronite-Na distinction would be insufficient”. Nie zgadzam się z tym twierdzeniem, bowiem minerały obu subgroup łatwo rozdzielić na podstawie substytucji  $Al \leftrightarrow Si$  w szkielecie strukturalnym i ładunku kationów wymiennych. Zgadzam się z kolei ze stwierdzeniem, że amicyt, gismondyt-Ca i gismondyt-Sr mogłyby być traktowane jako jedna seria (subgrupa) zeolitów z ogniwami końcowymi: amicyt –  $K_4Na_4[Al_8Si_8O_{32}] \cdot 10H_2O$ , gismondyn-Ca –  $\square_4Ca_4[Al_8Si_8O_{32}] \cdot 16H_2O$  oraz gismondyn-Sr –  $Sr_4\square_4[Al_8Si_8O_{32}] \cdot 9H_2O$  (być może z ilością wody molekularnej i dużych kationów sprowadzonej do jednej bazowej zawartości; tutaj mamy  $10 + 4 = 14$ ,  $16$ , oraz  $4 + 9 = 13$  pozycji wymiennych wypełnionych dużymi kationami i wodą molekularną). Taki sposób spojrzenia na krystalochemię minerałów tej potencjalnej subgroup wyjaśniałby obecność Ca i Na w kryształach gismondynu-Ca, gismondynu-Sr, a pewnie nawet i -Ba.
- W publikacji n/t flörkeitu nie znalazłem żadnych uchybień.

### ***Podsumowanie***

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska Pani magister Katarzyny Skrzyńskiej *Zeolite mineralization of pyrometamorphic rocks from the Hatrurim Basin, Izrael* przygotowana w formie cyklu publikacji w renomowanych czasopismach mineralogicznych *Lithosphere*, *American Mineralogist* i *Mineralogical Magazine* świadczy o dobrym opanowaniu przez kandydatkę na stopień doktora warsztatu metodologicznego oraz naukowego. 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 2023 r. poz. 742 z późn. zm.) wnioskuję o dopuszczenie Pani magister Katarzyny Skrzyńskiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prof. dr hab. inż. Adam Pieczka

