



Dr hab. inż. Marek Szczerba

Tel: 12 3705232

e-mail: m.szczerba@ingpan.krakow.pl

Kraków, 7 września 2023

RECENZJA

Rozprawy doktorskiej **mgr inż. Magdaleny Likus** pt.:

Skład fazowy i chemiczny oraz zdolności sorpcyjne osadów żelazistych ze stacji uzdatniania wód podziemnych

Podstawą wykonania recenzji jest decyzja Rady Dyscypliny Naukowej „Nauki o Ziemi i Środowisku” Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie z dnia 26 czerwca 2023 r. Rozprawa doktorska ma formę zbioru czterech publikacji, poprzedzonych stosownym wprowadzeniem, będącym równocześnie podsumowaniem przedstawionych publikacji. Uzupełnieniem dysertacji są oświadczenia wskazujące, że udział Doktorantki w kolejnych pracach wynosi od 70% do 75%. We wszystkich tych pracach Doktorantka jest pierwszym autorem.

Wszystkie czasopisma, w których ukazały się wymienione artykuły, posiadają wysokie lub bardzo wysokie wskaźniki Impact Factor: od 2,45 do 7,968. Spójność tematyki poruszanej w przedstawionych pracach nie budzi zastrzeżeń. Nie mam również zastrzeżeń co do ilości przedstawionych w dysertacji prac. Przyjęcie do druku artykułów naukowych w renomowanych czasopismach jest dużym osiągnięciem i potwierdzeniem kompetencji naukowych Doktorantki.

Głównym celem zrealizowanej rozprawy doktorskiej była analiza osadów uzyskiwanych w procesie odżelaziania w trakcie uzdatniania wody podziemnej oraz zbadanie właściwości sorpcyjnych tych osadów dla szeregu metali. W trakcie prac naukowych wykorzystano imponującą ilość metod badawczych. Pozwoliły one bardzo dobrze poznać skład fazowy, chemiczny i właściwości fizykochemiczne badanych osadów. Znaczącym osiągnięciem jest określenie kinetyki, termodynamiki oraz mechanizmu sorpcji metali przez te osady, co pozwoli na lepsze wykorzystanie ich w celu zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi. Ponadto Doktorantka napisała i opublikowała pracę będącą krytycznym przeglądem literatury.

W kolejnych akapitach przedstawię główne wyniki publikacji stanowiących rozprawę wraz z pytaniami, co do których proszę o ustosunkowanie się Doktorantki.

Praca 1 – Wołowiec i in. (2019) Minerals, 9, 487.

Praca ta jest obszernym przeglądem literatury dotyczącym tematyki usuwania metali ciężkich przez osady uzyskiwane w trakcie uzdatniania wody: zarówno podziemnej (GWTR), jak i powierzchniowej (SWTR). Autorzy przedstawili normy toksyczności poszczególnych metali, przeciętny skład osadów oraz przedyskutowali możliwości sorpcyjne wszystkich z tych metali przez osady uzyskiwane szeregiem różnych metod. Porównanie wyników badań różnych laboratoriów było dość trudnym zadaniem z uwagi na pochodzenie osadów, ich właściwości i skład, jak i różne warunki przeprowadzanych eksperymentów. Praca ta oferuje bardzo dobre wprowadzenie w tematykę i jest najlepiej cytowaną pracą Doktorantki.

Jest to praca głównie przeglądowa, więc udział badań własnych jest ze zrozumiałych względów dość ograniczony (niemniej jednak stanowią one wartościowy wkład potwierdzający wyniki uzyskane przez innych autorów). W związku z tym mam tylko jedno bardziej ogólne pytanie:

- Ferrihydryt, będący pomiędzy fazą amorficzną, a słabo krystaliczną, nie ma dobrze określonej płaskiej powierzchni. Na ile precyzyjnie można więc stwierdzić, czy jony są zaadsorbowane „inner-sphere”, czy „outer-sphere” na jego powierzchniach?

Praca 2 – Wołowiec i in. (2019) SN Applied Sciences, 1, 639.

W tej pracy opisano dokładnie technologię procesu uzdatniania wody podziemnej, który jest prowadzony w jednej ze stacji uzdatniania, przedstawiono skład wody przed i po tym procesie, oraz określono charakterystykę osadów powstałych w jego trakcie. Do analizy osadu wykorzystane zostało szereg metod badawczych takich jak: dyfrakcja rentgenowska (XRD), fluorescencja rentgenowska (XRF), spektroskopia w podczerwieni (FTIR) i pomiary porowatości za pomocą adsorpcji azotu. Uzyskane wyniki dają spójny obraz: z wody usunięte zostały żelazo i mangan, które przeszły do osadu i stanowią jego główne składniki. Dominującym minerałem w osadzie jest ferrihydryt, co znajduje potwierdzenie zarówno w analizie dyfrakcyjnej jak i chemicznej. W widmie spektroskopowym w podczerwieni dominują pasma od wody znajdującej się w strukturze ferrihydrytu.

W stosunku do wyników przedstawionych w tej pracy mam następujące pytania:

- W wodzie stosunek żelaza do manganu jest ok. 3:1, podczas gdy w osadzie jest to 14:1. Z czego może wynikać ta różnica, gdy strącanie osadu przebiega wyłącznie poprzez natlenowanie wody, a praktycznie cała ilość manganu i żelaza zostaje usunięta?
- Na przedstawionym w pracy dyfraktogramie kwarc posiada zaburzone stosunki pomiędzy refleksami w stosunku do ich proporcji w bazach danych? Z czego wynika ta różnica?
- Pasma przy 1000 cm^{-1} i 1095 cm^{-1} zostały przypisane do kompleksu pomiędzy ferrihydrytem i siarczanem, podczas gdy w próbce ilość siarczanów jest poniżej 0,5% (Tabela 3). Czy możliwe jest inne pochodzenie tego refleksu?

Praca 3 – Likus i in. (2021) Materials, 14, 3938.

Praca ta jest znaczącym rozszerzeniem analiz wykonanych w pracy 2 o większą ilość badanych próbek, jak i o większą ilość wykorzystanych metod. Do poprzednich metod pomiarowych dodano: metodę termogravimetryczną (TG/DTG), analizę termiczną różnicową (DTA) oraz pomiary punktu izoelektrycznego. Na podstawie przedstawionych wyników widać dużą jednorodność osadów

uzyskiwanych w trakcie uzdatniania wody podziemnej. Główne różnice w składzie mineralnym wynikają z różnic w procesie zbierania osadu z filtrów, zawierających piasek kwarcowy i antracyt, które to fazy przedostają się do badanych próbek.

Moje pytania do tej pracy dotyczą głównie substancji organicznej w badanych osadach:

- Interpretacja pasm w podczerwieni w tej pracy różni się od interpretacji z pracy 2, przykładowo: pasmo przy ok. 1630 cm^{-1} przypisane jest do drgań rozciągających grupy C=O a nie do drgań zginających wody, jak w pracy 2. Z czego wynikają te różnice?
- Pasma przy 1419 i 861 cm^{-1} w próbce GWTRs-2 pochodzą najprawdopodobniej od kalcytu, który jest potwierdzony przez analizę XRD i analizę chemiczną. Czy można by zinterpretować widma w podczerwieni przedstawione w pracy zakładając większy wkład faz mineralnych?
- W metodologii tej pracy jest napisane, że metoda TG/DTA została sprzężona z analizą wydzielonych gazów. Czy dostępne są te wyniki? Czy mogłyby one rozdzielić egzotermiczny efekt związany z rozkładem materii organicznej od efektu związanego z transformacją ferrihydrytu do hematytu w temperaturze ok. 300°C ?

Praca 4 – Likus i in. (2023) Journal of Environmental Chemical Engineering, 11, 110342.

W pracy tej przedstawiono wyniki sorpcji Cd(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II) i Cr(III) na osadach uprzednio opisanych w pracy 3. Poszerzono spektrum wykorzystanych metod badawczych w stosunku do poprzedniej pracy dodatkowo o spektroskopię fotoelektronów (XPS). Prace eksperymentalne przedstawione w pracy są bardzo obszerne. Zbadano sorpcję metali w funkcji czasu, koncentracji jonów, temperatury, pH, a także szeregiem metod zbadano osady uzyskane po sorpcji metali. Jest to doskonała praca wnosząca dużo nowych informacji do tematyki sorpcji metali ciężkich na osadach uzyskiwanych z uzdatniania wody, która niewątpliwie pozwoli na ich lepsze wykorzystanie. Połączenie wyników uzyskanych przez wszystkie metody badawcze było wymagającym zadaniem, z którym Doktorantka poradziła sobie bardzo dobrze.

W stosunku do wyników przedstawionych w tej pracy mam kilka pytań:

- Na ile dokładnie możliwe jest rozróżnienie izoterm adsorpcji Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinin-Radushkevicha, gdy dostępne są dwa punkty odpowiadające stężeniom $0,1$ i 10 mM , dla których sorpcja jest prawie 100% i jeden punkt dla stężenia 100 mM ?
- Mniejsza sorpcja jonów na ferrihydrycie przy niższym pH wytłumaczona jest poprzez większą koncentrację jonów H^+ , a rozpuszczalnością wodorotlenków metali przy wyższym pH. Czy rekrytalizacja ferrihydrytu do hematytu/getytu w wyższym lub niższym pH mogłaby prowadzić do podobnego efektu?
- Bardzo ciekawą obserwacją jest wzrost entropii przy sorpcji metali. Molekuły adsorbowane są zwykle bardziej uporządkowane na powierzchni adsorbentu, co powinno prowadzić do spadku entropii. Jak więc można zinterpretować efekt wzrostu entropii? Czy na proces sorpcji mogło nałożyć się rozpuszczanie ferrihydrytu, które powinno być procesem o dodatniej zmianie entalpii (ΔH), jak i dodatniej zmianie entropii (ΔS)?

Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań prezentują Doktorantkę jako wysokiej klasy naukowca posiadającego znajomość bardzo szerokiego warsztatu metod badawczych wykorzystanych zarówno do dokładnej charakterystyki badanych próbek, jak i późniejszego testowania sorpcji na nich szeregu metali. Doktorantka posługuje się biegle wszystkimi wykorzystanymi metodami badawczymi, co pozwala na publikowanie bardzo wartościowych prac, które prezentują wysoki poziom merytoryczny.

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr inż. Magdaleny Likus: „Skład fazowy i chemiczny oraz zdolności sorpcyjne osadów żelazistych ze stacji uzdatniania wód podziemnych” spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 r., poz. 1668). Wobec powyższego, wnioskuję o dopuszczenie mgr Magdaleny Likus do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Marek Szczerba