



Prof. dr hab. inż. Wojciech Franus
Wydział Budownictwa i Architektury
Katedra Geotechniki
w.franus@pollub.pl

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Moniki Kwaśniak-Kominek pt.: „Mechanizmy powstawania piromorfitów w obecności cerusytu”

Formalną podstawą przygotowania opracowania jest pismo prof. dr hab. inż. Jacka Matyszkiewicza, Dziekana Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, zgodnie z umową z dnia 13 kwietnia 2018r.

Przedmiotem rozprawy doktorskiej mgr inż. Moniki Kwaśniak-Kominek są badania eksperymentalne dotyczące mechanizmów transformacji łatwo rozpuszczalnego cerusytu w reakcji z roztworami zawierającymi jony PO_4^{3-} w minerały należące do grupy apatytów ołowionych w szerokim zakresie pH i w zależności od obecności jonów chlorkowych w roztworze.

Przesłanką do podjęcia badań w zakresie mechanizmów przemian minerałów ołowiu w środowisku było zanieczyszczenie tym metalem ciężkim głównie gleb i wód. Głównym źródłem ołowiu w środowisku jest transport, górnictwo, hutnictwo oraz coraz większa produkcja tworzyw sztucznych, farb i lakierów. Ten bardzo toksyczny pierwiastek w środowisku najczęściej występuje zaadsorbowany na różnych fazach lub też w postaci minerałów takich jak: galena PbS , cerusyt PbCO_3 i anglezyt PbSO_4 . Minerale te mogą ulegać rozpuszczeniu, przez co ołów dostaje się do środowiska jako najbardziej niebezpieczna forma jonowa.

Naukowcy w kraju i na świecie od wielu lat zajmują się neutralizacją tej niebezpiecznej jonowej formy ołowiu Pb^{2+} . Jedną z metod unieszkodliwiania

skażeń ołowiem jest metoda bazująca na przemianie jonowej formy ołowiu w trwałą i bezpieczną dla człowieka fazę mineralną, jaką jest piromorfit. Mechanizm działania tej popularnej metody polega na trwałym połączeniu jonów ołowiu z dostarczonymi z nawozów jonami fosforanowymi oraz obecnymi w środowisku jonami chlorkowymi, które razem tworzą bardzo trwałe i praktycznie nierozpuszczalne w warunkach hipergenicznych minerały ołowiu – piromorfit $Pb_5(PO_4)_3Cl$.

Pomimo wielu doniesień literaturowych dotyczących mechanizmów unieszkodliwiania skażeń ołowiem i trwałości powstających faz, wciąż nie są do końca zbadane wszystkie czynniki wpływające na przebieg reakcji immobilizacji oraz jej produkty. Zdobycia nowej wiedzy w tym zakresie podjęła się w swojej dysertacji doktorskiej Autorka.

Zagadnienia poruszane w pracy dotyczą w pierwszej kolejności badań podstawowych z zakresu chemii, geochemii, mineralogii, a także mają aspekt praktyczny związany z możliwością zastosowania ich usuwania zanieczyszczeń ołowiem z gleb nim skażonych, co w pełni wpisuje się w zakres geochemii stosowanej i inżynierii środowiska.

Bardzo ważnym elementem recenzowanej pracy jest fakt, iż omawiane zagadnienia są niezwykle istotne dla zrozumienia i wyjaśnienia mechanizmu powstawania piromorfitu i mogą mieć znaczenie dla badań aplikacyjnych związanych z metodą unieszkodliwiania jonowej formy ołowiu występującego w glebach. W tym kontekście wybór tematu pracy można uznać za niezwykle trafny, istotny i aktualny.

Praca powstała w Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH pod opieką naukową dr hab. inż. Macieja Maneckiego prof. AGH - promotora rozprawy.

Ocena redakcyjna rozprawy

Rozprawa doktorska Pani mgr inż. Moniki Kwaśniak-Kominek łącznie ze spisem figur i tabel liczy 104 numerowane strony. Tuż po stronie tytułowej znajdują się podziękowania oraz spis treści. Część tekstową pracy rozpoczyna krótki wstęp, w którym zawarte są zwięzłe informacje na temat problemu występowania ołowiu

w glebach i mechanizmów powstawania piromorfitu jako minerału skutecznie unieruchamiającego ten groźny dla człowieka metal ciężki.

Następnie Autorka przedstawia stan wiedzy w zakresie właściwości minerałów z grupy apatytów ołowionych, ze szczególnym uwzględnieniem ich charakterystyki obejmującej strukturę i skład chemiczny, podstawienia izomorficzne, mechanizmy powstawania oraz metody neutralizacji skażeń ołowiem w glebach z zastosowaniem piromorfitu. W rozdziale tym Autorka wskazuje na obszary badawcze, które do tej pory nie były przedmiotem badań lub nie są definitywnie rozwiązane, uwypuklając aspekt nowości pracy obejmujący zagadnienia skupione wokół tez/pytań: „grupa apatytów ołowionych nie została do końca poznana, wiedza dotycząca możliwości powstawania, trwałości, składu chemicznego i podstawień w strukturę wciąż wymaga uzupełnienia” czy „dotychczas nie rozpoznano, aby apatyty ołowione posiadały prekursory” i „dotychczasowe badania nad mobilnością ołowiu w środowisku obejmowały powstawanie piromorfitu, gdy w środowisku obecne są jony ołowiu, a nie minerały zawierające ten toksyczny pierwiastek”. W ocenie recenzenta aspekty nowości powinny zostać uwypuklone w osobnym rozdziale poprzedzającym cel pracy, co w znaczący sposób wskazałoby na aktualność i walory aplikacyjne recenzowanej pracy.

Kolejny rozdział to „Cel pracy”, który Doktorantka przedstawia jako: określenie mikroskopowych mechanizmów przemian cerusytu w reakcji z roztworami zawierającymi jony PO_4^{3-} w minerały należące do grupy apatytów (piromorfit i hydroksylpiromorfit) w szerokim zakresie pH i w zależności od obecności jonów chlorkowych (obok jonów fosforanowych) w roztworze. Dla osiągnięcia zakładanego celu Doktorantka, przy pomocy eksperymentów laboratoryjnych i modelowania komputerowego, dokonuje weryfikacji następujących hipotez badawczych:

1. Głównym czynnikiem wpływającym na tworzenie się nowych faz fosforanowych jest pH. W roztworach o alkalicznym pH wykrywa się piromorfit i hydroksylpiromorfit. W kwaśnym środowisku powstanie PbHPO_4 i $\text{Pb}(\text{PO}_4)_2$.
2. W obecności jonów chlorkowych w roztworze powstawać będzie Cl-piromorfit zamiast hydroksylpiromorfitu, ponieważ jest on bardziej trwały termodynamicznie.

3. Mechanizm przemian cerusytu w piromorfit nie prowadzi do powstania pseudomorfoz. Nowa faza (fazy) powstają przez całkowite rozpuszczenie cerusytu i krystalizację polikrystalicznego piromorfitu o odmiennym składzie chemicznym, morfologii i orientacji. Transformacja ta zachodzi na drodze rozpuszczalnika-krystalizacji, a nie dyfuzji czy wymiany jonowej.
4. Piromorfity, które powstają w wyniku przeobrażeń cerusytu, zawierają podstawienia jonów węglanowych w dwie możliwe pozycje strukturalne: w pozycję $\text{Cl}^- (\text{OH})^-$ lub w pozycję PO_4^{3-} . Podstawienia te mogą wpływać na morfologię i właściwości piromorfitu.

Łącznie część teoretyczna pracy zajmuje 14 stron, co stanowi prawie 15% całej jej objętości. Ta część rozprawy została napisana z należytą starannością i dużą kompetencją, co zostało poparte rozeznaniem Doktorantki w literaturze związanej z tematyką pracy - 94 pozycje bibliograficzne, wszystkie anglojęzyczne. Autorka w kompetentny sposób dokonała kompilacji najważniejszych zagadnień oraz przedstawiła zasadność ich wyboru. Efektem czego było jednoznaczne przedstawienie powodu podjęcia oryginalnych badań opisywanych w dalszej części pracy.

Na część doświadczalną rozprawy składają się dwa kolejne rozdziały: „Metodyka badań” oraz „Wyniki badań i dyskusja”. W pierwszym z nich Autorka dokonuje charakterystyki materiału badawczego złożonego z cerusytu naturalnego i cerusytu syntetycznego, hydroksylpiromorfitu i hydroksylpiromorfitu węglanowego. W rozdziale tym Doktorantka opisuje także odczynniki chemiczne używane do syntez i eksperymentów oraz sposób przeprowadzania reakcji syntezy, zarówno jako eksperymentu hydrotermalnego, jak również niskotemperaturowego, którego warunki prowadzenia zbliżone są do warunków hipergenicznych. Jako metody analityczne Autorka wykorzystuje: dyfraktometrię rentgenowską (XRD), mikrosondę elektronową (EMP), mikroskopię skaningową z analizą w mikroobszarze (SEM-EDS), spektroskopie w podczerwieni (FTIR) i Ramana oraz metody analizy termicznej (TG, DTG, DTA, EGA).

Najistotniejszym rozdziałem recenzowanej pracy jest część określona jako „Wyniki badań i dyskusja”. W rozdziale tym przedstawione zostały wyniki badań produktów przeprowadzonych reakcji oraz modelowanie komputerowe współczynników przesylenia roztworów z użyciem programu PHREEQC.

Ze względu na fakt, iż krystalizacja piromorfitów i/lub innych faz fosforanowych jest ściśle związana z warunkami panującymi w roztworze, jak i w strefie tuż przy powierzchni rozpuszczanego cerusytu, Autorka przedstawiła wyniki badań wpływu pH, strefy minerał-roztwór, obecności chloru, składu roztworu i temperatury na tę przemianę.

Kolejny element składowy tego rozdziału to identyfikacja i charakterystyka produktów reakcji hydrotermalnych i niskotemperaturowych rozpuszczania cerusytu uwzględniając zmiany składu chemicznego na froncie reakcji oraz zależności tekstualne między cerusytem a produktami reakcji.

Następnie w rozdziale tym Doktorantka omawia mechanizmy powstawania piromorfitów przez rozpuszczanie cerusytu w warunkach hydrotermalnych i hipergenicznych (glebowych). Opisuje również wpływ podstawienia jonów węglanowych w apatytach ołowiowych i dokonuje charakterystyki hydroksylpyromorfitu w zależności od podstawień tych jonów, uwzględniając przy tym zmiany parametrów komórki elementarnej i położenia pików dyfrakcyjnych oraz morfologii kryształów.

Rozdział „Wyniki badań i dyskusja” kończy identyfikacja hydroksylpiromorfitu węglanowego i „czystego” przy użyciu spektroskopii FTIR i Ramana oraz metod analizy termicznej. W zakończeniu pracy przedstawiono podsumowanie uzyskanych wyników badań i sformułowano 5 wniosków wynikających z przeprowadzonych eksperymentów. Pracę kończy spis literatury, po którym występuje spis figur i tabel.

Na uwagę w części pracy dotyczącej wyników badań zasługuje fakt, iż Autorka dokonała bezpośredniego, bardzo szerokiego porównania swoich wyników badań z najistotniejszymi informacjami wynikającymi z prac innych badaczy.

Strukturę rozprawy doktorskiej oceniam jako poprawną. Z korzyścią dla odbioru rozprawy przez czytelnika byłoby uzupełnienie jej o streszczenie w języku polskim i angielskim oraz spis stosowanych skrótów i oznaczeń.

Zawartość pracy jest zgodna z jej tytułem, podział treści i kolejność rozdziałów są prawidłowe, przedstawiony cel i tezy pracy są kompletne.

W treści pracy znajdują się nieliczne błędy terminologiczne, sformułowania żargonowe oraz drobne błędy językowe zaznaczone w wersji drukowanej pracy.

Poniżej przedstawiam tylko kilka wybranych przykładów:

- str. 8 „dwutlenku węgla” – poprawna forma: ditlenku węgla;
- pisownia „in situ” różne formy zapisu raz in-situ,, raz in situ;
- str. 11 „trwała fazę” – poprawna forma: trwałą fazę;
- str. 11 brak nawiasu z lewej strony (rozpuszczania-krystalizacji);
- str. 19 „a następnie przefiltrowany” poprawna forma: a następnie został przefiltrowany;
- str. 21 „a w rezultacie umożliwiło modyfikacje na zmodyfikowanie” poprawna forma: a w rezultacie pozwoliło na zmodyfikowanie.....;
- str. 33 „Na podstawie uzyskanych wyników, jednoznacznie stwierdzić” poprawna forma: Na podstawie uzyskanych wyników można jednoznacznie stwierdzić...;
- pisownia Cl, OH powinno być Cl⁻, OH⁻ ;
- str. 49 „niewielki kawałek minerału” poprawna forma: niewielki fragment minerału;
- str. 80 mylne odwołanie do Fig.5.2.4;
- str.89 „jednoznacznie skazują” poprawna forma: jednoznacznie wskazują.

Poza powyższymi drobnymi uchybieniami praca jest zredagowana bardzo starannie i napisana poprawną polszczyzną. Moje drobne uwagi do strony redakcyjnej nie obniżają oceny rozprawy jako wartościowego opracowania naukowego. Pozytywnie oceniam również graficzny sposób prezentacji figur i tabel. Z pełnym przekonaniem mogę napisać, iż pracę pod względem edytorskim można uznać za wzorową.

Ocena merytoryczna rozprawy

W badaniach, które przeprowadzono na potrzeby recenzowanej rozprawy doktorskiej wykonano i opisano eksperymenty i analizy fizykochemiczne, których wyniki pozwoliły na zweryfikowanie obecnego stanu wiedzy w zakresie mechanizmów reakcji powstawania piromorfitów w obecności cerusytu.

Wykorzystano dwa rodzaje cerusytu i hydroksylpiromorfitu. Odmiana naturalna cerusytu (kryształ) pochodziła z kopalni Mibladen w Maroku, natomiast odmiana syntetyczna w postaci proszku była efektem syntezy laboratoryjnej. Hydroksylpiromorfit HPY-P i jego odmiana węglanowa HPY-CO₃ zostały otrzymane również na drodze syntezy chemicznej. Eksperymenty powstawania piromorfitów prowadzono w warunkach hydrotermalnych (temperatura procesu 140 °C i czas reakcji 24 godziny) oraz w niskotemperaturowych (zbliżonych do panujących w strefie hipergenicznej). Czas trwania eksperymentu w warunkach pokojowych dla kryształu wynosił 3 miesiące, dla odmiany sproszkowanej 1 miesiąc.

Na potrzeby identyfikacji faz mineralnych będących efektem rozpuszczania cerusytu wykorzystano dyfraktometrię rentgenowską (XRD). Identyfikację produktów reakcji syntez przeprowadzono na podstawie porównania pików dyfrakcyjnych pochodzących od analizowanych faz z danymi wzorcowymi znajdującymi się w bazie ICDD w programie Xrayan.

Zmiany składu chemicznego produktów reakcji, jak również zależności strukturalne między fazą pierwotną a wtórną określono za pomocą mikroskopy elektronowej (EMP) i mikroskopii skaningowej z analizą w mikroobszarze (SEM-EDS).

Te trzy metody stanowiły podstawowe techniki badawcze wykorzystane w recenzowanej rozprawie.

Spektroskopia w podczerwieni (FTIR) i spektroskopia Ramana oraz metody analizy termicznej (TG, DTG, DTA, EGA) stanowiły uzupełnienie informacji strukturalnych w zakresie nowopowstałych faz mineralnych.

Tak szerokie spektrum wykorzystanych metod badawczych świadczy o bardzo dobrej znajomości technik analitycznych stosowanych przez Doktorantkę i co warto jest podkreślenia, bardzo wyważonej, a zarazem wnikliwej interpretacji otrzymanych wyników.

Dane uzyskane w wyniku prac laboratoryjnych pozwoliły na sformułowanie najważniejszych wniosków. W obecności jonów fosforanowych cerusyt jest niestabilny i ulega przekształceniu w fosforany ołowiu. Kryształ cerusytu w roztworze zawierającym jony fosforanowe i chlorkowe ulega rekryształizacji w apatyty ołowiowe dzięki mechanizmowi jednoczesnego rozpuszczania i kryształizacji. Reakcja przeobrażenia cerusytu w piromorfit jest silnie zależna od pH. W warunkach $\text{pH} < 5$ kryształują piromorfit i hydroksylpiromorfit. Dla $\text{pH} 5-7$ kryształuje $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ i PbHPO_4 oraz piromorfit. Powyżej $\text{pH} = 7$ kryształuje tylko i wyłącznie piromorfit. Warunki panujące na froncie reakcji są odmienne od tych panujących w całym obszarze, dzięki czemu mogą powstawać również fazy, które nie wykryłyby się ze sproszkowanego cerusytu lub jonów ołowiu w roztworze.

Po raz pierwszy stwierdzono, że w reakcji cerusyt - piromorfit pojawia się prekursor $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, który z czasem przekształca się w hydroksylpiromorfit.

Obecność jonów chlorkowych determinuje powstawanie piromorfitu, zmienia kinetykę i produkty reakcji. W obecności chloru powstaje jedynie piromorfit, bez względu na warunki pH i temperatury.

Mechanizm reakcji cerusyt-piromorfit zachodzi na drodze rozpuszczania-kryształizacji. Reakcja przeobrażenia następuje przy zachowaniu kształtu pierwotnego kryształu pomimo odmiennego składu chemicznego produktów.

Występowanie jonów węglanowych wpływa na powstanie piromorfitów z podstawieniami CO_3^{2-} w strukturze. Stwierdzono również, iż w przypadku znacznego nasycenia fluidów jonami węglanowymi reakcja przesunęła się w stronę kryształizacji $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$. Wyniki przeprowadzonych prac jednoznacznie wskazują na możliwość podstawień grup węglanowych w strukturę hydroksylpiromorfitu.

Uwagi dyskusyjne

Po lekturze pracy nasuwa mi się kilka uwag i komentarzy, o których rozwinięcie chciałbym prosić Doktorantkę na publicznej obronie:

1. W pracy brakuje informacji o geochemii ołowiu w środowisku, jego występowaniu i transformacji.
2. W jaki sposób geochemicy-praktycy zajmujący się remediacją i neutralizacją ołowiu w środowisku w jakim zakresie mogą/powinni wykorzystać przedstawione w niniejszej rozprawie wyniki?

Ocena końcowa rozprawy

Lektura rozprawy robi bardzo dobre wrażenie, a wymienione drobne niedociągnięcia i błędy są mało znaczące. Na uwagę zasługuje dobrze przemyślany plan badań oraz dobór szeregu wzajemnie uzupełniających się metod badawczych. Zakładane cele pracy zostały w pełni osiągnięte. Praca nie budzi żadnych zastrzeżeń pod względem formalnym i merytorycznym. Wnosi wiele elementów nowości naukowych, zarówno w odniesieniu do części badawczej, jak i interpretacyjnej. Wykorzystane w pracy metody badawcze, analiza wyników oraz ich dyskusja wskazują na ogromną dojrzałość naukową Doktorantki.

Stwierdzam zatem, że **rozprawa doktorska mgr inż. Moniki Kwaśniak-Kominek pt.: „Mechanizmy powstawania piromorfitów w obecności cerusytu”** spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w art. 13 Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2003, nr 65, poz. 595, z późn. zm.). Stosownie do powyższego, wnioskuję o dopuszczenie Pani mgr inż. Moniki Kwaśniak-Kominek do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Lublin, 20.05.2018r.

