

Sosnowiec, 24.07.2019

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

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Pani mgr inż. Urszuli Soleckiej

„Zmienność właściwości termodynamicznych roztworów stałych minerałów z szeregów
piromorfit-wanadynit oraz mimetyt-wanadynit”

przygotowanej pod kierunkiem Pana dr. hab. inż. Tomasza Bajdy, prof. AGH

1. Podstawa formalna opracowania recenzji

Podstawę formalną opracowania recenzji stanowi decyzja Rady Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH z dnia 20 maja 2019 r. oraz prośba Dziekana Pana Prof. dr. hab. inż. Jacka Matyszkiewicza o wykonanie recenzji z dnia 20.05.2019 r.

2. Przedmiot i zawartość rozprawy

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska Pani mgr inż. Urszuli Soleckiej pt. „Zmienność właściwości termodynamicznych roztworów stałych minerałów z szeregów piromorfit-wanadynit oraz mimetyt-wanadynit”. Praca składa się ze wstępu, 5 głównych rozdziałów oraz bibliografii, spisu figur, spisu tabel i spisu załączników. Tekst rozprawy liczy 167 stron i dwie strony załączników, zawiera 70 rysunków i 22 tabele.

We *Wstępie* (rozdział 1) Autorka wyjaśnia swoje zainteresowanie wybranym tematem badawczym, gdyż w obecnych czasach w związku z postępującym rozwojem ochrony środowiska na świecie wzrasta między innymi zainteresowanie minerałami supergrupy apatyty, których struktura krystaliczna może być wykorzystana jako matryca do immobilizacji metali ciężkich. Autorka także zwraca uwagę na to, że znacząca część badań nad minerałami tej grupy dotyczy kationowych podstawień izomorficznych. Dlatego wybrała ona ołowiowe człony minerałów grupy apatyty: piromorfit, $Pb_5(PO_4)_3Cl$, mimetyt, $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ oraz wanadynit, $Pb_5(VO_4)_3Cl$, żeby określić wpływ anionowych podstawień izomorficznych na właściwości termodynamiczne tych minerałów i faz pośrednich roztworów stałych piromorfit-wanadynit oraz mimetyt-wanadynit oraz zrozumieć mechanizmy powstawania i przemian

tych minerałów w środowisku.

Rozdział 2 pt. *Aktualny stan wiedzy* został napisany na podstawie danych literaturowych. W podrozdziale 2.1 (*Charakterystyka ołowiu, fosforu, wanadu i arsenu oraz ich wpływ na środowisko naturalne oraz organizmy żywe*) Autorka szczegółowo omawia zastosowanie ołowiu, fosforu, arsenu i wanadu oraz ich wpływ na środowisko oraz organizmy żywe. W podrozdziale 2.2 (*Charakterystyka minerałów z supergrupy apatytów, w tym piromorfitu, mimetytu i wanadynitu*) podano charakterystykę minerałów grupy apatyty oraz omówiono cechy fizyczne i występowanie piromorfitu, mimetytu i wanadynitu. W dwóch ostatnich akapitach Autorka omawia podstawienia izomorficzne w ołowiowych członach minerałów grupy apatyty oraz wcześniejsze badania nad syntetycznymi analogami tych faz. W dwóch ostatnich akapitach Autorka uzasadnia wybór metody syntezy z roztworów wodnych ołowiowych członów grupy apatyty. W podrozdziale 2.3 (*Wykorzystanie minerałów z supergrupy apatytów w ochronie środowiska*) Doktorantka, analizując prace badawcze dotyczące wykorzystania piromorfitu i mimetytu do immobilizacji metali ciężkich, jeszcze raz podkreśla, że piromorfit i mimetyt wykazują wysoką stabilność oraz niską rozpuszczalność w środowisku. Uzasadniając wybór tematu badawczego małą ilością prac dotyczących anionowych podstawień izomorficznych w ołowiowych członach minerałów grupy apatyty, Autorka stwierdza, że podstawienia anionowe w minerałach tej grupy mogą mieć wpływ na rozpuszczalność i stabilność w środowisku, dlatego zdecydowała się zbadać zachowanie i określić właściwości termodynamiczne faz należących do roztworów stałych dwóch szeregów izomorficznych: piromorfit-wanadynit i mimetyt-wanadynit.

W rozdziale 3 pt. *Cel pracy* Autorka wymienia cele pracy podyktowane trzema tezami:

- piromorfit, mimetyt i wanadynit oraz roztwory stałe piromorfit-wanadynit i mimetyt-wanadynit mogą krystalizować z roztworów wodnych,
- szeregi izomorficzne piromorfit-wanadynit i mimetyt-wanadynit są szeregami ciągłymi,
- anionowe podstawienia izomorficzne w szeregach piromorfit-wanadynit i mimetyt-wanadynit powodują zmiany w ich właściwościach termodynamicznych i powiązane są z zmianami ich struktury i składu chemicznego.

W rozdziale 4 pt. *Metodyka* zostały szczegółowo omówione metody badawcze, w tym także warunki i tryb syntezy badanych faz. Doktorantka szczegółowo opisuje syntezę faz należących do szeregów izomorficznych piromorfit-wanadynit i mimetyt-wanadynit. Charakteryzując syntezowane fazy Autorka zastosowała następujące metody badawcze: XRD, SEM/EDS, spektroskopię Ramana oraz FTIR, ASA oraz spektrofotometrii UV-Vis. Wszystkie sprzęty znajdują się w laboratoriach AGH. Także szczegółowo zostały opisane

eksperymenty rozpuszczania zsyntezowanych faz, które zostały przeprowadzone przy temperaturach 5°C, 25°C, 45°C i 65°C. Analizy stężeń ołowiu, fosforu, arsenu, wanadu i chloru były wykonane w określonych odstępach czasowych w próbkach roztworów pobranych z osadów bez ponownego napełniania pojemników do pierwotnej objętości oraz bez modyfikacji pH roztworu w trakcie eksperymentu. Program PHREEQC-2 for Windows został użyty do przeliczeń składników w roztworach oraz charakterystyk termodynamicznych.

Rozdział 5 pt. *Wyniki badań i dyskusja* jest najbardziej obszernym rozdziałem rozprawy doktorskiej. Autorka opisuje wyniki badań osobno dla szeregu piromorfit-wanadynit oraz mimetyt-wanadynit według metod badawczych, jednocześnie omawiając uzyskane wyniki badań. Także osobne podrozdziały poświęcone są eksperymentom rozpuszczania zsyntezowanych faz o różnym stężeniu podstawowych składników w badanych szeregach izomorficznych.

W rozdziale 6 pt. *Podsumowanie i wnioski* krótko podsumowano najważniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań.

3. Ocena merytoryczna rozprawy

Układ rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Urszuli Soleckiej jest prawidłowy i obejmuje takie rozdziały jak *Aktualny stan wiedzy*, *Cel pracy*, *Metodyka badań* oraz *Wyniki badań i dyskusja*, a także *Podsumowanie i wnioski*. Większość rozdziałów składa się z podrozdziałów, co w niektórych przypadkach nie jest uzasadnione. Np. informacje zawarte w trzech zdaniach w podrozdziale 4.1.3. *Analiza składu chemicznego faz syntetycznych* (str. 22), można byłoby umieścić w podrozdziale 4.2. *Metody analityczne...* odpowiednio do każdej z metod w podrozdziałach 4.2.5. *Atomowa spektroskopia absorpcyjna (ASA)* oraz 4.2.6. *Spektrofotometria UV-Vis*. Także podrozdziały 5.2.1.1. oraz 5.3.1.1., oba zatytułowane *Barwa* i zawierające 3-4 zdania można byłoby nie wydzielać w osobne podrozdziały. Metody badań zostały dobrane prawidłowo. Założone w rozprawie cele badawcze zostały osiągnięte w trakcie realizacji prac eksperymentalnych, analitycznych oraz modelowania badanych procesów rozpuszczania. Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska jest wykonana szczegółowo, starannie i spełnia wymogi pracy naukowej.

Aktualność tematu badawczego. Minerale ze strukturą apatyty są szeroko rozpowszechnionymi związkami chemicznymi. Badania przeprowadzone w ostatnich dwóch dziesięcioleciach pokazały wysoki potencjał tej grupy minerałów jako ważnych związków

chemicznych spełniających warunki do stworzenia materiałów funkcjonalnych dla różnych dziedzin nauki i techniki z powodu ich wysokiej pojemności izomorficznej, zarówno w stosunku do kationów, jak i anionów. Obecnie materiały syntetyczne, analogi minerałów grupy apatyty, mają szerokie zastosowanie jako lasery, matryce do immobilizacji niebezpiecznych odpadów, w tym także radioaktywnych, implanty szkieletu kostnego i wiele innych materiałów. Dlatego prace eksperymentalne, badania struktury, składu i określenie cech fizycznych związków syntetycznych będących analogami minerałów grupy apatyty, a także zbadanie szczegółów podstawień izomorficznych w tych związkach oraz modelowanie stabilności termodynamicznej należą do aktualnych problemów naukowych w dzisiejszych czasach.

Wartość naukowa i praktyczna wyników badań. Wyniki badań otrzymane w niniejszej rozprawie dotyczyły problemu wpływu anionowych podstawień izomorficznych na stabilność termodynamiczną piromorfitu, mimetytu i wanadynu oraz faz pośrednich szeregów izomorficznych piromorfit-wanadynit i mimetyt-wanadynit. W wyniku niskotemperaturowej hydrotermalnej syntezy otrzymano zaprojektowane fazy w badanych szeregach izomorficznych od członów skrajnych do pośrednich o różnych składach chemicznych, co pozwoliło Doktorantce stwierdzić występowanie ciągłych szeregów izomorficznych wśród badanych faz. Dobrano optymalne warunki syntezy, w których można otrzymać fazy o wymaganym składzie chemicznym. W trakcie wykonanych eksperymentów rozpuszczania ustalono, że stała rozpuszczalności zależy znacznie bardziej od składu chemicznego badanych faz, niż od temperatury. Także zaobserwowano wzrost stabilności termodynamicznej wraz ze wzrostem zawartości wanadu w fazach obydwu badanych szeregów izomorficznych. Wszystkie uzyskane dane badań mają duże znaczenie praktyczne z powodu wykorzystania ołowiowych analogów apatyty do immobilizacji wysokotoksycznych metali ciężkich takich jak ołów, arsen, wanad. Po publikacji wyników badań dane te na pewno będą wykorzystywane przez naukowców, zajmujących się problematyką ekologiczną oraz immobilizacją odpadów niebezpiecznych w matrycach krystalicznych o strukturze apatyty.

Nowe dane otrzymane w trakcie realizacji pracy doktorskiej:

- po raz pierwszy przeprowadzono kompleksowe badania stabilności i rozpuszczalności w ciągłych szeregach izomorficznych piromorfit-wanadynit i mimetyt-wanadynit na fazach o składzie chemicznym stopniowo zmieniającym się w tych szeregach;
- stwierdzono, że wzrost rozpuszczalności w tych szeregach wzrasta razem ze wzrostem zastępowania wanadu przez fosfor i arsen w zależności od badanego szeregu izomorficznego;

- stwierdzono wzrost stabilności termodynamicznej wraz ze wzrostem zawartości wanadu w składzie badanych faz.

4. Uwagi krytyczne i kwestie do dyskusji

Rozprawa doktorska jest wykonana na dobrym poziomie naukowym, jednak mam pewne uwagi, które przytaczam poniżej.

Uwagi merytoryczne i uwagi do dyskusji:

- od razu rzuca się w oczy używanie przez Autorkę sformułowania „supergrupa apatytów” w liczbie mnogiej, w mineralogii przyjęte jest stosowanie liczby pojedynczej i zgodnie z przyjętym ustaleniem powinno się używać terminu „supergrupa apatyty”;

- ad. Rozdział 2.2. *Charakterystyka minerałów...* – nomenklatura supergrupy apatyty została opracowana i opublikowana w 2010 (Pasero et al. 2010). Ta nomenklatura została zaakceptowana przez CNMNC IMA (*Commission of New Minerals, Nomenclature and Classification of International Mineralogical Association*), i stosując nazwę „supergrupa apatyty” raczej powinno się cytować tę publikację, której nie ma w *Bibliografii*;

- ad. 4.2.2. *Skaningowa mikroskopia elektronowa...* – weryfikując analizy chemiczne z wykorzystaniem detektora EDS uzyskałoby się lepszy wynik jeśli przeprowadzić badania na napyłonych próbkach;

- ad. 4.2.3. *Spektroskopia ramanowska* – zakres widm Ramana jest za mały, powinien być poszerzony do 3700 cm^{-1} w celu pokazania braku lub obecności grup (OH). Na przykład w pracach Wei et al. (2011, Synthesis and characterization of the $\text{Pb}_5(\text{P}_x\text{As}_{1-x}\text{O}_4)_3\text{Cl}$ solid solutions) i Cao et al. (2013, The calculation of physicochemical parameters in the mimetite dissolving process) na widmach FTIR pokazują się pasma od wody;

- ad. 4.3.1. *Eksperymenty rozpuszczania* – należałoby wziąć pod uwagę rozmiar ziaren badanych faz, który wpływa na rozpuszczalność. Fazy o mniejszym wymiarze ziaren szybciej się rozpuszczają;

- str. 30, nazwy faz syntetycznych nie mających analogów mineralnych, powinno się brać w cudzysłów – „hydroksylwanadynit”;

- pod rysunkami (Fig. 8; 10 – trzy fazy $\text{P}_{1.0}\text{V}_{0.0}$, $\text{P}_{0.0}\text{V}_{1.0}$, $\text{P}_{0.5}\text{V}_{0.5}$; 11- 15) powinno się znaleźć cytowanie pracy Solecka et al. 2018;

- ad. Tabela 4 – dla parametrów komórki elementarnej należałoby wskazać także odchylenie standardowe;

- obrazy BSE miałyby lepszą jakość gdyby próbka była napyłona, przy tak małych obiektach otrzymanie dobrego zdjęcia bez napylenia jest trudne;

- ad. Tabela 3 i Fig. 17-25 – ładunki we wzorach krystalochemicznych nie są zbilansowane:

$Pb_{4.95}[(PO_4)_{2.74}(VO_4)_{0.28}]Cl$ +9.90/-10.06; $Pb_{5.00}[(PO_4)_{2.30}(VO_4)_{0.69}]Cl$ +10/-9.97;
 $Pb_{5.06}[(PO_4)_{2.22}(VO_4)_{0.75}]Cl_{1.02}$ +10.12/-9.93; $Pb_{4.99}[(PO_4)_{1.71}(VO_4)_{1.29}]Cl$ +9.98/-10;
 $Pb_{4.99}[(PO_4)_{1.48}(VO_4)_{1.53}]Cl$ +9.98/-10.03; $Pb_{5.00}[(PO_4)_{1.14}(VO_4)_{1.85}]Cl_{0.99}$ +10/-9.96;
 $Pb_{4.96}[(PO_4)_{0.89}(VO_4)_{2.13}]Cl_{0.99}$ +9.92/-10.05; $Pb_{4.98}[(PO_4)_{0.64}(VO_4)_{2.38}]Cl$ +9.96/-10.06;
 $Pb_{4.92}[(PO_4)_{0.21}(VO_4)_{2.82}]Cl_{1.05}$ +9.84/-10.14. Podobnie ładunki we wzorach

krystalochemicznych w Tabeli 13 i na Fig. 49-57 nie są zbilansowane. Czy przy obliczeniach korzystając z programu PHREEQC-2 uwzględniane są niestechiometryczne wzory faz? W Rozdziałach 5.2.2.1. i 5.3.2.1. *Zmienność stężenia Pb(II), [P(V) lub As(V)], V(V), Cl oraz pH w trakcie rozpuszczania w temperaturach 5, 25, 45, 65 °C* jest to wyjaśnione niekongruentnym rozpuszczaniem. Ale może pod rysunkami powinny być podane symbole próbek, a nie niestechiometryczne wzory krystalochemiczne?

- str. 69 – „...rekrytalizacja ziaren skutkująca wzrostem wielkości kryształów...” – jest to znane zjawisko - proces nazywany „starzenie Ostwalda” (lub „dojrzwaniem Ostwalda”, z ang. ”Ostwald ripening”) spowodowany jest różnicami w rozpuszczalności faz i zależy od wielkości ziaren. Drobne kryształy mają na swojej powierzchni więcej aktywnych punktów (krawędzie, wierzchołki), posiadają wysoką energię powierzchniową i dlatego są łatwiej rozpuszczalne niż kryształy o większych rozmiarach. W wyniku tego procesu średni rozmiar kryształów z czasem powiększa się;

- Rozdział 5.2.2.4. *Modelowanie stałej rozpuszczalności K_{sp}* – czy komponent kinetyczny jest uwzględniony podczas obliczenia stałej rozpuszczalności?

Wybrane uwagi edytorskie:

- litery w grupach przestrzennych pisane są kursywą;

- str. 10 - w mineralogii przyjęło się oznaczenie kationowych pozycji strukturalnych w apatycie jako *M1* i *M2*;

- str. 11 - połysk żywiczny? – tłusty;

- Dwa ostatnie akapity Rozdziału 2.2. *Charakterystyka mineralów z supergrupy apatytów, w tym piromorfitu, mimetytu i wanadynitu – Charakterystyka mineralów grupy apatytu. Piromorfit, mimetyt, wanadynit* bardziej pasują do *Wstępu*. Podrozdział 2.3. *Wykorzystanie mineralów z supergrupy apatytu w ochronie środowiska* też można byłoby przenieść do *Wstępu*.

- dlaczego wartości współczynnika determinacji R^2 różnią się na tych samych rysunkach w niniejszej pracy (Fig. 12, 14, 15) i w artykule opublikowanym wcześniej (Solecka et al.

2018, Fig. 4, 6, 7);

- Tabele 5, 6 – w kolumnie pierwszej użyto „ID próbki”, w pozostałych tabelach jest „symbol próbki”;

- str. 75 – zamiast „hydroksylcerusy” powinno być „hydrocerusy”.

5. Zakończenie

Recenzowana rozprawa doktorska Pani mgr inż. Urszuli Soleckiej zawiera oryginalne wyniki badań i prezentuje dobry poziom naukowy. Wymienione uwagi krytyczne nie wpływają na ogólną dobrą ocenę tej pracy i mają charakter dyskusji. Rozprawa doktorska mgr inż. Urszuli Soleckiej należy do prac, które czyta się z zainteresowaniem, a zaprezentowane w niej wyniki badań mają także aspekt praktyczny. Otrzymane dane badań mogą być wykorzystane przez naukowców, zajmujących się ochroną środowiska oraz technologiami unieszkodliwienia niebezpiecznych odpadów w matrycach apatytów ołowiowych. 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 Pani mgr inż. Urszuli Soleckiej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Wojciech (Irina Soluska)