

Recenzja
rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Agnieszki Klimek
„Modyfikowane chemicznie bentonity ze złoża w Kopernicy (Słowacja) jako
nowy typ sorbentów, ziem odbarwiających i kompozytów organomineralnych”

1. Wprowadzenie

Recenzowana praca została wykonana na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie pod kierunkiem naukowym Pana prof. dr. hab. inż. Krzysztofa Bahranowskiego. Pracę do oceny otrzymałem na podstawie stosownej uchwały Rady Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH z dnia 30.09.2019 r. i pisma Pana Dziekana z dnia 2.10.2019 r. Przekazany mi egzemplarz był kompletny i nie zawierał usterek uniemożliwiających dokonanie oceny.

Doktorantka w recenzowanej pracy postawiła sobie za cel przeprowadzenie charakterystyki mineralogicznej bentonitu ze złoża Kopernica na Słowacji, określenie jego fizykochemicznych właściwości oraz wykonanie hybrydowej, termiczno-chemicznej modyfikacji tego surowca mineralnego. Tak zdefiniowany cel pracy jest niezwykle trafny z uwagi na duże znaczenie bentonitów w wielu dziedzinach przemysłu i licznych technologiach, przekładających się także na życie i zdrowie człowieka. Z drugiej zaś strony Polska należy, niestety, do krajów niezwykle ubogich w kopaliny bentonitowe wysokiej jakości, z czym wiąże się konieczność ich importu. Tym samym Doktorantka podjęła w swojej pracy temat interesujący zarówno z mineralogicznego i chemicznego punktu widzenia, jak też aktualny i ważny dla gospodarki narodowej.

2. Ocena formalna

Recenzowana praca doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Klimek liczy 122 strony jednostronnie zapisanego maszynopisu w tym 103 strony tekstu i 13 stron spisu literatury. Ten ostatni zawiera 143 pozycji materiałów opublikowanych najczęściej w anglojęzycznych czasopismach reprezentujących najwyższy, naukowy poziom (lista filadelfijska, wysoki *impact factor*). Całość tekstu została podzielona na sześć ponumerowanych rozdziałów. Podział ten jest logiczny i przejrzysty a kolejność rozdziałów podporządkowana tematowi i celowi pracy oraz zakresowi przeprowadzonych badań. Układ ten zawiera wszystkie istotne elementy wymagane w tego typu pracach. Materiał ilustracyjny oraz tabele zamieszczone są w tekście rozprawy. Na materiał ilustracyjny składa się łącznie 46 rysunków, wykresów i mikrofotografii, reprezentujących wysoki poziom edytorski. Na podkreślenie zasługuje fakt, że poszczególne rysunki zawierają z

reguły dużą ilość zarejestrowanych danych pomiarowych, wynoszących sumarycznie niemal 250 dyfraktogramów rentgenowskich, termogramów, spektrogramów w podczerwieni i ramanowskich.

3. Ocena merytoryczna

Syntetyczne i jasne przedstawienie motywacji podjęcia tematu oraz zakresu i celu przeprowadzonej pracy Doktorantka zawarła w krótkim, półstronicowym rozdziale 2 niniejszej pracy zatytułowanym „*Cel pracy i przyjęte tezy*”. W tych ostatnich Autorka stawia sobie w kolejności takie zadanie jak:

- ♦ przeprowadzenie dokładnej charakterystyki mineralogicznej minerału smektytowego występującego w badanym bentonicie (teza nr 1),
- ♦ określenie warunków chemicznych (głównie pH), w których następuje generowanie nanoklastrów tytanowo-cyrkonowych w strukturze modyfikowanego minerału smektytowego (teza nr 2),
- ♦ wykazanie przydatności bentonitu z modyfikowanym minerałem smektytowym jako sorbentu ditlenku węgla (teza nr 3),
- ♦ wykazanie większej efektywności – zaproponowanej przez Autorkę – hybrydowej, termiczno-chemicznej modyfikacji smektytu w procesach przemysłowych w porównaniu z tradycyjnymi metodami aktywacji bentonitów (teza nr 4).

Ta część pracy została poprzedzona rozdziałem 1 zatytułowanym „*Wstęp*”. Jest to właściwie bardzo krótki, wręcz lakoniczny przegląd literaturowy, który został przeprowadzony z punktu widzenia zasadniczego celu recenzowanej pracy. Przegląd ten jest zawarty na niecałych ośmiu stronach tekstu. Biorąc pod uwagę niesłychanie dużą obszerność literatury na ten temat uważam za właściwe przyjęte przez Doktorantkę podejście do zagadnienia i wskazanie jedynie na niektóre, nierozwiązane dotąd problemy wiążące się bezpośrednio z recenzowaną pracą doktorską.

Szczegółowe badania wykonane metodami analizy fazowej (analizy: rentgenograficzna, termiczna, spektroskopii w podczerwieni i MAS NMR) oraz chemicznej pozwoliły Doktorantce na jednoznaczne wykazanie, że minerał smektytowy w bentonicie z Kopernicy reprezentuje montmorillonit *sensu stricto*. Jak wiadomo, podstawienia izomorficzne w minerałach grupy smektytu – a zwłaszcza w ich warstwach oktaedrycznych – są liczne reprezentowane. Wymagało to zatem zaangażowania przez Doktorantkę wielu metod analitycznych, niezbędnych do właściwej identyfikacji minerałów tej grupy i wynikającego stąd używania poprawnego ich nazewnictwa. Z tego zadania wywiązała się ona z powodzeniem. Stanowi to pozytywną weryfikację tezy nr 1 głoszącej, że montmorillonit jest podstawowym minerałem smektytowym występującym w bentonicie ze złoża w Kopernicy. Warto w tym miejscu podkreślić, że z używaniem poprawnej terminologii nie jest najlepiej w literaturze dotyczącej minerałów i surowców ilastych. Z tym problemem Doktorantka zetknęła się też w rozdziale I („*Wstęp*”), w

którym dokonała przeglądu wybranych prac nt. bentonitów. Często bowiem badacze i autorzy publikacji – zwłaszcza o charakterze użytkowym i technologicznym – nie podporządkowują się ustaleniom, obowiązującym już od lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku i stosują przestarzałą terminologię według której *montmorillonit to jeden z minerałów grupy montmorillonitu*. Nie trzeba chyba wyjaśniać, że taki dualizm bywa przyczyną wielu pomyłek i nieścisłości. Niedawno zagadnienie to zostało jednoznacznie przedstawione w *The Clay Minerals Society Glossary of Clay Science, 2018 version – Part 2* (www.clays.org) i powinno być definitywnie zamknięte.

W kolejnej części recenzowanej rozprawy (rozdziały V.10-V.11) Doktorantka przedstawiła wyniki szczegółowych eksperymentów, które w końcowym etapie miały na celu otrzymanie zmodyfikowanych, podpieraných montmorillonitów. Opisała ona sposób postępowania w wyniku którego z roztworów wodnych o różnym pH, ich wysuszeniu metodą liofilizacji i następnie kalcynacji w 500°, 800° i 1000°C otrzymano nanoklastry (tzw. podpórki) tlenków tytanu i/lub cyrkonu. Eksperymenty te przeprowadzono w dwóch seriach: bez udziału montmorillonitu i w jego obecności. Z tych interesujących badań recenzent pragnie zwrócić uwagę w pierwszej kolejności na przypadek dotyczący podpórek tytanowych i ich odmiennego charakteru w eksperymentach bez udziału montmorillonitu i w jego obecności. Otóż w pierwszym przypadku proces obróbki termicznej prowadzi do powstania wyłącznie rutylu podczas gdy w drugim przypadku wśród produktów syntezy termicznej przeważa anataz. Czyżby obecność montmorillonitu wpływała stabilizująco na trwałość tej drugiej odmiany polimorficznej TiO_2 i utrudniała jej monotropową przemianę w rutyl? Proszę Doktorantkę o ustosunkowanie się do tego zagadnienia.

W przypadku eksperymentów z podpórkami cyrkonowymi Doktorantka wykazała, że finalnym produktem syntez termicznych przeprowadzonych bez udziału montmorillonitu – zarówno dla pH = 1,5 jak i pH = 1,0 – jest baddeleyit. Inaczej przebiega ten proces w obecności montmorillonitu gdyż powstaje wówczas tetragonalna odmiana ZrO_2 . Warto przypomnieć, że w czystym, jednoskładnikowym układzie ZrO_2 cyrkonu występuje w trzech odmianach polimorficznych:

- ♦ jednoskośnej (baddeleyit), która jest trwała w przedziale od temperatury otoczenia do 1170°C,
- ♦ tetragonalnej (1170° – 2280°C) i
- ♦ regularnej (2280° – 2680°C).

W różnych technologiach materiałów cyrkonowych znana jest też możliwość stabilizacji tetragonalnego ZrO_2 przy użyciu różnych domieszek (m.in. Y_2O_3 , MgO, CaO), nawet w temperaturze otoczenia. W związku z tym recenzent ma wątpliwości odnośnie stwierdzenia Doktorantki zawartego na str. 43, wiersze 8-9 od góry, że „.... w osadzie kalcynowanym w 800°C dominuje baddeleyit (B), który powstał w wyniku transformacji tetragonalnego ZrO_2 (T)”. Niewykluczone, że chlor – o którym Doktorantka pisze na powyższej stronie recenzowanej rozprawy – stabilizuje tetragonalny ZrO_2 w temperaturach poniżej 800°C. W wyższych zaś możliwa jest jego ucieczka i w związku z tym trwałe stają się baddeleyit.

Omawiając podpórki cyrkonowe Doktorantka wielokrotnie stosuje angielskie określenie *baddeleyite* zamiast polskiej nazwy tej fazy, którą jest *baddeleyit*. Prowadzi to do dziwacznych niekiedy sformułowań w rodzaju „tworzenie się *baddeleyite'u*” (str. 33 wiersz 2 od góry) czy też „wartość parametru $d_{111} = 3,16 \text{ \AA}$ jednoskośnego *baddeleyite'u*” (str. 33 wiersz 4 od góry). Przypomnę, że już w 1973 r. Profesor Bolewski – który był wówczas przedstawicielem Polski w Komisji Nowych Mineralów i Nazw Mineralów Międzynarodowej Asocjacji Mineralogicznej IMA i śledził międzynarodową dyskusję na temat nazewnictwa minerałów – opublikował artykuł w czasopiśmie *Mineralogia Polonica* (vol. 3) na ten temat. Zawarte w nim ustalenia są obowiązujące nie tylko dla badaczy ze środowiska mineralogicznego – co podkreśla m. in. Profesor Manecki w *Encyklopedii minerałów* (2004) – ale powinny być też przestrzegane w innych dziedzinach nauki, w których używane są nazwy minerałów.

Badania produktów syntezy podpórek tytanowo-cyrkonowych wykazały wyraźny wpływ pH wyjściowych roztworów na efektywność tego procesu. Widoczne jest to zarówno na dyfraktogramach rentgenowskich (Fig. 13) jak spektrogramach Ramana (Fig. 15). W przeciwieństwie do produktów otrzymanych z roztworu o pH = 0,6, synteza z roztworu o pH = 1,2 wykazała bowiem wyłącznie obecność refleksów fazy $ZrTiO_4$. Doktorantka wykazała więc, że rodzaj powstających nanoklasterów tytanowo-cyrkonowych zależy głównie od pH układu, w którym zachodzi proces podpierania smektytu. Stanowi to udowodnienie tezy nr 2 recenzowanej pracy Skład chemiczny fazy $ZrTiO_4$ przypuszczalnie nie jest ściśle stechiometryczny. Wskazują na to obrazy SEM (EDX), które zostały przedstawione na Fig. 14 i opatrzone przez Doktorantkę krótkim komentarzem, że widać na nich *jasne agregaty bogate w cyrkon, które w swojej strukturze zawierają różne ilości Ti*. Wydaje się, że faza ta stanowi syntetyczny odpowiednik srilankitu $(Ti,Zr)O_2$ – minerału o niestechiometrycznym składzie, który został odkryty w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku.

W kolejnej części recenzowanej rozprawy (rozdział V.12.1) Doktorantka przedstawiła wyniki badań sorpcji ditlenku węgla przez zmodyfikowany bentonit w porównaniu z jego naturalną formą. Modyfikacja poprzez wprowadzenie podpórek spowodowała zasadniczy wzrost powierzchni właściwej i całkowitej objętości porów tego surowca mineralnego. Spowodowało to ok. 4-krotny wzrost ilości zasorbowanego CO_2 w porównaniu z naturalnym bentonitem. Zdaniem Doktorantki *nie można wykluczyć, że różny chemizm podpórek może mieć pewien wpływ na sorpcję CO_2* (str. 55 wiersze 13-14 od dołu). Czy w takim przypadku mamy do czynienia – obok sorpcji fizycznej – także z chemisorpcją? Jak zaś wiadomo, związanie warstwy chemisorbowanej jest stosunkowo silne. Może to tłumaczyć korzystną, małą podatność do wymywania zaadsorbowanego już CO_2 na zmodyfikowanych smektytach przez strumień przepływającego ditlenku węgla. Jak wskazują bowiem dane zamieszczone w tab. 7 jest ona wyraźnie mniejsza w porównaniu z naturalnym bentonitem.

W naturalnym bentonicie Doktorantka stwierdziła – jeszcze przed przeprowadzeniem testów sorpcyjnych – obecność ditlenku węgla w ilości 0,10 mmol/g (str. 57 wiersze 2-3 od dołu)

nie podając jednak jego pochodzenia. Wątek ten został zwięźle rozwinięty w dalszej części rozprawy (str. 60 wiersze 14-18 od góry) i powiązany z hydrofilnym charakterem montmorillonitu oraz z pewną rozpuszczalnością CO₂ w wodzie fizycznie związanej z tym minerałem. Uważam, że dla lepszej przejrzystości tekstu należało umieścić tę informację we wcześniejszej części recenzowanej rozprawy.

Doktorantka wykorzystwała też kompleksową analizę termiczną do badań sorpcji ditlenku węgla przez zmodyfikowany bentonit. Szczególnie przydatną do tego celu okazała się analiza wydzielających się gazów EGA (ang. *evolved gas analysis*). Doktorantka nie używa jednak tej powszechnie stosowanej nazwy pisząc jedynie o analizie QMS-CO₂. Niewątpliwie jest to analiza bazująca na wykorzystaniu spektrometrii masowej do identyfikacji powstających, gazowych produktów rozkładu termicznego z równoczesną rejestracją sygnałów TG i DTG. Uważam jednak, że stosowanie określenia „EGA” byłoby zasadne. Abstrahując jednak od terminologicznych przesłanek należy stwierdzić, że zastosowanie tej metody było właściwe. Pozwoliło ono bowiem na wykazanie, że mniejsze – w porównaniu z naturalnym bentonitem – ilości CO₂ są uwalniane z podpartych montmorillonitów, przetrzymywanych w atmosferze przepływającego tego gazu. Tak więc Doktorantka wykazała, że zmodyfikowane montmorillonity mogą być efektywnymi sorbentami CO₂. Stanowi to pozytywną weryfikację tezy nr 3.

Z użytkowego punktu widzenia uważam, że aktualnie największe możliwości przemysłowego wykorzystania mają wyniki przedstawione przez Doktorantkę w rozdziale V.13. Dotyczą one aktywacji naturalnego bentonitu z Kopernicy przy zastosowaniu zaproponowanej przez nią hybrydowej, tj. termiczno-chemicznej metody. Jak wiadomo, w zdecydowanej większości bentonitów – w tym ze złoża *Kopernica* – dominującymi minerałami ilastymi są Ca-smektyty. Te zaś charakteryzują się wyraźnie gorszymi właściwościami w porównaniu z zawierającymi kationy sodu lub jony hydroniowe w pozycjach wymiennych. Najczęściej przemysłowo stosowanym sposobem poprawy ich jakości jest obróbka chemiczna naturalnego, wilgotnego bentonitu przy użyciu sody Na₂CO₃. Na podstawie badań rentgenograficznych i spektroskopowych w podczerwieni Doktorantka wykazała, że poprzedzenie obróbki chemicznej wygrzewaniem bentonitu w stosunkowo niskiej temperaturze (200°C) i następnie traktowanie wodnym roztworem sody lub kwasów prowadzi do uzyskania produktu o wyraźnie lepszych właściwościach sorpcyjnych w porównaniu z tradycyjnym sposobem postępowania. Wykorzystanie analizy spektroskopowej w podczerwieni – która jest m.in. bardzo czułą metodą do udokumentowania faz węglanowych – pozwoliło też na stwierdzenie w produktach termiczno-chemicznej aktywacji bentonitu przy użyciu Na₂CO₃ obecności odmian polimorficznych CaCO₃, tj. kalcytu (wg Gadsdena (1975) najsilniejsze pasmo to 1435 cm⁻¹), aragonitu (1493 cm⁻¹) i waterytu (1450 cm⁻¹). Z praktycznego punktu widzenia uważam, że zaproponowana przez Doktorantkę hybrydowa, termiczno-chemiczna metoda aktywacji ma największą szansę przemysłowego wdrożenia w odniesieniu do sody. W przypadku niewątpliwie wykazanej przydatności metody z użyciem roztworu H₂SO₄ barierą mogą być względy związane z agresywnym charakterem tego

kwasu nieorganicznego i potrzebą ochrony środowiska naturalnego. Najmniej efektywna okazała się aktywacja bentonitu przy użyciu wodnego roztworu słabego kwasu organicznego, jakim jest kwas cytrynowy. Przeprowadzone z nim eksperymenty mają z pewnością duże znaczenie poznawcze. Biorąc jednak pod uwagę mierne w tym przypadku efekty aktywacji – a także wysoki koszt tego reagenta chemicznego – należy z dużą rezerwą podejść do możliwości przemysłowego wykorzystania.

4. Uwagi szczegółowe

- str. 6 (Fig. 1), str. 10 (Fig. 2), str. 11 (Fig. 3) – brak źródeł z których pochodzą te rysunki,
- str. 14, wiersze 3-6 od dołu – niejasne! Najpierw stwierdzono, że ilościową analizę rentgenograficzną wykonano metodą ze wzorcem wewnętrznym ZnO. Następnie zaś podano, że analizę tę wykonano metodą bezwzorcową Rietvelda (program SiroQuant),
- str. 17, wiersz 7-8 od dołu – ilościowe określenie zawartości smektytów nie jest badaniem teksturalnym,
- str. 18, wiersz 7 od góry – w tym i w wielu innych miejscach powinny być stosowane przecinki (a nie kropki!) dziesiętne,
- str. 19, Tabela 1 – nie podano progów wykrywalności zeolitów. Dyskusyjna jest też możliwość rentgenograficznego oznaczenia zawartości kaolinitu rzędu 2% (*vide* powszechnie akceptowana praca Pawloski'ego (1985)),
- str. 47, wiersz 13 od dołu – czyżby w temperaturze 1000°C zachował się opal?
- str. 48, podpis pod Fig. 20 – brak objaśnienia stosowanych skrótów,
- str. 50, wiersze 1-2 od góry – domieszka izomorficzna Si^{4+} w strukturze anatazu nie jest pospolitym zjawiskiem. Uważam, że w takim przypadku należy posłużyć się odpowiednim odnośnikiem literaturowym,
- str. 53, wiersz 7 od dołu – należało podać krótką informację o reaktorze firmy Paar,
- str. 55 i 57 – niejasny opis warunków wykonania analizy termicznej wyjściowego bentonitu, przedstawionej na Fig. 22: czy w atmosferze mieszaniny powietrza i azotu czy też w atmosferze helu?
- str. 62 (Fig. 25), str. 63 (Fig. 27), str. 64 (Fig. 29), str. 65 (Fig. 31), str. 66 (Fig. 33), str. 67 (Fig. 35) – brak objaśnienia stosowanych szrafur,
- str. 72-75 (Fig. 38a-d), 83-86 (Fig. 41a-d), 93-96 (Fig. 43a-d) – czytelność dyfraktogramów rentgenowskich byłaby lepsza gdyby podano na nich symbole odpowiednich faz.

5. Ocena końcowa

Podsumowując moją ocenę recenzowanej pracy Pani mgr inż. Agnieszki Klimek stwierdzam, iż Autorka w sposób właściwy sformułowała problem naukowy, a następnie rozwiązała go stosując odpowiednio dobrane metody badawcze. Z pewnością ułatwieniem było jej dobre przygotowanie teoretyczne do przeprowadzenia badań w dziedzinie będącej

przedmiotem rozprawy doktorskiej. Wykazała przy tym umiejętność właściwego korzystania z danych literaturowych i trafnej ich interpretacji. Oceniana praca zawiera wyniki interesujących badań oraz wiele wartościowych spostrzeżeń, uwag i wniosków. Lektura rozprawy skłania do wniosku, że Doktorantka przyswoiła sobie – posługując się jasnym i przejrzystym językiem – technikę pisania prac naukowych oraz opanowała umiejętność samodzielnego prowadzenia badań. Zebrany przez nią materiał doświadczalny stanowi oryginalny i wartościowy wkład do systematycznej charakterystyki surowców bentonitowych, zwłaszcza w aspekcie modyfikowania ich właściwości. Może też być źródłem cennych danych i informacji dla technologów zajmujących się przeróbką tych surowców. Tym samym osiągnięty został merytoryczny cel tej pracy.

Z pełnym przekonaniem stwierdzam zatem, iż, w mojej opinii, **przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska Pani mgr inż. Agnieszki Klimek spełnia warunki określone przepisami ustawy z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. U. Nr 65 poz. 595), z późniejszymi zmianami, zgodnie z ustawą z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”, art. 187 (Dz. U. 2018 poz. 1669) i rozporządzeniem MNiSW z dnia 18 stycznia 2018 r. Na tej podstawie wnioskuję do Rady Dyscypliny Naukowej *Nauki o Ziemi i Środowisku* AGH o dopuszczenie jej do publicznej obrony w celu uzyskania przez Panią mgr inż. Agnieszkę Klimek stopnia naukowego doktora nauk ścisłych i przyrodniczych z dyscypliny *Nauki o Ziemi i Środowisku*.**


(Piotr Wyszomirski)