

Mgr inż. Bartosz Puzio

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Nowa metoda przewidywania wartości funkcji termodynamicznych dla mineralów z grupy apatytu

Supergrupa apatytu jest drugą co do wielkości spośród wszystkich minerałów. Od dziesięcioleci wzbudza zainteresowanie mineralogów, petrologów i naukowców działających w dziedzinie bioinżynierii czy inżynierii materiałowej. W niniejszej pracy zebrano dane eksperymentalne dotyczące termodynamicznych funkcji stanu (TFS) i objętości molowej dla apatytów fosforanowych, arsenianowych i wanadanowych zawierających Ca, Sr, Ba, Pb i Cd w pozycji kationowej Me^{2+} oraz F, OH, Cl, Br i I w pozycji halogenkowej X. Bazując na zgromadzonych danych eksperymentalnych zaproponowano nową metodę przewidywania TFS dla faz dotąd nie badanych pod tym kątem. Wykazano, że supergrupa apatytu dzieli się na wyraźne podgrupy (populacje) tworzone przez $Me_{10}(AO_4)_6X_2$ z tymi samymi kationami Me^{2+} i anionami AO_4^{3-} , ale z różnymi podstawieniami w pozycji X. Zaobserwowano i zbadano liniowe zależności pomiędzy TFS a różnymi parametrami fizykochemicznymi pierwiastka w pozycji X w obrębie badanych podgrup. Przedstawiona tutaj metoda przewidywania objętości molowej V_m , entalpii tworzenia z pierwiastków $\Delta H_{f,el}^\circ$ oraz entropii standardowej S° oparta jest na analizie regresji liniowych zależności w obrębie podgrup pomiędzy TFS a np. promieniem jonowym pierwiastka X, energią sieci apatytu, czy $\Delta H_{f,el}^\circ$ ich anionów AO_4^{3-} lub X^- . Pozwoliło to przewidzieć nowe wartości TFS dla apatytów oraz dla dotychczas nieznanymi materiałami syntetycznymi o strukturze apatytu. Precyzja predykcji jest porównywalna z niepewnością eksperymentalną uzyskaną z wykorzystaniem pomiarów kalorymetrycznych lub eksperymentów rozpuszczania. Zaproponowana metoda predykcji może być stosowana do szerszego zakresu składu chemicznego apatytu niż inne dotychczas stosowane metody. Korzystając z przewidywanych danych, autor obliczył inne użyteczne TFS, takie jak energia swobodna Gibbsa tworzenia z pierwiastków $\Delta G_{f,el}^\circ$ i stała rozpuszczalności K_{sp} dla badanych faz. Na podstawie zaktualizowanej bazy danych TFS dla supergrupy apatytu, po raz pierwszy możliwe było omówienie trendów zmienności w obrębie i pomiędzy podgrupami. Wyniki tej pracy otwierają wiele nowych kierunków badań, np. eksperymentalne poszukiwania nowych związków czy też przetestowanie prezentowanej metody na innych grupach minerałów.