

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ mgr inż. MONIKI KWAŚNIAK-KOMINEK

„Mechanizmy powstawania piromorfitów w obecności cerusytu”

Zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi i wzrost cyrkulacji toksycznych metali w glebie, osadach i w środowisku wodnym, a co za tym idzie zagrożenie dla zdrowia człowieka to problem współczesnego świata. Jest on analizowany przez wielu badaczy pod kątem podjęcia działań zmierzających do poprawy jakości otoczenia poprzez redukcję zanieczyszczeń. Aby precyzyjnie dopasować metody neutralizacji skażeń do warunków rzeczywistych badane są mechanizmy reakcji, jakie mogą zachodzić w środowisku. W tych pracach dużą rolę odgrywają eksperymentalne badania mikroskopowych mechanizmów przemian minerałów. I właśnie w grupie takich działań umiejscowić można rozprawę doktorską mgr inż. M. Kwaśniak-Kominek wykonaną pod kierunkiem dr hab. inż., prof. AGH M. Maneckiego.

Charakterystyka rozprawy

Dysertacja stanowi studium mineralogiczno-eksperymentalne.

Praca liczy 98 stron tekstu, w tym 46 figur i 11 tabel. Bibliografia obejmująca 105 pozycji zajmuje 8 stron. Struktura rozprawy jest czytelna i klarowna. Rozprawa składa się z sześciu rozdziałów i piętnastu rozwijających je podrozdziałów, podzielonych dalej na kolejne podpodrozdziały.

Początek pracy, a zarazem rozdział 1, sądząc z zastosowanej dalej numeracji, stanowi **Wstęp**. Autorka wprowadza tu czytelnika w problematykę zanieczyszczeń środowiska metalami ciężkimi, a zwłaszcza ołowiem, porusza kwestię unieszkodliwiania skażeń ołowiem poprzez przeprowadzenie jonu Pb^{2+} w piromorfit, wskazuje na konieczność wyjaśnienia mechanizmów przeobrażeń i pokazuje potencjalne korzyści, które zostaną osiągnięte dzięki bieżącej rozprawie.

Po takim wstępie warto byłoby od razu zamieścić rozdział zatytułowany „**Cel pracy**”. Jest on jednakże podany w dalszej kolejności jako rozdział 3, a **rozdział 2** to obszerny tekst zatytułowany „**Wybrane właściwości minerałów z grupy apatytów ołowiowych wpływające na ich wykorzystanie w środowisku**” (str. 6 -12). Autorka kreśli tu charakterystykę i mechanizmy powstawania apatytów, z naciskiem na apatyty ołowiowe. Cały ten rozdział jest oparty na danych literaturowych, licznie cytowanych, aczkolwiek niekiedy z pewnymi błędami. W intencji Autorki stanowi to wprowadzenie do zagadnień podejmowanych w rozprawie, po którym dopiero następuje sprecyzowanie jej celu. Zdaniem recenzenta jednakże - kolejność tych dwóch rozdziałów powinna być zamieniona. Najpierw

cel rozprawy, a potem „Wybrane właściwości...”, bo *de facto* obecny rozdział 2 to fragment pracy często określany w publikacjach mianem „dotychczasowe badania”, czy „podstawy teoretyczne prowadzonych prac”. Nie mając sprecyzowanego zaraz na początku celu rozprawy, czytelnik trochę gubi się w kolejnych podrozdziałach, które zatytułowane są następująco: **2.1. Charakterystyka minerałów z grupy apatytów ołowiowych** (tu: 2.1.2. Struktura i skład chemiczny; 2.1.2. Podstawienia izomorficzne; 2.1.3. Mechanizmy krystalizacji apatytów; 2.1.4. Metody neutralizacji skażeń ołowiem w glebach – zastosowanie piromorfitu) oraz **2.2. Mechanizmy powstawania piromorfitu**. Przechodząc do *meritum* rozprawy, Autorka formułuje cel swojej pracy jako określenie mikroskopowych przemian cerusytu w reakcji z jonami fosforanowymi w minerały należące do bogatej grupy apatytów (piromorfit i hydroksylpiromorfit) w szerokim zakresie pH i w obecności jonów chlorkowych. Eksperymenty laboratoryjne i modelowanie komputerowe mają na celu weryfikację czterech hipotez tworzenia faz mineralnych, a mianowicie: i) wykazanie znaczenia pH, ii) prześledzenie wpływu obecności jonów chlorkowych, iii) określenie charakteru przejścia cerusytu w piromorfit na drodze rozpuszczania i krystalizacji, wreszcie iv) znaczenia podstawień jonów węglanowych w różnych pozycjach strukturalnych.

Zdaniem recenzenta dopiero po przeczytaniu tego rozdziału prawidłowo zrozumieć można dotychczasowy rozdział 2 (i jego poszczególne składowe), przy czym jako tytuł lepszy byłby np. **Podstawy teoretyczne i eksperymentalne przeprowadzonych badań**. W układzie obecnym nie jest to w pełni czytelne i zrozumiałe, a dodatkowo - powoduje również niepotrzebne powtórzenia.

Rozdział 4 rozprawy zatytułowany **Metodyka badań** (str. 15 - 26) poświęcony jest omówieniu metod badawczych zastosowanych w pracy. Zaraz na początku Autorka podaje, że poszczególne eksperymenty rozpuszczania cerusytu zaprojektowane zostały w oparciu o publikację Kasiopas i in. (2009), a zastosowanie wysokich stężeń jonów fosforanowych i chlorkowych metodycznie oparto na metodyce stosowanej przez autorów takich, jak Wang i in. (2013), Kasiopas i in. (2009) oraz Dermatas i in. (2007) w takiej właśnie kolejności cytowania – od najmłodszych do coraz starszych. (O ile dwa pierwsze cytowania są prawidłowe, to praca podawana jako Dermatas i in. (2007) jest w rzeczywistości autorstwa Chrysochoou, Dermatas i Grubb w *Journal of Hazardous Materials* z 2007 r. i powinna być zacytowana jako Chrysochoou i in. (2007). Przez błąd, czy też przeoczenie Autorki publikacja ta jest w rozprawie cytowana i tak, i tak, dublując się tym samym w spisie literatury – *vide*: str.92). Materiałem wyjściowym do badań był minerał cerusyt $PbCO_3$ (kryształ i syntetyczny proszek) oraz syntetyczny hydroksylpiromorfit. Badano eksperymentalnie: 1) przemianę piromorfitu w obecności cerusytu w różnych warunkach, 2) hydroksylpiromorfit w roztworze zawierającym fosforany i węglany. Takie wprowadzenie do omawiania metodyki wydaje się, zdaniem recenzenta, wystarczające. Autorka natomiast już na tym etapie wdaje się w wyjaśnianie, co pozwoliły uzyskać

przeprowadzone przez Nią eksperymenty. A to są już wyniki pracy, a nie metodyka (str. 16), w tym miejscu zatem te wyjaśnienia efektów są zbędne.

Po wstępie ogólnym, rozdział obejmuje kolejno cztery podrozdziały szczegółowe, a mianowicie: **4.1. Materiały do badań** (tu: 4.1.1. Cerusyt; 4.1.2. Cerusyt syntetyczny; 4.1.3. Hydroksylpiromorfit HPY-P; 4.1.4. Hydroksylpiromorfit węglanowy HPY-CO₃), **4.2. Odczynniki laboratoryjne**, **4.3. Sposób przeprowadzenia eksperymentów**, wreszcie **4.4. Metody analityczne**. Stanowią one w zasadzie ciąg logiczny, recenzent proponuje jednakże wyłączenie stąd pierwszego podrozdziału i przeniesienie go w całości do części wynikowej rozprawy jako punkt pierwszy zatytułowany np. **Opis/charakterystyka materiału do badań eksperymentalnych**. W swych eksperymentach Pani mgr inż. M. Kwaśniak-Kominek używa bowiem nie tylko naturalnego cerusytu z Maroka, ale i materiału syntetycznego, której to syntezy w dwóch przypadkach sama dokonuje, a to też jest swego rodzaju wynikiem Jej pracy. Ponadto, charakteryzując materiał badawczy, wprowadza identyfikujące go dyfraktogramy, podczas gdy o *Dyfraktometrii rentgenowskiej* jako o (instrumentalnej) metodzie analitycznej mówi dopiero trzy podrozdziały później. Przy zastosowaniu takiej kosmetyki rozdział poświęconego **Metodyce prac laboratoryjnych** warto byłoby wyraźnie zaznaczyć tę dwuetapowość przeprowadzonych działań, czyli syntezę materiału badawczego i zasadnicze eksperymenty. Zdecydowanie natomiast niepotrzebne jest tu znowu omawianie efektów prac eksperymentalnych (str. 21), bo to po raz kolejny jest już wynikiem prowadzenia przez Autorkę badań w różnych warunkach czy to temperatury, pH, czy też stężenia.

Po czterech rozdziałach wstępnych, omówionych już przez recenzenta, Autorka przechodzi do przedstawiania wyników swej pracy w bardzo obszernym rozdziale piątym zatytułowanym **Wyniki badań i dyskusja** (str.27 - 86). Jest to niewątpliwie najobszerniejsza i najcenniejsza część rozprawy, po której następuje rozdział 6 – **Podsumowanie i wnioski** (str. 87 - 90), a następnie **Spis literatury**, (str. 91 -98) oraz stosowna i rzetelna lista załączników (46 figur i 11 tabel).

Z uwagi na wielocłonowy i szeroki wachlarz eksperymentalnych prac Autorki, rozdział 5 ma szereg podrozdziałów. Poprzedzone są one ogólno-szczegółowymi rozważaniami, które w zamyśle Autorki mają być swego rodzaju wprowadzeniem do (cytat str. 27) „...podsumowania uzyskanych wyników”, a zdaniem recenzenta – są tu zbędne, bądź też można je ograniczyć do jednego zdania (cytat str.27): „ Niniejsza praca stanowi całościowe podejście do zagadnienia poznawania i trwałości związków ołowiu i fosforu powstających w środowisku na skutek stosowania metody immobilizacji skażeń ołowiem in situ.” I to raczej na końcu rozdziału, nie na początku...

Przechodząc jednakże do *meritum* prezentacji i omawiania wyników przeprowadzonych prac eksperymentalnych, zaraz na początku, bądź właśnie tutaj w proponowanym wcześniej przez recenzenta podrozdziale dotyczącym materiału badawczego, czy też w istniejącym podrozdziale **5.1. Identyfikacja produktów eksperymentów**, byłoby miło zobaczyć mikroskopowe/makroskopowe

zdjęcie tego wyjściowego żółtawego i przezrystego kryształu/kryształów cerusytu, który użyty był do eksperymentów, jak też nieprzezrystego kryształu/kryształów zmienionego po reakcji przy udziale chloru, skoro już o tym porównawczo mowa (str. 27). Byłoby to o tyle poznawcze, że wyjaśniłoby stwierdzenia Autorki np. ze strony 36 (podrozdział 5.6), gdzie mówi o użyciu do eksperymentów (cytat) „...stosunkowo dużych kryształów cerusytu...”, ale nie precyzuje bodaj zakresu ich wielkości. Jest faktem, że od str. 31 manuskryptu zamieszczane są liczne, ciekawe obrazy skaningowe BSE produktów poszczególnych reakcji, ale niezmieniony materiał początkowy nie został pokazany. Z kolei figura 5.6.11. jest dużo dalej, dopiero na stronie 45 i w nieco innym kontekście (podrozdział 5.6). A skoro już o figurach (planszach fotograficznych) mowa, recenzent musi wyrazić ubolewanie co do ogólnie złej jakości ilustracji w całej recenzowanej przez nią kopii rozprawy. Mikrofotografie są niewyraźne i mało kontrastowe, struktury w niektórych przypadkach prawie niewidoczne, a białe napisy charakteryzujące poszczególne fazy mineralne – często nikną na jasno-szarym tle. Umniejsza to znaczenie poznawcze tych figur jako ilustracji wynikowej produktów reakcji w ramach przeprowadzonych eksperymentów, aczkolwiek podawany przez Autorkę szczegółowy opis pod figurami istotę tej prezentacji bardzo dobrze odzwierciedla.

Kolejne podrozdziały w tej części to: **5.2. Modelowanie komputerowe współczynników przesylenia roztworów**, **5.3. Wpływ pH na przemianę cerusytu w minerały fosforanowe**, **5.4. Strefa minerał-roztwór**, **5.5. Powstawanie apatytów ołowiowych w obecności jonów chlorkowych**, **5.6. Mechanizmy przemian cerusytu w apatyty ołowiowe w zależności od składu roztworu i temperatury**, **5.7. Mechanizmy powstawania piromorfitu przez rozpuszczanie cerusytu**, **5.8. Podstawienia jonów węglanowych w apatytach ołowiowych**, wreszcie **5.9. Charakterystyka hydroksylpiromorfitu w zależności od podstawień węglanowych**. Eksperymenty przeprowadzone przez Autorkę były wielokierunkowe, stąd tak bogaty w podrozdziały materiał wynikowy. Poszczególne partie są jeszcze bardziej rozczłonkowane, co niekiedy prowadzi do powtórzeń. Same wyniki są dobrze przedstawione i omówione przekonująco i pod różnym kątem. Identyfikacja faz - dyfraktometryczna, skaningowa, komputerowa - jest prawidłowa i bardzo cenna. Jednakże dyskusyjna jest dla recenzenta przyjęta przez Autorkę ogólna formuła tej prezentacji. W każdym rozdziale i podrozdziale, wreszcie „pod-podrozdziale” Autorka najpierw podaje stwierdzenia ogólne, przy których aż prosiłoby się o zacytowanie kogoś, kto wcześniej już to powiedział, bądź też wyraźne podkreślenie własnego wkładu, po czym przechodzi do omawiania swoich wyników, które generalizuje, dając raczej ich podsumowanie niż szczegółową prezentację. Można powiedzieć, że schemat ogólny jest następujący: - stwierdzenie *a priori* jakiegoś faktu; - rozpatrywanie tego stwierdzenia (z cytacjami, bądź bez); - potwierdzanie stwierdzenia. Przykładem mogą być chociażby podrozdziały 5.3 i 5.4. Autorka pisze (cytat): „... Oprócz pH roztworu do równie istotnego czynnika mającego wpływ na przebieg reakcji należy strefa roztwór-minerał ...”. Już tu można by zacytować

literaturę np. Wang i in. (2013), co nie jest zrobione. Dalej doktorantka po raz kolejny już w rozprawie podaje kwestię podjęcia w pracy próby wyjaśnienia wpływu cerusytu (ciała stałego) na reakcję powstawania piromorfitu i omawia wyniki dotychczasowych badań na tym polu Jonasa i in. (2014), Klasy i in. (2013), Putnis i Ruiz-Agudo (2014). Porusza też zagadnienie reakcji opisywanych przez Putnis i in. (2005) oraz Zhanga i Ryana (1999). Dopiero po tych rozważaniach literaturowo-merytorycznych przechodzi do opisu wyników własnego eksperymentu, aby wreszcie stwierdzić (cytat): „.....Na podstawie uzyskanych wyników (można, *dopisek KJS*) jednoznacznie stwierdzić, że strefa roztwór-minerał (*boundary fluid - mineral interface*)...jest czynnikiem kontrolującym reakcję hydrotermalną pomiędzy cerusytem a fosforanami ołowiu i różnicującym powstawanie poszczególnych faz, w tym prekursorów.”

Kolejny pod-podrozdział rozprawy poświęcony jest bardzo istotnej kwestii znaczenia jonów chlorkowych w reakcji rozpuszczania cerusytu. Obecność chloru w roztworze jest bowiem czynnikiem determinującym powstawanie faz wtórnych. W obecności jonów chlorkowych powstaje piromorfit (PY), a w przypadku ich braku – hydroksylpiromorfit (HPY) i fosforan ołowiu. Reakcja zastępowania cerusytu przez apatyty ołowiowe jest kontrolowana przez dyfuzję jonów z roztworu otaczającego kryształ przez porowatą fazę wtórną. Autorka w oparciu o wykonane przez siebie badania zauważa podobieństwa niektórych obserwacji do tych uzyskanych i opisywanych przez Jonasa i in. (2014) dla systemu apatytów wapniowych. Przeprowadza dyskusję podobieństw i podkreśla różnice, słusznie odnosząc je m.in. do objętości komórki elementarnej poszczególnych związków. W prowadzonych rozważaniach można by też odnieść się do znakomych figur - schematów prezentowanych w części 5.7. (str. 63-65), bo na nich w sposób prosty a czytelny Autorka prezentuje poszczególne mechanizmy reakcji. W obecnej, bardzo rozdrobnionej, zdaniem recenzenta, strukturze rozprawy spowodowało by to niewątpliwie zaburzenie kolejności idących dalej załączników, ale chociażby to powinno stanowić wskazówkę i sygnał do przeorganizowania, redukcji, kompaktacji i zmiany kolejności podrozdziałów w całej części poświęconej wynikom i ich dyskusji przy przygotowywaniu pracy do druku.

W podrozdziale 5.6. tytułem wstępu, zaraz na początku doktorantka podaje właściwie podsumowanie idących dalej pod-podrozdziałów (co najmniej 5.6.1 i 5.6.2), co zajmuje około ¼ strony maszynopisu, podkreślając znaczenie swoich badań, przeprowadzonych eksperymentów i dokonanych identyfikacji. Jest to znowu wniosek podsumowujący przeprowadzone badania/eksperymenty, bardziej jednakże w gestii recenzentów rozprawy niż samej Autorki. Recenzent ogólnie docenia osiągnięcia Pani mgr inż. M. Kwaśniak-Kominek i wagę recenzowanej rozprawy, czemu da wyraz w dalszej części recenzji, w tym jednak miejscu pracy tytułem wprowadzenia do dalszych relacji wyników wystarczyłoby ze strony Autorki jedno zdanie typu: *Przeprowadzone eksperymenty prowadzą do uzyskania produktów reakcji w różnych warunkach*

charakteru i stężenia jonów oraz temperatury- niskotemperaturowych, zbliżonych do naturalnych w przyrodzie, hydrotermalnych, etc.

Wyniki przemian cerusytu w apatyty ołowiowe prezentuje Autorka w zakresie wysokich i niskich temperatur. W obu przypadkach dokonuje identyfikacji produktów eksperymentu za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Zamieszcza w pracy szereg figur – dyfraktogramów produktów reakcji i prezentuje je i szeroko omawia w tekście w kontekście stężenia roztworu i czasu trwania eksperymentu od 24 godzin poprzez 3 do 5 dni. Zauważa też zróżnicowanie pomiędzy wynikami eksperymentu dla całego kryształu, a sproszkowanym cerusytem (szybsza reakcja proszku z roztworem), co jest logiczne. Ponadto dyskutuje kwestię nieznacznych przesunięć w kierunku większych odległości d (zwłaszcza w zakresie 4-5 Å) jako związaną z podstawieniem jonów węglanowych w strukturę hydroksylpiromorfitu. Produkty reakcji cerusytu w neutralnym pH składają się głównie z hydroksylpiromorfitu w eksperymentach bez chloru i piromorfitu (eksperymenty z chlorem). W stosunku do dotychczasowych relacji bibliograficznych, w ramach swych eksperymentów Autorka obserwuje także nierozpoznawaną dotąd obecność fosforanu, Jej zdaniem prawdopodobnie $Pb_3(PO_4)_2$ na str. 41, a już pewną dalej. Była już o tym mowa wcześniej co prawda nieco w innym ujęciu (5.5), ale bardziej kompaktowe połączenie wielostronnie prezentowanych wyników i ich dyskusji zwiększyłoby czytelność rozpatrywanej problematyki.

Bardzo ciekawym elementem pracy jest badanie przez doktorantkę zmian składu chemicznego na froncie reakcji dla obu przypadków eksperymentów temperaturowych (5.6.1.3; 5.6.2.3). Wyniki analiz są zróżnicowane. W eksperymentach w warunkach hydrotermalnych przecięte i polerowane kryształy cerusytu wykazują zmiany polegające na obecności polikrystalicznego piromorfitu $Pb_5(PO_4)_3Cl$ o stosunku molowym Pb/P = 1.67, następnie piromorfit częściowo podstawiony, wreszcie w części centralnej występuje czysty HPY.

Podrozdział 5.7. traktujący o mechanizmach powstawania piromorfitu przez rozpuszczanie cerusytu jest bardzo dobry, czytelny i zrozumiały. Poza omówieniem szczegółowym, mechanizmy reakcji w poszczególnych środowiskach zaprezentowane są schematycznie (o czym już recenzent wspominała powyżej), co stanowi doskonałą ilustrację zarówno dla środowiska hydrotermalnego (Fig. 5.7.2), jak i dla warunków glebowych (Fig. 5.7.3 – system z chlorem i Fig. 5.7.4 – system bez chloru). Kolejne podrozdziały (5.8, 5.9) związane są z eksperymentami tworzenia hydroksyl piromorfitu i określaniem wpływu węglanów na trwałość HPY w warunkach hydrotermalnych i w roztworach zawierających jony fosforanowe, chlorkowe i węglanowe. Autorka prezentuje charakterystykę hydroksyl piromorfitu w zależności od podstawień jonów węglanowych w oparciu o wyniki badań instrumentalnych - dyfraktogramy rentgenowskie, widma spektroskopii w podczerwieni i położenie pasm widma Ramana. Prezentuje na figurach, omawia i szeroko dyskutuje poszczególne widma i pasma, odnosząc się do licznych doniesień literaturowych. Nie ustrzega się tutaj od pewnych błędów

cytowań, zwłaszcza w miejscach wyliczenia pozycji referencyjnych. Wymaga to pewnego uporządkowania. Z kolei, po podkreśleniu we wprowadzeniu do podrozdziału istotności zjawiska podstawień izomorficznych jonów CO_3^{2-} w strukturze hydroksylpiromorfitów krystalizujących z roztworów wodnych i zwróceniu uwagi poświęconej temu zjawisku w pracy, w części końcowej tego podrozdziału rozprawy zabrakło jakiegoś zakończenia. Warto byłoby bodaj w punktach dokonać wspólnego podsumowania sześciu pod-podrozdziałów. Po zapowiedzi autorki na wstępie (cytat): „...Pozwoliło to na ostateczne rozstrzygnięcie wielu kontrowersji i oznaczenie niektórych właściwości tego minerału, które dotąd nie były znane...” warto tu zadbać jakby o symboliczne „postawienie kropki nad i”

Ogółem – podsumowując cały rozległy rozdział 5 - jest on, zdaniem recenzenta, nadmiernie rozbudowany i przy pełnej poprawności i znaczeniu merytorycznym, właściwe wyniki własne Autorki trochę giną w zastosowanym rozdrobnieniu strukturalnym i „nawisie” metodyczno - analityczno-dyskusyjnym.

W stosunku do bardzo rozbudowanego, przez co i nieco rozwlekłego rozdziału 5, ostatni rozdział rozprawy (**6. Podsumowanie i wnioski**) jest zwięzły i rzeczowy. Wyniki eksperymentów przedstawione są w tabeli zbiorczej, z której już nawet bez omówienia w tekście jasno widać różnicowanie eksperymentów w odniesieniu do reagentów oraz zależności wyników reakcji. Autorka wykazuje tu osiągnięcie celów badawczych i zweryfikowanie postawionych hipotez. Punktowo podsumowuje wyniki pracy i podkreśla jej znaczenie. Recenzent pozwala sobie pokrótce przytoczyć te punkty, w jej rozumieniu, bardziej już jako wnioski, niż podsumowanie:

1. Minerał cerusyt jest niestabilny w obecności jonów fosforanowych i ulega przemianie w fosforany ołowiu.
2. Przeobrażenie cerusytu w piromorfit jest zależne od pH.
3. Jednym z głównych czynników wpływających na przebieg i produkty reakcji jest obecność jonów chlorkowych.
4. Reakcja cerusyt- piromorfit zachodzi na drodze rozpuszczania-krystalizacji.
5. Powstawanie piromorfitów z podstawieniami węglanowymi jest uwarunkowana obecnością tych jonów we fluidach.

Ewidentnym wnioskiem z rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. M. Kwaśniak-Kominek jest stwierdzenie konsekwencji środowiskowych przeprowadzonych i zrelacjonowanych w rozprawie badań. Łatwo rozpuszczalne minerały ołowione (jak cerusyt w pracy) mogą być obecne w glebie wraz ze związkami chloru i węglanów, co prowadzić może do krystalizacji faz o znacznie większej rozpuszczalności, czyli mniejszej trwałości. Dla optymalizacji metod usuwania ołowiu ze środowiska w ramach generalnego unieszkodliwiania skażeń metalami ciężkimi istotne będą więc także kompleksowe badania trwałości termodynamicznej faz.

Ocena merytoryczna

W swojej rozprawie Autorka skupia się na eksperymentalnych badaniach podstawowych z zakresu mineralogii środowiska, które przeprowadza w szerokim zakresie pH i temperatury. Symuluje warunki glebowe i hydrotermalne i analizuje mechanizmy reakcji zachodzące w takim środowisku. Stosując metody analityczne i instrumentalne przeprowadza mikroskopową obserwację zachodzących procesów i interpretację zjawisk towarzyszących przemianom węglanu ołowiu w postaci cerusytu (kryształu i proszku) w fosforany ołowiu. Określa wpływ jonów węglanowych i chlorkowych na mechanizm reakcji i jej szybkość oraz powstawanie nowych faz mineralnych. Są to bardzo istotne aspekty rozprawy i duży wkład Autorki z uwagi na stale aktualny temat optymalizacji technologii neutralizacji zanieczyszczeń metalami toksycznymi w środowisku, a w szczególności ołowiem.

Autorka w pełni zrealizowała postawiony sobie cel pracy. Prześledziła i scharakteryzowała mikroskopowo przemiany cerusytu w reakcji z jonami fosforanowymi w minerały należące do bogatej grupy apatytów (piromorfit i hydroksylpiromorfit) w szerokim zakresie pH i w obecności jonów chlorkowych. W oparciu o przeprowadzone przez Nią eksperymenty laboratoryjne i modelowanie komputerowe dokonała weryfikacji czterech hipotez tworzenia faz mineralnych, a mianowicie: 1. wykazała znaczenie pH, 2. przedstawiła wpływ obecności jonów chlorkowych, 3. wykazała charakter przejścia cerusytu w piromorfit na drodze rozpuszczania i krystalizacji oraz 4.) wykazała znaczenie podstawień jonów węglanowych w różnych pozycjach strukturalnych.

Pewne zagadnienia poruszane w pracy, wyniki i wnioski prezentowane już były wcześniej w literaturze, co zresztą jest cytowane, a metodyka również zaczerpnięta jest z doświadczeń poprzedników. Można tu zacytować zachowując chronologię, chociażby pracę Zhang i Ryan (1999), którzy badali przejście Pb (II) z syntetycznego cerusytu ($PbCO_3$) do chloropiromorfitu ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) w obecności hydroksylapatytu [$Ca_5(PO_4)_3OH$] w zmiennych (dynamicznych i stałych) warunkach pH. Z kolei z najnowszych - Topolska et al.(2016) badali rozpuszczalność syntetycznego piromorfitu $Pb_5(PO_4)_3Cl$ i jego parametry termodynamiczne na przestrzeni 4 miesięcy w serii eksperymentów w zakresie temperatur 5-65°C. Z tych i wielu innych pozycji, Autorka zaczerpnęła materiał do porównań i dyskusji, metodykę niejednokrotnie rozszerzyła, czy to pod względem zakresu pH, czy też czasu i wielostronności eksperymentów koncentrując się na określeniu mechanizmów zachodzących na drodze reakcji CERUSYT – APATYTY OŁOWIOWE (piromorfit i hydroksylpiromorfit). Eksperymenty i analizy przeprowadzone przez Panią mgr inż. Monikę Kwaśniak-Kominek pozwoliły Jej na całościowe i precyzyjne określenie, w jaki sposób zachodzą reakcje powstawania piromorfitu zarówno w warunkach hydrotermalnych, jak i zbliżonych do hipergenicznych. Autorka uchwyciła i

scharakteryzowała również fazy pośrednie oraz zależności z fazą pierwotną i końcową. Po raz pierwszy też dokonana została identyfikacja faz pojawiających się na froncie reakcji cerusyt – piromorfit i przeprowadziła szczegółową analizę czynników, które mogą mieć wpływ na powstawanie i trwałość poszczególnych faz.

Ogółem biorąc prezentowane w rozprawie wyniki prac mają duże znaczenie zarówno od strony teoretycznej, jak i praktycznej. Trzeba podkreślić, że przemiany minerałów w środowisku naturalnym należą do zainteresowań wielu badaczy właśnie z uwagi na aspekt praktyczny. Autorka swą rozprawą dobrze wpisuje się w ogólny trend badawczy wnosząc do niego również nowe elementy. W kontekście ochrony środowiska przed skażeniem metalami ciężkimi określenie mechanizmów reakcji, jakie mogą zachodzić i poznanie istotnych czynników wpływających na przebieg i produkty reakcji ma znaczenie kluczowe. A to właśnie - w odniesieniu do ołowiu - przedstawiła w swej rozprawie Pani mgr inż. Monika Kwaśniak-Kominek.

Przedstawiona rozprawa – jest to ciekawy, rzetelnie opracowany materiał, a wyciągnięte na tym etapie wnioski – prawidłowe. Tabele prezentowane przez Autorkę w poszczególnych rozdziałach dysertacji – są czytelne i zrozumiałe. Bardzo często stanowią doskonałe podsumowanie wyników przeprowadzonych badań. Figury stanowią dobrą ilustrację zagadnień, chociaż dyskusyjna jest kwestia ich jakości edytorskiej.

Podsumowując recenzowaną rozprawę doktorską można stwierdzić, że:

- Autorka osiągnęła cel, jakim było przesłедzenie mechanizmów powstawania odmian piromorfitu w obecności cerusytu ;
- Opanowała – teoretycznie i praktycznie – olbrzymi wachlarz metodyczny wykazując się w pracy znajomością metod analitycznych i instrumentalnych;
- Przeprowadziła liczne eksperymenty i badania i wyciągnęła ciekawe, daleko idące wnioski;
- Wykazała się umiejętnością dyskusji i interpretacji wniosków metodycznych.

Przy mnogości zastosowanych metod analitycznych, szerokich podstaw teoretycznych i zróżnicowaniu materiału badawczego (naturalny i syntetyczny), ucierpiała trochę sama ekspozycja wyników. Tym nie mniej po zredukowaniu zbyt rozbudowanych części „nawisu analitycznego” i generalizacji i kompaktacji opracowania, przeprowadzona przez Autorkę szeroka dyskusja i wnioski ulegną uwypukleniu. Pewne zastrzeżenia można wysunąć odnośnie bibliografii. Odwrócona i często nieuporządkowana kolejność pozycji literaturowych stała się dla Autorki przyczyną wyraźnych błędów w cytowaniu. Szczegółowo te uchybienia omówione są w załączniku (App.I), którego intencją jest korekta i pomoc w przygotowywaniu pracy do druku.

Wnioski końcowe

Niezależnie od wyrażanych uwag krytycznych, których celem jest dodatkowe zwiększenie wartości pracy, recenzent uważa rozprawę Pani mgr inż. M. Kwaśniak-Kominek za opracowanie wartościowe i wnoszące wiele nowego do dotychczasowej wiedzy w zakresie ochrony środowiska przed skażeniami metalami ciężkimi, jak i dostarczające bardzo wielu cennych wyników i wniosków natury analityczno-metodyczno-praktycznej.

Ogółem jako recenzent oceniam rozprawę doktorską mgr inż. M. Kwaśniak-Kominek bardzo wysoko. Uważam pracę badawczą doktorantki za bardzo wnikliwą, wielostronną, opanowanie warsztatu metodycznego – znakomite, a wyniki badań i ich dyskusję – ciekawe i wyczerpujące. Uwagi wyrażone w recenzji mają na celu dodatkowe podniesienie już i tak wysokiej wartości rozprawy.

Rozprawa spełnia wymogi Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595, z późniejszymi zmianami) i w związku z tym wnioskuję o dopuszczenie mgr inż. Moniki Kwaśniak-Kominek do dalszych części przewodu doktorskiego.

K. Jarmolonia-Sulec

Appendix. I.

Błędy spisu literatury i cytowania

1. W sześciu pozycjach *Spisu literatury* od Adler (19674) do Awonusi i in. (2007) polskie „i” zamiast angielskiego „and” w tytułach prac; podobnie Bonel (1972) a) i b); Leventousi (2006).
2. W Caotter-Howells, Caporn - niezrozumiałe „li”.
3. Ogólnie rzecz biorąc – w spisie literatury poszczególne pozycje należy zamieścić w kolejności alfabetycznej, a następnie od najstarszych do najmłodszych.

W rozprawie często jest odwrotnie:

Str. 92 Elliot J.C. podawany jest najpierw 2002 potem 1994;

Str.93 Elliot i in. podawani są najpierw 2002 potem 1985;

Niżej Fleet i Liu podawani są najpierw 2007 potem 2005;

Dalej Kwaśniak-Kominek i in. (2015) poprzedza Kwaśniak-Kominek i in. (2012),

a cytowani na str. 13, str.69 są Kwaśniak i in. (2016)

Str.95. Ma i in. (1994) poprzedza Ma i in. (1993)

Str.96. Putnis (2009) przed Putnis (2002)

Str.98. Wang i Nancollas (2008) powinien być przed Wang i Nancollas (2013).

4. Dublowanie tej samej pozycji – str. 92. : Chrysochoou i In. 2007) oraz Dermates i In.(2007) to jedna praca Chrysochoou i In. (2007).

5. Braki bądź niezgodności pomiędzy cytowaniem publikacji a ich spisem

- Str. 6, str.11 – cytowanie Manecki i in. (2000). Są dwie prace. Powinno być 2000a, 2000b i podobnie z cytowaniem;

- Kasioptas i in. (2009)

- Keppler (1970) - jest w spisie literatury , brak cytowania

- Noel i in. (2014) – brak w spisie literatury a cytowany na str. 62;

- str. 19 – cytowani są Parkhurst i Apello (1995), - w spisie literatury jest tylko Parkhurst (1996);

- w spisie jest: Kwaśniak-Kominek i in. (2015) i Kwaśniak-Kominek i in. (2012),

a cytowani na str. 13, str.69 są Kwaśniak i in. (2016);

- str. 96 - w spisie literatury jest Putnis, Putnis (2007), na str. 11, 61 cytowani są Putnis, Putnis (2002); a może chodzi o Putnis (2002) ?

- str. 97 – jest Reignier i in. – brak cytowania

- str. 97 – jest Scheckel, Ryan (2002); na str. 76 cytowani są Scheckel i in. (2002).
- str. 98 – jest Veiderma i in. (2004) – błędne cytowanie jako (2005), dobre cytowanie na str. 79, 82;– jest White i in. (2005)- jest Xi i in. (2013), brak cytowania.