

Załącznik 2

AUTOREFERAT
stanowiący opis dorobku i osiągnięć naukowych

dr inż. Grzegorz Rzepa

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Kraków 2017

1. Życiorys naukowy

1.1. Dane osobowe

Imię i nazwisko: Grzegorz Rzepa

1.2. Wykształcenie

- **2004 – doktor nauk o Ziemi**, dyscyplina mineralogia, petrografia i geochemia

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

Praca doktorska *„Skład fazowy i chemiczny oraz właściwości fizykochemiczne rud darniowych w aspekcie wykorzystania ich jako naturalnych sorbentów”*

Promotor: prof. dr hab. inż. Tadeusz Ratajczak

- **1997 – magister inżynier**

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

Kierunek: Ochrona środowiska

Praca magisterska *„Badania szlamów żelazonośnych z HTS w Krakowie”*

Promotor: dr inż. Andrzej Skowroński

- **1992 – matura**

Technikum Łączności im. Obrońców Poczty Polskiej, Kraków

1.3. Zatrudnienie i przebieg pracy zawodowej

od 2004 – adiunkt

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii

2001–2004 – asystent

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

Zakład Mineralogii, Petrografii i Geochemii

1997–2001 – studia doktoranckie

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

Zakład Mineralogii, Petrografii i Geochemii

1995–1996 – staż asystencki

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

Zakład Mineralogii, Petrografii i Geochemii

2. Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.)

2.1. Tytuł osiągnięcia naukowego

Nanokrystaliczne tlenki i tlenowodorotlenki żelaza – wybrane właściwości i ścieżki transformacji na przykładzie rud darniowych i syntetycznego ferrihydrytu

2.2. Spis publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

Kolejność publikacji jest podana zgodnie z kolejnością ich omawiania w autoreferacie. Pełne teksty publikacji wraz z oświadczeniami współautorów o ich udziale w powstaniu tych prac zamieszczono w załącznikach 5 i 6.

(A1) Ratajczak T., **Rzepa G.**, 2011. Polskie rudy darniowe. Wydawnictwa AGH, Kraków, 369 pp. ISBN 978-83-7464-391-7.

MNiSW₂₀₁₁ = 20 pkt

(A2) **Rzepa G.**, Bajda T., Ratajczak T., 2009. Utilization of bog iron ores as sorbents of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials* 162: 1007–1013.

IF₂₀₀₉ = 4,144, IF_{5y} = 4,360; MNiSW₂₀₀₉ = 32 pkt

(A3) **Rzepa G.**, Bajda T., Gaweł A., Debiec K., Drewniak L., 2016. Mineral transformations and textural evolution during roasting of bog iron ores. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 123, 1: 615–630.

IF₂₀₁₅ = 1,781, IF_{5y} = 1,617; MNiSW₂₀₁₅ = 20 pkt

(A4) Pieczara G., **Rzepa G.**, Zych Ł., 2013. Wpływ zawartości Si na właściwości powierzchniowe syntetycznego ferrihydrytu. W: Ratajczak T., Rzepa G., Bajda T. (red.) Sorbenty mineralne – Surowce, Energetyka, Ochrona Środowiska, Nowoczesne Technologie. Wydawnictwa AGH, Kraków, 347–360.

MNiSW₂₀₁₃ = 4 pkt

(A5) Pieczara P., Mendsaikhan N., Manecki M., **Rzepa G.**, 2015. Wpływ metody syntezy na właściwości fizykochemiczne ferrihydrytu i Si-ferrihydrytu. *Przemysł Chemiczny* 94, 10, 1828–1831.

IF₂₀₁₅ = 0,367, IF_{5y} = 0,305, MNiSW₂₀₁₅ = 15 pkt

(A6) Pieczara G., **Rzepa G.**, 2016. The effect of Si content on ferrihydrite sorption capacity for Pb(II), Cu(II), Cr(VI) and P(V). *Environmental Engineering and Management Journal* 15, 9: 2095–2107.

IF₂₀₁₅ = 1,008, IF_{5y} = 0,795; MNiSW₂₀₁₅ = 15 pkt

(A7) **Rzepa G.**, Pieczara G., Gawel A., Tomczyk A., Zalecki R., 2016. The influence of silicate on transformation pathways of synthetic 2-line ferrihydrite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125, 1: 407–421.

IF₂₀₁₅ = 1,781, IF_{5y} = 1,617; MNiSW₂₀₁₅ = 20 pkt

2.3. Komentarz autorski

2.3.1. Wprowadzenie

Zakres moich zainteresowań naukowo-badawczych od początku mojej kariery naukowej dotyczył głównie mineralogii, geochemii i właściwości powierzchniowych tlenków i tlenowodorotlenków żelaza¹. Związki te są przedmiotem zainteresowania wielu gałęzi nauki i techniki, z uwagi na powszechność występowania w przyrodzie oraz niezwykle szerokie zastosowania praktyczne (Cornell, Schwertmann, 2003; Guo, Bernard, 2013). W naturze pojawiają się one jako składnik akcesoryczny w praktycznie wszystkich głównych typach skał, a podkoncentrowane bywają w niektórych zwietrzelinach, utworach pomagmowych, konkrecjach żelazomanganowych itp. Są również wszechobecne w glebach, w których mogą występować w formie rozproszonej lub tworzyć własne nagromadzenia typu (mikro)konkrecji, poziomów orszynowych, czy rud darniowych. Nanocząstki (tlenowodoro)tlenków żelaza w niewielkich ilościach pojawiają się również w atmosferze i hydrosferze. Chociaż w niektórych skałach, szczególnie utworach pomagmowych, minerały te wykazują wysoki stopień krystaliczności i osiągać mogą niekiedy znaczne rozmiary, w

¹ W celu uniknięcia powtórzeń nazw chemicznych poszczególnych związków w tej grupie, używa się zwykle zbiorczego określenia „(tlenowodoro)tlenki żelaza” („iron (oxyhydr)oxides”, np. Raiswell, Canfield, 2012), lub po prostu „tlenki żelaza” („iron oxides”, np. Cornell, Schwertmann, 2003). W niniejszym komentarzu używane są określenia „tlenki żelaza” w ścisłym sensie (np. Fe₂O₃), „tlenowodorotlenki” w odniesieniu do faz typu FeOOH czy Fe₄HO₈ · 4H₂O, a „(tlenowodoro)tlenki” dla zbiorczego określenia całej tej grupy minerałów.

większości wypadków, szczególnie w środowiskach przypowierzchniowych, charakteryzują się słabym uporządkowaniem struktury, a ich krystality są dostrzegalne dopiero w skali submikroskopowej. Ich powierzchnia rozwinięta osiąga wskutek tego znaczne wielkości, a obecność licznych centrów aktywnych powoduje znaczącą reaktywność chemiczną. Pełnią wreszcie szereg istotnych funkcji w oddziaływaniach biochemicznych, będąc m.in. pospolitym ostatecznym akceptorem elektronów (Kappler, Straub, 2005; Konhauser et al., 2011). Cechy te, w połączeniu z wszechobecnością w środowisku, powodują, że (tlenowodoro)tlenki żelaza odgrywają olbrzymią rolę w obiegach biogeochemicznych wielu pierwiastków głównych i śladowych (Hosselöv, von der Kammer, 2008). Z tego też powodu intensywnie badane są ich właściwości fizykochemiczne, parametry teksturalne i reaktywność chemiczna. Tego typu badania są jednak prowadzone prawie wyłącznie na materiałach syntetycznych, gdyż występujące w przyrodzie (tlenowodoro)tlenki współwystępują niemal zawsze w asocjacji z innymi substancjami mineralnymi i organicznymi, co znacząco utrudnia nie tylko ich analizę, ale często również nawet poprawną identyfikację. Zdobyte przeze mnie doświadczenie pozwala na stwierdzenie, że bardzo dobrym przykładem takiego wielofazowego, skomplikowanego naturalnego układu są rudy darniowe. Wśród dominujących w ich składzie tlenowodorotlenków żelaza, jednym z najważniejszych jest niemal amorficzny ferrihydryt. Minerale ten jako jedyny związek żelaza występuje we wszystkich rudach darniowych, a często jest również dominującym nośnikiem żelaza w innych współczesnych osadach, glebach, zwietrzelinach, itp. Badania jego właściwości są prowadzone od ponad 40 lat, dotyczą jednak przede wszystkim materiału syntetycznego, pozbawionego domieszek, które są nierozdzielnie związane z naturalnym ferrihydrytem. Celem drugiego zasadniczego kierunku moich prac naukowych było sprawdzenie, w jakim stopniu tego typu domieszki modyfikują stabilność i właściwości powierzchniowe ferrihydrytu. Zostało to dokonane na przykładzie najbardziej pospolitego zanieczyszczenia naturalnego ferrihydrytu, jakim jest krzem.

Przedstawiony zestaw prac **(A1–A7)** prezentuje:

1. Wpływ (tlenowodoro)tlenków żelaza na właściwości utworów hipergenicznych na przykładzie rud darniowych **(A1–A3)**.
2. Wpływ krzemianów na właściwości powierzchniowe i przemiany termiczne syntetycznego ferrihydrytu **(A4–A7)**

2.3.2. Wpływ (tlenowodoro)tlenków żelaza na właściwości utworów hipergenicznych na przykładzie rud darniowych

Rudy darniowe to hipergeniczne utwory żelaziste tworzące się współcześnie i w przeszłości geologicznej na lekko pofalowanych, pagórkowatych obszarach, w strefach podmokłych i obniżonych morfologicznie. Występują od kilku do kilkudziesięciu centymetrów pod powierzchnią terenu, w strefie wahań zwierciadła wód gruntowych. W przeszłości były wykorzystywane jako ruda żelaza i naturalny pigment, a ich scementowane odmiany również w charakterze materiału budowlanego, szczególnie w rejonach ubogich w surowce skalne (A-1, Ratajczak, Rzepa 2006, Thelemann et al., 2017). W ubiegłym wieku stosowano je również jako sorbent do oczyszczania gazu świetlnego i koksowniczego z siarkowodoru i cyjanowodoru. Obecnie na niewielką skalę wykorzystuje się je do usuwania H_2S z biogazu powstającego na wysypiskach odpadów czy w oczyszczalniach ścieków. Głównymi składnikami rud darniowych są tlenowodorotlenki żelaza(III), którym towarzyszą zmienne ilości materiału okruchowego i substancji organicznej o różnym stopniu przeobrażenia. Niekiedy w większych ilościach pojawiają się uwodnione tlenki manganu(IV), a także nośniki żelaza(II) – głównie fosforany (wiwianit) i węglany (Ca-Mn-syderyt, sporadycznie kalcyt) oraz produkty ich utleniania. Pomimo powszechności występowania oraz wielowiekowego wykorzystania rud darniowych, wiedza na temat ich składu fazowego i właściwości przez wiele lat pozostawała stosunkowo uboga. Większość prac była ograniczona do wybranego obszaru ich występowania (np. Crerar et al. 1979, Stoops, 1983, De Geyter et al., 1985) bądź też dotyczyła głównie obserwacji terenowych i prostych badań mineralogicznych (np. Kowaliew 1985). W swojej pracy doktorskiej (Rzepa, 2003) wykonałem systematyczne badania składu mineralnego i chemicznego rud darniowych z obszaru całej Polski oraz scharakteryzowałem ich właściwości powierzchniowe mające potencjalny wpływ na zdolność do wiązania jonów z roztworów wodnych. Wiedza ta stała się punktem wyjścia do realizowanych już po doktoracie badań dotyczących pojemności sorpcyjnej rud darniowych w stosunku do kationowych i anionowych specjacji metali i metaloidów oraz wpływu, jaki wywierają poszczególne składniki rud darniowych na tą pojemność. Wyniki tych badań podsumowane są w pracach (A1) i (A2). Ta pierwsza zawiera również pełne opracowanie dotychczasowego stanu wiedzy dotyczącego m.in. składu fazowego i chemicznego rud (**Rozdział 2.2**), ich występowania w Polsce i na świecie, a także genezy (**Rozdział 2.3**), oraz kierunków wykorzystania – przeszłych i potencjalnych (**Rozdziały 3.1–3.4**). W pracy (A3) przedstawiono transformacje fazowe zachodzące w trakcie ogrzewania rud darniowych w atmosferze utleniającej oraz wpływ tych przeobrażeń na ich

parametry teksturalne. Zagadnienie to jest istotne z punktu widzenia możliwości modyfikacji naturalnych sorbentów żelazistych w celu polepszenia ich właściwości sorpcyjnych. Chociaż w ostatnich latach opublikowano prace przedstawiające wpływ aktywacji termicznej surowców żelazistych na ich pojemność sorpcyjną (Ramirez-Muñiz et al., 2012, Yang et al., 2017), dotyczyło to związków żelaza o wysokiej krystaliczności, pochodzących z koncentratów rud o stosunkowo prostym składzie mineralnym.

Dominującymi nośnikami żelaza w rudach darniowych są ferrihydryt i goethyt, którym niekiedy towarzyszy lepidokrokit. W wyjątkowych przypadkach, związanych z ekspozycją rudy na podwyższoną temperaturę, mogą pojawiać się wtórne produkty dehydroksylacji i dehydratacji tlenowodorotlenków – hematyt i/lub maghemit (**A1, Rozdział 2.2.3**). Stwierdzany niekiedy magnetyt jest z kolei prawdopodobnie efektem bakteryjnej redukcji tlenowodorotlenków (Banning, 2008). Wykazałem, że dominacja ferrihydrytu wynika z warunków środowiska tworzenia się rud darniowych – szybka hydroliza Fe(III) sprzyja wytrącaniu tego minerału, a zaadsorbowane na jego powierzchni krzemiany, fosforany i związki organiczne wstrzymują transformację w stabilne termodynamicznie fazy, jak goethyt czy hematyt (**A1, Rozdział 2.3.5**). Przeobrażenie w hematyt jest dodatkowo utrudnione dużą aktywnością wody, która uniemożliwia dehydratację ferrihydrytu, będącą pierwszym etapem jego przebudowy w tlenek. Jest to zarazem głównym powodem nieobecności hematytu w naturalnych rudach darniowych. Goethyt tworzy się przy wolniejszym dostarczaniu Fe oraz mniejszej ilości oksyanionów nieorganicznych i substancji organicznej, a także przy dostępności rozpuszczonego CO₂, pochodzącego z rozkładu substancji organicznej. Jest również produktem utleniania syderytu. Z kolei lepidokrokit może powstawać wyłącznie w trakcie utleniania Fe(II), przy braku rozpuszczonych węglanów i krzemianów. Jednocześnie, jako mniej stabilny polimorf FeOOH, z czasem przekształca się w goethyt. Powoduje to, że lepidokrokit jest w rudach darniowych stosunkowo rzadki. Proces jego transformacji może jednak zostać znacząco spowolniony przez obecność substancji organicznej (**A1, Rozdział 2.3.5**).

Warunki powstawania rud darniowych wpływają na skład chemiczny występujących w nich związków żelaza, które zawierają znaczne ilości domieszek. Część z tych zanieczyszczeń może być wbudowywana w strukturę tlenowodorotlenków (co dotyczy głównie manganu i glinu), znacznie więcej natomiast występuje w formie specyficznie zaadsorbowanej na powierzchni – dotyczy to głównie krzemianów, fosforanów, związków organicznych oraz niektórych kationów, jak wapń czy magnez (**A1, Rozdział 2.2.3**), a także pierwiastków śladowych, jak arsen, czy bar (**A1, Rozdział 2.2.4**). Efektem tego jest znacząca

modyfikacja właściwości powierzchniowych tych minerałów w stosunku do „czystych”, o stechiometrycznym składzie. To z kolei wpływa na właściwości sorpcyjne rud darniowych.

Wyniki testów sorpcyjnych, jakie wykonałem na dużej populacji (43 próbki) zróżnicowanych litologicznie i mineralogicznie rud darniowych wykazały, że chociaż próbki zawierające więcej SiO_2 i mniej Fe_2O_3 wykazują generalnie mniejsze pojemności sorpcyjne w stosunku do kationów metali (Pb i Zn), to jednak nie ma prostej zależności statystycznej pomiędzy tymi parametrami. Nie stwierdziłem ponadto zależności pomiędzy wielkością sorpcji a powierzchnią właściwą sorbentu. Z drugiej strony, istnieje wyraźna korelacja pomiędzy zawartością żelaza ekstrahowanego buforem szczawianowym (czyli związanego z najslabiej krystalicznymi minerałami Fe, jak ferrihydryt), a wielkością sorpcji metali. Korelacja ta nieznacznie polepsza się, gdy pod uwagę wziąć sumę zawartości tej formy żelaza oraz węgla organicznego i manganu. Można więc wnioskować, że za wiązanie metali z roztworów wodnych w największym stopniu odpowiada ferrihydryt, a korzystnie wpływają na nią również zawartości substancji organicznej i tlenków manganu. Zaobserwowane zależności pozwoliły na zaproponowanie kryteriów chemicznych, jakie należy brać pod uwagę przy wykorzystywaniu naturalnych rud darniowych w charakterze sorbentów mineralnych (**A1 Rozdział 4.4.2**).

Szczegółowe badania właściwości sorpcyjnych rud darniowych względem kationowych i anionowych form metali przejściowych prezentuje praca (**A2**). Z roztworów wodnych sorbowano cztery kationy: Cr(III), Cu(II), Pb(II) i Zn(II), oraz Cr(VI) występujący w formie oksyanionu. Do badań wybrano rudy darniowe z czterech lokalizacji, różniące się litologią (tzw. miałkie i kawałkowe), składem chemicznym i mineralnym, zawartością substancji organicznej, a także pojemnością jonowymienną i powierzchnią właściwą, a przy tym spełniających zaproponowane kryteria jakościowe. Udowodniłem, że rudy darniowe wykazują wysoką efektywność sorpcji metali z roztworów wodnych, a wielkości sorpcji przekraczają wartości notowane dla większości naturalnych sorbentów. Wykazałem, że rudy darniowe najchętniej wiążą chrom(III) i ołów (71–97 mg/g w przypadku Pb i 26–55 mg/g w przypadku Cr), w mniejszych ilościach cynk (10–25 mg/g) i miedź (9–25 mg/g). Wielkość sorpcji Cr(VI) waha się z kolei pomiędzy 4 a 10 mg/g. Eksperymenty desorpcji zademonstrowały, że rudy darniowe wiążą badane metale w sposób stosunkowo trwały – do roztworu uwolnione może zostać około 2% zaadsorbowanej ilości Cr(III), 5–15% Pb, 10–25% Cr(VI) i 20–30% Cu. Najslabsze wiązanie występuje w przypadku cynku – na etapie desorpcji usunięte zostaje 40–50% pierwotnie zaadsorbowanej jego ilości. Stwierdziłem

ponadto, że proces sorpcji jest szybki i dobrze opisuje go model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu.

Chociaż unieruchamianie metali (poza chromem) przez rudy darniowe dobrze opisuje izoterma Langmuira, mechanizm wiązania jest zdecydowanie bardziej złożony. W znacznej mierze odpowiadają za niego terminalne grupy hydroksylowe na powierzchni tlenowodorotlenków żelaza, które w formie deprotonowanej tworzą jedno lub dwurdzeniowe wewnątrzsferowe kompleksy powierzchniowe z kationami metali, a w przypadku sorpcji anionów mogą uczestniczyć w wymianie ligandów (**A1, Rozdział 3.2.7, A2**). Wykazałem jednak, że tlenowodorotlenki żelaza w rudach darniowych zawierają już specyficzenie zaadsorbowane na swojej powierzchni kationy metali oraz aniony krzemianowe i fosforanowe, które modyfikują chemizm powierzchni i komplikują procesy wiązania pierwiastków śladowych. Zachodzą ponadto inne niż adsorpcja procesy usuwania metali z roztworu. Są to powierzchniowe wytrącanie wodorotlenków (w warunkach bardziej alkalicznych) oraz – w przypadku chromianów(VI) – redukcja do form niżejwartościowych, powodowana obecnością substancji organicznej. Redukcja ta zachodzi szczególnie chętnie w stosunkowo kwaśnych roztworach. Rola substancji organicznej nie ogranicza się jednak do procesów redoksowych. Jest to jednocześnie czynnik w największym prawdopodobnie stopniu komplikujący procesy sorpcyjne z udziałem rud darniowych. Chociaż rudy zawierające więcej substancji organicznej wykazują statystycznie większą efektywność sorpcji metali, to z drugiej strony wykazano, że jej obecność może blokować centra aktywne na powierzchni tlenowodorotlenków żelaza, a tym samym pogarszać ich właściwości sorpcyjne (**A1, Rozdział 3.2.7**). Wykazano przy tym, że usunięcie substancji organicznej może niekiedy wyraźnie zwiększać efektywność sorpcji metali (Bajda et al., 2004). Skutecznym sposobem usunięcia materii organicznej jest jej rozkład przy użyciu mocnych utleniaczy, jak nadtlenek wodoru (perhydrol) czy chloran(I) sodu, jednak ze względów ekonomicznych oraz z uwagi na gwałtowny przebieg procesu, ich zastosowanie jest w praktyce mało prawdopodobne. Znacznie prostsze i niemal równie efektywne jest prażenie w warunkach utleniających, jednak metoda ta jest zdecydowanie bardziej inwazyjna, gdyż wysoka temperatura prowadzi do dehydratacji i dehydroksylacji tlenowodorotlenków żelaza, będących najważniejszymi aktywnymi sorpcyjnie składnikami rud darniowych, co może mieć istotny wpływ na ich właściwości sorpcyjne. Procesy transformacji fazowych zachodzące w trakcie ogrzewania rud darniowych w szerokim zakresie temperatur, oraz ich wpływ na zmiany parametrów teksturalnych, zostały opisane w pracy (**A3**). Przeobrażenia te prześledziłem na podstawie wyników analiz termicznych, prowadzonych w warunkach

dynamicznych (stałego wzrostu temperatury ogrzewania) oraz eksperymentów prażenia w warunkach statycznych (przy ogrzewaniu próbki w zadanej, stałej temperaturze). Eksperymenty te dowiodły, że przemiany zachodzące w trakcie prażenia są kilkietapowe, a ich przebieg oraz zakres temperatur, w jakich zachodzą, zależą od składu fazowego wyjściowego materiału. Po niskotemperaturowym usunięciu zaadsorbowanej fizycznie wody następuje dehydroksylacja tlenowodorotlenków żelaza i utlenianie substancji organicznej, przy czym pierwszy z wymienionych procesów odbywa się w nieco niższej temperaturze. Goethyt i ferrihydryt ulegają transformacji w tlenki Fe. Głównym produktem jest hematyt, chociaż w rudach o dużej zawartości substancji organicznej może również dochodzić do powstawania maghemitu. Wykazałem, że tworzący się początkowo hematyt jest ekstremalnie drobnokrystaliczny, posiada niestechiometryczny skład chemiczny, odpowiadając tym samym proto- lub hydrohematytowi (Peterson et al., 2015). Wzrost temperatury ogrzewania prowadzi do usuwania składników lotnych i zaadsorbowanych na powierzchni domieszek oraz do stopniowego porządkowania struktury, wskutek czego finalnymi produktami prażenia stają się krystaliczny hematyt o składzie zbliżonym do stechiometrycznego oraz cristobalit. W rudach zawierających tlenki manganu dochodzi to ich częściowej redukcji z wydzieleniem tlenu cząsteczkowego, a powstający tlenek manganu(III) może reagować w stanie stałym z tlenkiem Fe tworząc manganowe spinele. Wykazałem ponadto, że duża zawartość substancji organicznej w wyjściowym materiale sprzyja transformacji goethytu i ferrihydrytu przy niższych temperaturach wygrzewania, wskutek dostarczania dodatkowego ciepła pochodzącego z procesów utleniania. Prowadzi to do istotnych przemian w składzie takich rud już w temperaturach rzędu 200°C, a więc znacznie niższych niż dotychczas uważane za niezbędne do dehydroksylacji tlenowodorotlenków żelaza. Interesujące wnioski z punktu widzenia potencjalnego wpływu prażenia rud darniowych na ich właściwości sorpcyjne, wysunąłem na podstawie badań parametrów teksturalnych. Pomimo istotnych zmian w składzie fazowym, w trakcie ogrzewania w stosunkowo niskich temperaturach (200–400°C) nie następuje znaczące obniżenie wielkości powierzchni właściwej, chociaż dochodzi do spadku udziału mikroporów przy rosnącej ogólnej porowatości. Dopiero wzrost temperatury wygrzewania powyżej 500°C skutkuje gwałtownym spadkiem porowatości i powierzchni właściwej, za co odpowiada w głównej mierze porządkowanie struktury i agregacja krystalitów hematytu (A3).

2.3.3. Wpływ krzemianów na właściwości powierzchniowe i przemiany termiczne syntetycznego ferrihydrytu (A4–A7)

Spośród wszystkich (tlenowodoro)tlenków żelaza, ferrihydryt charakteryzuje się najslabiej uporządkowaną strukturą wewnętrzną, której szczegóły, pomimo wieloletnich badań, pozostają kwestią sporną (Cornell, Schwertmann, 2003). Zgodnie z klasycznym trójfazowym modelem budowy (Drits et al., 1993; Manceau, Drits, 1993), wszystkie atomy Fe występują w koordynacji oktaedrycznej. W konkurencyjnym modelu, który w ostatnich latach zyskał większą popularność, część Fe znajduje się w koordynacji tetraedrycznej (Michel et al., 2007, 2010; Maillot et al., 2011). W zależności od ilości pasm dyfrakcyjnych widocznych na dyfraktogramach rentgenowskich, wyróżnia się dwie główne odmiany tego minerału, nazywane ferrihydrytem dwu- i sześcioliniowym. Obydwie są metastabilne i ulegają z czasem transformacji w goethyt lub hematyt. Ferrihydryt jest jednym z najważniejszych nośników żelaza w jego obiegu biogeochemicznym, a pośrednio, poprzez reakcje współstrącania i sorpcji, oddziałuje na obiegi wielu innych pierwiastków głównych i śladowych. Z tego względu naturalny ferrihydryt zawiera w swoim składzie rozmaite domieszki, z których najważniejsze są krzemiany, fosforany, glin, wapń i związki organiczne, a poza nimi liczne pierwiastki śladowe (Vodyanitskii, Shoba, 2016). Mogą one modyfikować właściwości powierzchniowe tego tlenowodorotlenku, a przez to oddziaływać np. na efektywność procesów adsorpcji czy też podatność minerału na transformacje fazowe. W prezentowanych publikacjach (A4–A7) przedstawiłem wpływ krzemianów, najpospoliej występującej w naturalnych ferrihydrytach domieszki, na jego stabilność i właściwości powierzchniowe. Dokonane zostało to w oparciu o badania serii syntetycznych ferrihydrytów o stosunku molowym Si/Fe wahającym się od 0,0 do 1,5. W pracach (A4–A5) przedstawiłem wyniki badań mineralogicznych i właściwości powierzchniowych Si-ferrihydrytu oraz zbadałem, w jaki sposób na te właściwości wpływa metoda syntezy. Badania te rozwiniałem w pracy (A6) pokazującej, jak zmieniają się właściwości sorpcyjne Si-ferrihydrytu. Praca (A7) dotyczy mechanizmu i produktów przemian termicznych.

Stwierdziłem, że krzemiany w istotny sposób modyfikują chemizm powierzchni i właściwości ferrihydrytu. Wraz ze wzrostem stosunku Si/Fe następuje stopniowy spadek krystaliczności, czego odzwierciedleniem jest poszerzenie rozmytych efektów dyfrakcyjnych oraz wzrost wielkości powierzchni właściwej w porównaniu do czystego ferrihydrytu, co było obserwowane przy wcześniejszych badaniach niskokrzemowych ferrihydrytów (Schwertmann et al., 2004). Późniejsze, wykonane na podstawie wyników badań synchrotronowych analizy funkcji korelacji par (PDF) potwierdziły, że średni rozmiar kryształitów ferrihydrytu spada

wyrażnie z 1,6 do 0,9 nm ze wzrostem stosunku Si/Fe od 0,0 do 0,5 (Pieczara et al., 2016). Spadek krystaliczności jest widoczny bez względu na sposób otrzymywania Si-ferrihydrytu, a metoda syntezy ma zdecydowanie większy wpływ na właściwości ferrihydrytu pozbawionego Si (**A5**). Uważa się, że spadek krystaliczności jest wynikiem tworzenia się w trakcie wytrącania wodorotlenku rozpuszczalnych kompleksów Fe–Si, które opóźniają nukleację i wzrost kryształitów (Pokrovski et al., 2003). Jest to również skutkiem sorpcji krzemianów na powierzchni wstrzymującej wzrost kryształu (Dyer et al., 2012). Specyficznej adsorpcji krzemianów dowodzą wykonane przeze mnie badania spektroskopowe, wskazujące na rosnący udział powierzchniowych grup Si–OH i tworzenie wiązań Si–O–Fe (Swedlund et al., 2009; Wang et al., 2015). Chemizm powierzchni zależy od wyjściowego stosunku Si/Fe – przy mniejszych jego wartościach następuje stopniowe obsadzanie centrów adsorpcyjnych przez aniony krzemianowe, przy wyższych dochodzi do częściowej polimeryzacji krzemianów. Nie zachodzi przy tym wytrącanie amorficznej krzemionki w formie osobnych faz, nawet w próbkach o najwyższych stosunkach Si/Fe. Pokrycie powierzchni anionami krzemianowymi powoduje również znaczące obniżenie punktu zerowego ładunku. Dla czystego ferrihydrytu jest on położony przy pH około 8,4, lecz ulega gwałtownemu obniżeniu o 3 jednostki pH już dla materiału o stosunku molowym Si/Fe = 0,1. Przy wzroście udziału Si następuje dalszy spadek pH_{ZPC} , przy czym dla ferrihydrytów wysokokrzemowych (Si/Fe \geq 0,5) spadek ten ma przebieg zbliżony do liniowego. Ferrihydryt o najwyższym stosunku Si/Fe (1,5) posiada pH_{ZPC} o wartości typowej dla żelu krzemionkowego (Kosmulski, 2011). Powierzchnia właściwa zmienia się w mniej przewidywalny sposób – dla materiałów niskokrzemowych (Si/Fe \leq 0,2²) jest wyraźnie większa niż dla czystego ferrihydrytu, natomiast dla próbek o wysokich stosunkach Si/Fe ($>$ 0,2³) spada, osiągając najniższe wartości, dla próbek zawierających najwięcej Si. Zasugerowałem, że taka zmienność wynika z nakładających się dwóch efektów – obniżenia krystaliczności ferrihydrytu przy wzroście udziału Si (co przeważa przy niższych stosunkach Si/Fe), oraz postępującej agregacji cząstek tego tlenowodorotlenku, wynikającej z powstawania mostków siloksanowych i polimeryzacji krzemianów na jego powierzchni (**A6**, Dyer et al., 2012). W przypadku HSF tworzy się więc rodzaj nanokompozytu ferrihydrytowo-krzemionkowego (Cismasu et al., 2014).

Ważną udowodnioną przeze mnie konsekwencją zmiany chemizmu powierzchni jest bardzo wyraźny wpływ na pojemność sorpcyjną ferrihydrytu tak w stosunku do kationów, jak i anionów (**A6**). Zwiększony ujemny ładunek powierzchni sprzyja adsorpcji kationów.

² Dla zwiększenia przejrzystości tekstu nazywanych dalej LSF (*low Si ferrihydrites*)

³ Nazywanych dalej HSF (*high Si ferrihydrites*)

Stwierdziłem, że istnieje niemal liniowa zależność pomiędzy stosunkiem molowym Si/Fe w ferrihydrycie, a wielkością sorpcji ołowiu i miedzi – jest ona nawet kilkakrotnie większa dla HSF w porównaniu do LSF i czystego tlenowodorotlenku. Jednocześnie następuje zmiana sposobu wiązania metali – adsorpcję Pb i Cu na czystym ferrihydrycie i LSF o Si/Fe = 0,05 lepiej opisuje izoterma Freundlicha, podczas gdy model Langmuira wydaje się lepiej oddawać wiązanie tych kationów na próbkach HSF (z wyjątkiem najwyższego stosunku Si/Fe). Wykazałem, że pomimo stosunkowo dobrego dopasowania danych eksperymentalnych do teoretycznych modeli, rzeczywisty mechanizm sorpcji jest bardziej skomplikowany, a głównymi powodami są wytrącanie wodorotlenków przy wyższych wartościach pH roztworów równowagowych oraz destabilizacja powierzchni LSF w warunkach kwaśnych i HSF w warunkach alkalicznych (A6).

W przypadku sorpcji anionów pojemność sorpcyjna względem fosforanów i chromianów maleje niemal wykładniczo ze wzrostem udziału Si. Wykazałem, że izoterma Langmuira lepiej oddaje adsorpcję anionów na LSF, a izoterma Freundlicha na HSF. W przypadku próbek HSF zaobserwowane zostało ponadto zaskakujące zjawisko wzrostu efektywności sorpcji⁴ anionów ze wzrostem stężenia roztworu wyjściowego. Zaproponowana przeze mnie prawdopodobna przyczyna tego zjawiska to efekt wymiany ligandów na powierzchni krzemowych ferrihydrytów (szczególnie w przypadku fosforanów), oraz pośrednio modyfikacja odczynu roztworu, wpływająca m.in. na ładunek dominującej specjacji.

Wyniki przeprowadzonych przeze mnie badań wskazują więc, że zaadsorbowane na powierzchni ferrihydrytu krzemiany modyfikują właściwości tego tlenowodorotlenku w sposób zależny od stopnia pokrycia powierzchni. Z tego względu LSF i HSF stanowią pod względem chemizmu powierzchni dwa odmienne typy materiałów. Zmiana proporcji molowych Si/Fe pozwala na modyfikację właściwości sorpcyjnych ferrihydrytu. Należy przy tym podkreślić, że nawet stosunkowo niewielki udział krzemianów powoduje znaczący wzrost stabilności, również mechanicznej (Zeng, 2003), czyniąc tym samym Si-ferrihydryt materiałem łatwiejszym do praktycznego wykorzystania, szczególnie w kontekście uzyskania sorbentu o pożądanych właściwościach inżynierskich.

W pracy (A7) zademonstrowałem, w jaki sposób krzemiany wpływają na stabilność termiczną ferrihydrytu, a także na przebieg transformacji fazowych i charakter produktów przeobrażeń. Pozbawiony domieszek ferrihydryt ulega transformacji w hematyt w

⁴ Rozumianej jako procentowe zmniejszenie stężenia jonu w roztworze równowagowym w stosunku do jego stężenia początkowego

stosunkowo niskich temperaturach ($< 500^{\circ}\text{C}$), czego odzwierciedleniem jest pojawienie się ostrego efektu egzotermicznego, którego położenie zależy od genezy i składu chemicznego minerału, a w przypadku materiału syntetycznego, od sposobu syntezy, w tym rodzaju użytej soli żelaza (A5). Ponieważ w pracy (A7) użyto siarczanu(VI) żelaza(III), temperatura transformacji przekracza 400°C , gdyż specyficznym zaadsorbowanym na powierzchni tlenowodorotlenku siarczany utrudniają przeobrażenie w hematyt. Powstający tlenek wykazuje początkowo niski stopień krystaliczności, ale w temperaturze 1000°C , po usunięciu resztek siarczanów, jest już dobrze krystaliczny i tworzy wieloboczne, często heksagonalne płytki o rozmiarach dochodzących do $1\text{--}2\ \mu\text{m}$. Udowodniłem, że już niewielka domieszka Si ($\text{Si/Fe} = 0,05$) powoduje wyraźne przesunięcie temperatury transformacji (o około 150°C) oraz kilkunastokrotne zmniejszenie średniej wielkości krystalitów powstającego hematytu. Rosnący udział Si skutkuje dalszym wzrostem temperatury przeobrażenia, przy czym dla LSF temperatura ta koreluje się z wartością stosunku Si/Fe w wyjściowym materiale, natomiast w przypadku HSF utrzymuje się ona na zbliżonej wartości około 900°C . Rosnąca stabilność termiczna ferrihydrytu jest wynikiem specyficznej adsorpcji krzemianów na jego powierzchni. Wstrzymują one procesy przebudowy i uporządkowania w obrębie agregatów tlenowodorotlenku. Efekt ten jest w jedynej w niewielkim stopniu zależny od metody otrzymania LSF (A5).

Wykazałem, że modyfikacji ulega również morfologia i wielkość hematytu – chociaż wszystkie produkty wykazują rozmiary mniejsze niż hematyt otrzymany z czystego ferrihydrytu, zaobserwowano wyraźny wzrost średniej wielkości krystalitów, przy jednoczesnym rosnącym zróżnicowaniu ich pokroju. W przypadku LSF uzyskane tlenki są w przewadze izometryczne (średnie współczynniki wydłużenia wynoszą $1,25\text{--}1,31$), a ich średnia wielkość waha się od $0,051\ \mu\text{m}$ dla $\text{Si/Fe} = 0,05$ do $0,115\ \mu\text{m}$ dla $\text{Si/Fe} = 0,20$. Dla HSF utrzymany jest trend wzrostu rozmiaru krystalitów (od $0,147\ \mu\text{m}$ dla $\text{Si/Fe} = 0,50$ po $0,249\ \mu\text{m}$ dla $\text{Si/Fe} = 1,50$), ale jednocześnie wyraźnie rośnie ich wydłużenie (średni współczynnik wydłużenia wzrasta od $1,60$ dla $\text{Si/Fe} = 0,50$ do $1,99$ dla $\text{Si/Fe} = 1,50$, a maksymalny, odpowiednio od $4,36$ do $10,10$) oraz stopień zróżnicowania kształtu (odchylenia standardowe współczynników wydłużenia rosną od $0,49$ dla $\text{Si/Fe} = 0,50$ do $1,15$ dla $\text{Si/Fe} = 1,50$).

Istotnym wnioskiem wynikającym z wykonanych przeze mnie badań jest to, że poza zróżnicowaniem właściwości finalnych produktów transformacji, krzemiany zaadsorbowane na powierzchni ferrihydrytu wpływają również na przebieg procesów przeobrażeń termicznych. Ferrihydryty niskokrzemowe (LSF) zachowują się w sposób zbliżony do

czystego tlenowodorotlenku: po stopniowej dehydratacji i dehydroksylacji wyjściowego materiału następuje krystalizacja hematytu, który z dalszym wzrostem temperatury traci resztki wody i siarczanów oraz zwiększa stopień krystaliczności, czego dowodzi zmniejszenie szerokości połówkowych refleksów na dyfraktogramach rentgenowskich. Główna różnica, poza wspomnianym powyżej przesunięciem temperatury transformacji, polega na wzroście podatności magnetycznej zdehydratyzowanego Si-ferrihydrytu tuż przed jego transformacją w hematyt, co jest zgodne z wynikami wcześniejszych badań ferrihydrytu modyfikowanego różnymi anionami (Liu et al., 2008; Cabello et al., 2009; Michel et al., 2010). Na podstawie analiz spektroskopowych w podczerwieni wykazałem ponadto, że w trakcie przeobrażenia Si-ferrihydrytu następuje zerwanie wiązań Si–O–Fe i utworzenie odrębnej fazy krzemionkowej, która stopniowo przekształca się w cristobalit.

Inaczej zachowują się próbki HSF – chociaż dyfraktogramy rentgenowskie próbek o $\text{Si/Fe} = 0,50$, rejestrowane do temperatury około 750°C wciąż wykazują obecność dwóch pasm dyfrakcyjnych, ich intensywność rośnie, a szerokość połówkowa stopniowo maleje. Jednocześnie następuje skokowy, o około rząd wielkości, wzrost podatności magnetycznej. Te cechy, w połączeniu ze zmianą charakteru widm w podczerwieni, wskazują na krystalizację nanokrystalicznego maghemitu, przy jednoczesnym uwalnianiu amorficznej krzemionki. Dalszy wzrost temperatury powoduje transformację nanomaghemitu w hematyt oraz w rzadką, dopiero ostatnio znaną w przyrodzie (Xu et al., 2017), rombowa, o cechach przejściowych pomiędzy maghemitem a magnetytem, fazę $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (luogufengit). Ta ostatnia ulega następnie transformacji w $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, skutkiem czego w wyższych temperaturach finalnymi produktami przeobrażenia są hematyt i cristobalit. Ogrzewanie pozostałych HSF skutkuje zachodzeniem podobnych przemian, przy czym większość różnic ma charakter ilościowy. Wyjątkiem jest ferrihydryt o najwyższym wyjściowym stosunku Si/Fe (1,50), w trakcie ogrzewania którego krystalizuje dodatkowa rzadka, nie występująca w przyrodzie odmiana polimorficzna, $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, krystalizująca w układzie regularnym. Dyfraktogramy rentgenowskie i widma w podczerwieni wykazują jej obecność w temperaturach $885\text{--}930^\circ\text{C}$, przy czym w zakresie $\sim 900\text{--}920^\circ\text{C}$ współwystępują trzy odmiany polimorficzne tlenku żelaza(III) – α , β i ε , a w 930°C dwie – α i β . Tłumaczy to znacznie większą zmienność wielkości i morfologii krystalitów hematytu, który jest końcowym produktem transformacji oraz pojawienie się dwóch efektów egzotermicznych na krzywej DTA tej próbki. Pierwszy z nich jest efektem krystalizacji $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a drugi rekrystalizacji $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w hematyt.

Odmienne przebiegi transformacji w trakcie ogrzewania LSF i HSF, a także zróżnicowanie krystaliczności produktów wynikają z oddziaływania zaadsorbowanych

krzemianów. Utrudnione ich obecnością łączenie i przebudowa mniejszych cząstek w większe powodują hamowanie wzrostu krystalitów hematytu. Fakt, że hematyt o najmniejszych rozmiarach powstaje z ferrihydrytu o najniższym stosunku Si/Fe wytłumaczyłem prawdopodobnym wbudowaniem tetraedrów krzemotlenowych w powstający w stosunkowo niskich temperaturach niestechiometryczny tlenek. Ten świeżo utworzony (proto)hematyt zawiera jeszcze znaczne ilości grup hydroksylowych oraz siarczany i wykazuje niski stopień uporządkowania struktury. Dalsze ogrzewanie powoduje wzrost krystaliczności i usunięcie domieszek, w tym koordynowanego tetraedrycznie krzemu, który nie może zostać trwale wbudowany w strukturę stechiometrycznego hematytu, w którym wszystkie pozycje kationowe są oktaedryczne. Wnioskowanie takie wspierają wyniki wcześniejszych badań serii niskokrzemowych ferrihydrytów, sugerujące możliwość przejściowego wprowadzenia Si do słabo uporządkowanego hematytu (Campbell et al., 2002). Przy wyższych stosunkach Si/Fe w trakcie ogrzewania następuje stopniowa polimeryzacja krzemianów na powierzchni, tworzących rodzaj krzemionkowej matrycy, w której uwięzione są krystality zdehydratyzowanego ferrihydrytu i nanomaghemitu. Utrzymuje ona ich rozmiary na tym samym, nanometrowym poziomie. Ma to ogromne znaczenie z punktu widzenia możliwości dalszych przeobrażeń, gdyż najprawdopodobniej transformacja fazowa $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zachodzi po przekroczeniu przez krystality (nano)maghemitu pewnej krytycznej wielkości wynoszącej 10–25 nm (Machala et al., 2011). Tworzy się zatem rodzaj nanokompozytu $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sprzyjającego powstawaniu w wysokich temperaturach przejściowych polimorfów $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, które w innych warunkach nie powstają lub są niestabilne. Tego typu nanokompozyty oraz będące konsekwencją ich dalszej transformacji rzadkie odmiany polimorficzne Fe_2O_3 , uzyskiwano przez ogrzewanie mieszanin amorficznej krzemionki z różnymi solami żelazowymi (np. Zbořil et al., 2002; Gich et al., 2007; Sakurai et al., 2009; Brázda et al., 2014), oraz produktów aktywacji kwasowej krzemianów warstwowych (Perez-Rodriguez et al., 2011), ale brak jest doniesień literaturowych o otrzymaniu ich z ferrihydrytu. Przeprowadzone badania pokazują więc alternatywny w stosunku do dotychczas stosowanych sposób uzyskiwania rzadkich odmian polimorficznych Fe_2O_3 . Jest to o tyle istotne, że zarówno $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, jak i $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ są materiałami wykazującymi szereg wyjątkowych właściwości (Machala et al., 2011, Tuček et al., 2010), co czyni je fazami interesującymi z przemysłowego punktu widzenia. Warte jest również podkreślenia, że naturalny $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (luogufengit) opisano do tej pory tylko raz w plejstocenijskiej skorii (lawy pęcherzykowej), a zawdzięcza on swoje powstanie utlenianiu bogatego w żelazo szkliwa bazaltowego w wysokiej temperaturze (Xu et al., 2017). Fakt, że polimorf ten może się tworzyć również

wskutek ogrzewania ferrihydrytu o wysokim stosunku Si/Fe sugeruje, że możliwe są inne sposoby powstawania ϵ -Fe₂O₃ w przyrodzie. Chociaż w większości środowisk przypowierzchniowych występuje ferrihydryt zawierający kilka-kilkanaście % Si (Jambor, Dutrizac, 1998), zwróciłem uwagę, że wysokokrzemowe analogi ferrihydrytu spotykane bywają w specyficznych miejscach, jak systemy hydrotermalne towarzyszące grzbietom śródoceanicznym (Boyd, Scott, 1999; Toner et al., 2012; Sun et al., 2013). Można więc przypuszczać, że w sprzyjających warunkach ich przeobrażenie może prowadzić do utworzenia naturalnych analogów ϵ -Fe₂O₃ i/lub β -Fe₂O₃.

2.3.4. Podsumowanie

Przedstawiony cykl publikacji stanowi połączenie komplementarnych badań mineralogicznych i chemicznych nanokrystalicznych (tlenowodoro)tlenków żelaza. Udowadnia on, że właściwości fizykochemiczne tych związków oraz ich stabilność i ścieżki transformacji znacząco różnią się od tych, jakie znane są w przypadku czystych, stechiometrycznych analogów o uporządkowanej strukturze. Otrzymane wyniki mają istotne znaczenie z kilku niezależnych powodów, z których za najważniejsze uważam:

- udowodnienie, że rudy darniowe, są skutecznymi sorbentami metali i metaloidów z roztworów wodnych oraz wskazanie dominujących mechanizmów wiązania i najważniejszych aktywnych sorpcyjnie substancji w takich wielofazowych układach. Wiedza ta umożliwi wskazanie innych naturalnych materiałów bogatych w (tlenowodoro)tlenki żelaza, które wykazywać powinny wysoką skuteczność usuwania zanieczyszczeń z roztworów;
- zidentyfikowanie mechanizmów transformacji termicznej naturalnych tlenowodorotlenków żelaza, najważniejszych wpływających na te transformacje czynników oraz ich wpływu na charakter i właściwości teksturalne produktów przemian;
- pokazanie na przykładzie krzemianowego ferrihydrytu, że powszechnie występujące w naturalnych (tlenowodoro)tlenkach żelaza domieszki w istotny sposób modyfikują ich krystaliczność, właściwości powierzchniowe i stabilność;
- udowodnienie, że niskokrzemowe i wysokokrzemowe ferrihydryty stanowią materiały istotnie różniące się jakościowo, przede wszystkim pod względem chemizmu powierzchni, co z kolei w znaczący sposób modyfikuje ich właściwości sorpcyjne. Fakt, że efektywność sorpcji kationów i anionów jest zależna od stosunku Si/Fe w ferrihydrylicie, pozwala, w połączeniu z wyraźnie zwiększoną stabilnością Si-ferrihydrytu,

na zaprojektowanie syntetycznych żelazistych materiałów adsorpcyjnych o żądanych właściwościach fizykochemicznych;

- szczegółowe rozpoznanie wpływu stosunku Si/Fe w wyjściowym materiale na ścieżki transformacji termicznych Si-ferrihydrytu oraz na charakter produktów tych przemian ułatwia otrzymywanie tlenków Fe o różnych rozmiarach, pokrojach i właściwościach. Wskazuje to jednocześnie na alternatywne możliwości otrzymywania rzadkich polimorfów Fe_2O_3 ;
- wykazanie, że $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ i $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mogą powstawać w trakcie ogrzewania wysokokrzemowego ferrihydrytu sugeruje możliwość znalezienia tych rzadkich odmian tlenku żelaza w przyrodzie.

2.3.5. Literatura

- Bajda T., Kłojzy-Karczmarczyk B., Rzepa G., Fijał J., Mazurek J., 2004. Sorpcja Cu(II), Zn(II) i Hg(II) na naturalnych i modyfikowanych rudach darniowych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 20, 2, 83–98.
- Banning A., 2008. Bog iron ores and their potential role in arsenic dynamics: an overview and “Paleo Example”. *Engineering in Life Sciences* 8, 641–649.
- Boyd T., Scott S.D., 1999. Two-XRD-line ferrihydrite and Fe-Si-Mn oxyhydroxide mineralization from Franklin Seamount, Western Woodlark Basin, Papua New Guinea. *Canadian Mineralogist* 37, 973–990.
- Brázda P., Kohout J., Bezdička P., Kmječ T., 2014. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ versus $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$: controlling the phase of the transformation product of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ system. *Crystal Growth and Design* 14, 1039–1046.
- Cabello E., Morales M.P., Serna C.J., Barrón V., Torrent J., 2009. Magnetic enhancement during the crystallization of ferrihydrite at 25 and 50 °C. *Clays and Clay Minerals* 57, 46–53.
- Cismasu A.C., Michel F.M., Tcaciuc A.P., Brown Jr. G.E., 2014. Properties of impurity-bearing ferrihydrite III. Effects of Si on the structure of Si-ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 133, 168–185.
- Cornell R.M., Schwertmann U., 2003. *The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrences and uses*. 2nd ed. Wiley-VCH, Weinheim.
- Crerar D.A., Knox G.W., Means J.L., 1979. Biogeochemistry of bog iron in the New Jersey pine barrens. *Chemical Geology* 24, 111–135.
- De Geyter G., Vandenberghe R.E., Verdonck L., Stoops G., 1985. Mineralogy of Holocene bog-iron ore from northern Belgium. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 153, 1–17.
- Drits V.A., Sakharov B.A., Salyn A.L., Manceau A., 1993. Structural model for ferrihydrite. *Clay Minerals* 28, 185–207.
- Dyer L.G., Chapman K.W., English P., Saunders M., Richmond W.R., 2012. Insight into the crystal and aggregate structure of Fe^{3+} oxide/silica co-precipitates. *American Mineralogist* 97, 63–69.
- Gich M., Roig A., Taboada E., Molins E., Bonafos C., Snoeck E., 2007. Stabilization of metastable phases in spatially restricted fields: the case of the Fe_2O_3 polymorphs. *Faraday Discussions* 136, 345–354.
- Guo H., Barnard A.S., 2013. Naturally occurring iron oxide nanoparticles: morphology, surface chemistry and environmental stability. *Journal of Material Chemistry A* 1, 27–42.

- Hosselöv M., von der Kammer F., 2008. Iron oxides as geochemical nanovectors for metal transport in soil-river systems. *Elements* 4, 401–406.
- Jambor J.L., Dutrizac J.E., 1998. Occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chemical Reviews* 98, 2549–2585.
- Kappler A., Straub C., 2005. Geomicrobiological cycling of iron. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 59, 85–108.
- Konhauser K.O., Kappler A., Roden E.E., 2011. Iron in microbial metabolism. *Elements* 7, 89–93.
- Kosmulski M., 2011. The pH-dependent surface charging and points of zero charge V. Update. *Journal of Colloid and Interface Science* 353, 1–15.
- Kowaliew W.A., 1985. *Bolotnyje mineralowo-geochemiczeskije sistemy*. Izdat. Nauka i Tiekhnika, Mińsk. 325 pp.
- Liu Q., Barrón V., Torrent J., Eeckhout S.G., Deng C., 2008. Magnetism of intermediate hydromaghemite in the transformation of 2-line ferrihydrite into hematite and its palaeoenvironmental implications. *Journal of Geophysical Research* 113, B01103.
- Machala L., Tuček J., Zbořil R., 2011. Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: a review. *Chemistry of Materials* 23, 3255–3272.
- Maillot F., Morin G., Wang Y., Bonnin D., Ildefonse P., Chaneac C., Calas G., 2011. New insight into the structure of nanocrystalline ferrihydrite: EXAFS evidence for tetrahedrally coordinated Fe(III). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 2708–2720.
- Michel F.M., Ehm L., Anato S.M., Lee P.L., Chupas P.J., Liu G., Strongin D.R., Schoonen M.A.A., Philips B.L., Parise J.B., 2007. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science* 316, 1726–1728.
- Michel F.M., Barrón V., Torrent J., Morales M.P., Serna C.J., Boily J-F., Liu Q., Ambrosini A., Cismasu A.C., Brown G.E.Jr., 2010. Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism. *PNAS* 107, 2787–2792.
- Perez-Rodriguez JL, Maqueda C, Murafa N, Šubrt J, Balek V, Pulišová P, Lančok A., 2011. Study of ground and unground leached vermiculite II. Thermal behaviour of ground acid-treated vermiculite. *Applied Clay Science* 51, 274–282.
- Peterson K.M., Heaney P.J., Post J.E., Eng P.J., 2015. A refined monoclinic structure for a variety of “hydrohematite”. *American Mineralogist* 100, 570–579.
- Pieczara G., Borkiewicz O., Manecki M., Rzepa G., 2016. Hard X-ray total scattering study of the structure of Si-doped ferric oxyhydroxides and products of their transformation. *Geophysical Research Abstracts* 18, EGU2016-10933.
- Pokrovski G.S., Schott J., Farges F., Hazeman J.-L., 2003. Iron (III)–silica interactions in aqueous solution: insight from X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3559–3573.
- Raiswell R., Canfield D.E., 2012. The iron biogeochemical cycle past and present. *Geochemical Perspectives* 1, 220 pp.
- Ramirez-Muñiz K., Jia F., Song S., 2012. Adsorption of As(V) in aqueous solutions on porous hematite prepared by thermal modification of a siderite-goethite concentrate. *Environmental Chemistry* 9, 512–520.

- Ratajczak T., Rzepa G., 2006. Rudy darniowe w świeckim i sakralnym budownictwie jako lokalna atrakcja geoturystyczna. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Górnictwo* 273, 357–366.
- Rzepa G., 2003. *Skład fazowy i chemiczny oraz właściwości fizykochemiczne rud darniowych w aspekcie wykorzystania ich jako naturalnych sorbentów* (praca doktorska). Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Kraków.
- Sakurai S., Namai A., Hashimoto K., Ohkoshi S., 2009. First observation of phase transformation of all four Fe₂O₃ phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$). *Journal of American Chemical Society* 131, 18299–18303.
- Schwertmann U., Friedl J., Kyek A., 2004. Formation and properties of continuous crystallinity series of synthetic ferrihydrites (2- to 6-line) and their relation to FeOOH forms. *Clays and Clay Minerals* 52, 221–226.
- Stoops G., 1983. SEM and light microscopic observations of minerals in bog-ores of the Belgian Campine. *Geoderma* 30, 179–186.
- Sun Z., Zhou H., Glasby G.P., Sun Z., Yang Q., Yin Z., Li J., 2013. Mineralogical characterization and formation of Fe-Si oxyhydroxide deposits from modern seafloor hydrothermal vents. *American Mineralogist* 98, 85–97.
- Swedlund P.J., Miskelly G.M., McQuillan A.J., 2009. An attenuated total reflectance IR study of silicic acid adsorbed onto a ferric oxyhydroxide surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4199–4214.
- Thelemann M., Bebermeier W., Hoelzmann P., Lehnhardt E., 2017. Bog iron ore as a resource for prehistoric iron production in Central Europe – A case study of the Widawa catchment area in eastern Silesia, Poland. *Catena* 149, 474–490.
- Toner B.M., Berquó T.S., Michel F.M., Sorensen J.V., Templeton A.S., Edwards K.J., 2012. Mineralogy of iron microbial mats from Loihi Seamount. *Frontiers in Microbiology* 3, 1–18.
- Tuček J., Zbořil R., Namai A., Ohkoshi S., 2010. ϵ -Fe₂O₃: an advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, milimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling. *Chemistry of Materials* 22, 6483–6505.
- Vempati R.K., Loeppert R.H., Coker D.L., 1990. Mineralogy and reactivity of amorphous Si-ferrihydrites. *Solid State Ionics* 38, 53–61.
- Vodyanitskii Y.N., Shoba S.A., 2016. Ferrihydrite in soils. *Eurasian Soil Science* 49, 796–806.
- Wang X., Zhu M., Lan S., Ginder-Vogel M., Liu F., Feng X., 2015. Formation and secondary mineralization of ferrihydrite in the presence of silicate and Mn(II). *Chemical Geology* 415, 37–46.
- Xu H., Lee S., Xu H., 2017. Luogufengite: A new nano-mineral of Fe₂O₃ polymorph with giant coercive field. *American Mineralogist* 102, 711–719.
- Yang X., Xia L., Li J., Dai M., Yang G., Song S., 2017. Adsorption of As(III) on porous hematite synthesized from goethite concentrate. *Chemosphere* 169, 188–193.
- Zbořil R., Mashlan M., Barcova K., Vujtek M., 2002. Thermally induced solid-state syntheses of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their transformation to α -Fe₂O₃ via ϵ -Fe₂O₃. *Hyperfine Interactions* 139/140, 597–606.
- Zeng L., 2003. A method for preparing silica-containing iron(III) oxide adsorbent for arsenic removal. *Water Research* 37, 4351–4358.

3. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

3.1. Osiągnięcia naukowo-badawcze przed doktorem

Studia magisterskie odbywałem w latach 1992–1997 na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, kończąc kierunek Ochrona Środowiska. W trakcie realizacji pracy magisterskiej, którą obroniłem z wyróżnieniem w roku 1997, odbywałem rektorski staż asystencki w Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii. W pracy tej wykonałem kompleksowe badania mineralogiczne i geochemiczne tzw. szlamów żelazonośnych, stanowiących uciążliwy materiał odpadowy generowany przez ówczesną Hutę im. Sendzimira w Krakowie. Skrót wyników badań, prowadzonych głównie pod kątem bezpieczeństwa składowania oraz potencjalnych możliwości wykorzystania tych odpadów, opublikowałem w *Pracach Mineralogicznych* (zał. 4, pkt. II/C1a, poz. 3). W roku 1997 rozpocząłem studia doktoranckie na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska i zaangażowałem się w kierowany przez prof. Tadeusza Ratajczaka (AGH) projekt „*Darniowe rudy żelaza – inwentaryzacja i weryfikacja zasobów dla celów ekologicznych*” (zał. 4, pkt. II/H, poz. 1), wykonywany na zamówienie Ministerstwa Środowiska. W trakcie realizacji tego projektu wykonywałem prace studialne związane z inwentaryzacją znanych wystąpień tych kopalin na terenie Polski, a także badania terenowe, mające na celu weryfikację stanu zachowania tych nagromadzeń po nieraz kilkudziesięciu latach od rozpoznania, oraz pobór próbek do analiz laboratoryjnych. Uczestniczyłem również w interpretacji wyników badań mineralogicznych oraz testach właściwości sorpcyjnych. Wstępne wyniki tych prac prezentowałem w formie referatów na krajowych konferencjach naukowych, byłem również współautorem podsumowujących je publikacji (zał. 4, pkt. II/C1a, poz. 1–2, 4, 5). W roku 2000 uzyskałem finansowany ze środków Komitetu Badań Naukowych grant „*Mineralogia i wybrane właściwości fizykochemiczne rud darniowych jako kryterium możliwości ich wykorzystania w ochronie środowiska*” (zał. 4, pkt. II/H, poz. 2), w którym zrealizowałem kompleksowe badania rud darniowych. Poza standardowymi badaniami mineralogicznymi, jak analizy rentgenograficzne, termiczne, czy badania mikroskopowe w świetle przechodzącym i odbitym, wykorzystałem bardziej zaawansowane techniki spektroskopowe (spektroskopia w podczerwieni i spektroskopia Mössbauera), mikroskopię elektronową skaningową i transmisyjną z analizą w mikroobszarze oraz różnicową dyfraktometrię rentgenowską. Wykonałem ponadto analizy chemiczne składników głównych i pierwiastków śladowych oraz selektywne ekstrakcje chemiczne, a także efektywności sorpcji w stosunku do wybranych pierwiastków śladowych. Wyniki tych badań zostały zebrane w kilku publikacjach, m.in w *Geologii i Przeglądzie Geologicznym* (zał. 4, pkt. II/C1a, poz. 6, 7; pkt. II/C1b, poz. 5, 8) oraz

w mojej pracy doktorskiej, której promotorem był prof. Tadeusz Ratajczak. Pracę tą obroniłem z wyróżnieniem w roku 2003.

W trakcie prac terenowych zainteresował mnie niemal nieopisywany w literaturze fakt wykorzystywania scementowanych (tzw. kawałkowych) odmian rud darniowych do celów budowlanych. Miało to miejsce od X lub XI do praktycznie końca XX wieku i dotyczyło zarówno wiejskich zabudowań gospodarczych i domów, jak i reprezentacyjnych budowli, takich jak kościoły, czy zespoły dworskie i pałacowe. Wraz z prof. Tadeuszem Ratajczakiem i mgr Izabelą Kraczkowską rozpocząłem zbieranie informacji o miejscach, w których takie wykorzystanie rud darniowych było praktykowane oraz o możliwych przyczynach, dla których zastosowano taki nietypowy materiał budowlany. Wykonałem również badania mineralogiczne oraz analizy właściwości fizycznych i mechanicznych rud wykorzystywanych do celów budowlanych. Prace te wykazały, że pomimo faktu, że kawałkowe rudy darniowe nie spełniają większości wymogów współcześnie stawianych kamieniom budowlanym, wykorzystywano je na stosunkowo dużą skalę, szczególnie na terenie Wielkopolski, Ziemi Lubuskiej i Opolszczyzny, a okazjonalnie również w innych rejonach ubogich w surowce skalne. Co więcej, rudy te wchodziły w skład obiektów, które nieraz liczyły sobie po kilkaset lat. Chociaż z uwagi na trudności obiektywne (niemożność pobrania reprezentatywnych próbek z istniejących obiektów budowlanych) zagadnienie powodów wykorzystania rud darniowych do celów budowlanych pozostaje kwestią nie do końca rozstrzygniętą, to jednak zaproponowanych zostało kilka prawdopodobnych wyjaśniających tą kwestię hipotez. Zostały one, wraz z wynikami badań laboratoryjnych, przedstawione w kilku publikacjach, m.in. w *Przeglądzie Geologicznym* i *Ceramice* (zał. 4, pkt. II/C1a, poz. 7–8, pkt. II/C1b, poz. 1–3) oraz artykule popularnonaukowym we *Wszechświecie* (zał. 4, pkt. III/I.4).

Poza badaniami rud darniowych, w trakcie studiów doktoranckich zajmowałem się również wykorzystaniem selektywnych ekstrakcji chemicznych jako narzędzia wspomagającego standardowe badania mineralogiczne przy charakterystyce (tlenowodoro)tlenków żelaza i innych kryptokrystalicznych substancji występujących w utworach hipergenicznych. Wyniki tych badań zaprezentowałem w pracach, których współautorami byli mgr Tomasz Bajda, mgr Bożena Gołębiowska i mgr Izabela Kraczkowska (zał. 4, pkt. II/C1b, poz. 6–7) oraz prof. Tadeusz Ratajczak (zał. 4, pkt. C1b, poz. 5). Uczestniczyłem również w badaniach nad wpływem komunikacji lotniczej na zanieczyszczenie gleb (zał. 4, pkt. II/C1b, poz. 4).

3.2. Osiągnięcia naukowo-badawcze po doktoracie

Po uzyskaniu stopnia doktora rozwijałem swoje zainteresowania naukowe, kontynuując jednocześnie prace rozpoczęte wcześniej. Z tego względu prezentowany poniżej skrót najważniejszych efektów tych prac nie został przedstawiony w ujęciu ściśle chronologicznym. W pierwszych latach po doktoracie kontynuowałem rozpoczęte wcześniej badania rud darniowych. Część tych prac była finansowana ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki wodnej w ramach dwóch projektów, kierowanych przez prof. Tadeusza Ratajczaka: „*Ocena przydatności rud darniowych jako naturalnych sorbentów związków toksycznych w niektórych technologiach ochrony środowiska*” (zał. 4, pkt. II/H, poz. 3) oraz „*Opracowanie zasad dokumentowania i badań jakości rud darniowych jako sorbentów mineralnych*” (zał. 4, pkt. II/H, poz. 5). Obejmowały one szeroki wachlarz badań terenowych i laboratoryjnych, mających na celu wskazanie możliwych zastosowań rud darniowych jako sorbentów mineralnych oraz opracowanie kryteriów oceny ich jakości. Część wyników tych prac wchodzi w zakres prezentowanego osiągnięcia naukowego (rozdział 2.3.1). Rezultaty badań opisano w artykułach w *Gospodarce Surowcami Mineralnymi* i *Monografiach Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*. Ich współautorami byli prof. Tadeusz Ratajczak, dr Tomasz Bajda, prof. Jerzy Fijał, prof. Jacek Mucha i mgr Stanisław Olkiewicz z AGH oraz dr Beata Kłojzy-Karczmarczyk i mgr Janusz Mazurek z Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN (zał. 4, pkt. II/C2a, poz. 1–6, 8, 12, 14). Poza przedstawionymi powyżej zagadnieniami sorpcji metali przejściowych, zbadano efektywność i mechanizmy sorpcji gazów, ze szczególnym uwzględnieniem H₂S. Część z tych eksperymentów prowadzono na oczyszczalni ścieków w warunkach przepływu rzeczywistego, zanieczyszczonego siarkowodorem, biogazu. Wykazano, że podobnie jak w przypadku wiązania metali z roztworów wodnych, czynnikiem, który w największym stopniu komplikuje zależności pomiędzy wydajnością sorpcji H₂S a parametrami teksturalnymi i składem chemicznym, jest wpływ substancji organicznej. Choć jej obecność może znacznie obniżyć wielkość powierzchni właściwej, a więc i zdolności do reakcji z gazami, to usunięcie materii organicznej skutkuje wyraźnym obniżeniem reaktywności rudy w stosunku do siarkowodoru. Na podstawie badań przereagowanych rud darniowych stwierdziłem, że nie są one odpadem niebezpiecznym z punktu widzenia możliwości wymywania toksycznych pierwiastków śladowych. Zwróciłem przy tym uwagę, że większy problem stanowią, wynikające z długotrwałej reakcji sorbentu z siarkowodorem, kwaśny odczyn oraz obecność stosunkowo łatwo ługowanych siarczanów (zał. 4, pkt. II/C2a, poz. 3).

Ponadto, wspólnie z prof. Tadeuszem Ratajczakiem, opublikowałem kilka prac dotyczących występowania i historii eksploatacji rud darniowych w rejonie lubelskim (zał. 4, pkt. II/C2a, poz. 7) i na Mazurach (zał. 4, pkt. II/C2a, poz. 20), a także zagadnienia geoturystycznego potencjału, tkwiącego w wykorzystaniu rud darniowych do celów budowlanych (zał. 4, pkt. II/C2a, poz. 10).

W ostatnich latach brałem udział w badaniach nad praktycznym wykorzystaniem rud darniowych do oczyszczania z arsenu wód podziemnych i powierzchniowych związanych z rejonem występowania i eksploatacji arsenopiryty w Złotym Stoku. Były one prowadzone w interdyscyplinarnym zespole naukowców z Uniwersytetu Warszawskiego, Politechniki Warszawskiej i AGH, a finansowane w ramach grantu NCBiR „*Mikrobiologiczny system usuwania arsenu z wód powierzchniowych*” (zał. 4, pkt. II/H, poz. 12; kierownik dr Łukasz Drewniak z Wydziału Biologii Uniwersytetu Warszawskiego). Na podstawie eksperymentów sorpcji w układach statycznych wykazałem, że rudy darniowe są efektywnymi sorbentami As(III) i As(V). Wiązały one As(III) wydajniej (do ok. 450 mmol/kg), i to w stopniu jedynie nieznacznie zależnym od pH, podczas gdy wielkość sorpcji As(V) była niższa (do ok. 260 mmol/kg) i spadała wyraźnie w alkalicznych warunkach (zał. 4, pkt. II/C2b, poz. 57,60). Stwierdziłem ponadto, że proces wiązania As przez tlenowodorotlenki żelaza jest komplikowany obecnością zaadsorbowanych na ich powierzchni fosforanów i krzemianów oraz substancji organicznej. Ponieważ usunięcie substancji organicznej metodami chemicznymi jest nieopłacalne, sprawdziłem, w jaki sposób na zdolności sorpcyjne rud darniowych wpływa utlenianie materii organicznej poprzez prażenie. Zachodzące w trakcie prażenia procesy oraz zmiany tekstury porowatej opisałem szczegółowo w pracy (A3). Badania sorpcji arsenianów(III) i (V) na kalcynowanych rudach darniowych pokazały, że chociaż wielkość sorpcji spadła o kilkanaście procent w stosunku do rud naturalnych, to jednak usunięcie substancji organicznej w znacznym stopniu poprawiło trwałość wiązania obu form As i stabilność chemiczną sorbentu, oraz zmniejszyło jego podatność na rozkład mikrobiologiczny (zał. 4, pkt. II/C2b, poz. 59). Ma to istotne znaczenie m.in. z punktu widzenia składowania zużytej rudy. Opisujący te wyniki manuskrypt publikacji został złożony w redakcji *Chemosphere* i znajduje się obecnie w recenzji. Omówione powyżej rezultaty dotyczą sorpcji zachodzącej w układzie statycznym. Eksperymenty w układzie dynamicznym (w kolumnach) pokazały, że głównym problemem praktycznym jest bardzo drobne uziarnienie naturalnego materiału, utrudniające w znacznym stopniu przepływ roztworu przez złożę umieszczone w kolumnie. Jako, że problem otrzymania granulatu o zadowalających parametrach fizykochemicznych i mechanicznych jest osobnym

zagadnieniem, w badaniach instalacji w skali pilotażowej posłużono się komercyjnym granulatem rudy darniowej, posiadającym przy tym wyraźnie niższą pojemność sorpcyjną względem związków arsenu. Stwierdzono, że proces adsorpcji zachodzący w warunkach dynamicznych, na kolumnach granulatu, przez który przepuszczano rzeczywiste zanieczyszczone arsenem wody, zachodzi zdecydowanie mniej efektywnie. Pomimo tego osiągnięto zadowalający stopień usunięcia arsenu. Wykazano przy tym, że zużyty sorbent może być z powodzeniem wykorzystany do wiązania kationowych form metali. Wyniki te opisano w pracy, znajdującej się obecnie w recenzji. Warto przy tym podkreślić, że projekt instalacji służącej do oczyszczania wód ze związków arsenu uzyskał kilka nagród na międzynarodowych targach (zał. 4, pkt. II/B, poz. 1–3).

Najważniejszym komponentem mineralnym rud darniowych są tlenowodorotlenki żelaza. Naturalną konsekwencją doświadczeń zebranych w trakcie ich badania były więc prace nad innymi hipergenicznymi utworami żelazistymi. Dotyczyło to ochrowych precypitatów wytrącających się na wypływach zmineralizowanych wód, ochr i zwietrzelin oraz konkrecji występujących w skałach osadowych.

Badania osadów wytrącających się na wypływach wód mineralnych w Karpatach prowadziłem głównie w ramach kierowanego przez dr Lucynę Rajchel (AGH) projektu „*Szczawy i wody kwasowęglowe Karpat polskich*” (zał. 4, pkt. II/H, poz. 4). Wykonane przeze mnie analizy mineralogiczne i geochemiczne wykazały, że wytrącenia te mają zwykle charakter żelazisto-węglanowy i składają się z tlenowodorotlenków żelaza – goethytu i ferrihydrytu, którym towarzyszy niemal zawsze kalcyt. Sporadycznie występuje syderyt i/lub dolomit. Rzadkie są natomiast osady czysto żelaziste i czysto węglanowe. Badania wykonane niedawno wspólnie z mgr Pauliną Dembską-Sięką wykazały ponadto, że te ostatnie mogą niekiedy zawierać rzadkie minerały węglanowe, jak monohydrokalcyt czy nesquehonit. Zestawienie składu mineralnego i mikrostruktury osadów z chemizmem wód i badaniami mikrobiologicznymi pozwoliło na wskazanie najważniejszych procesów prowadzących do powstawania osadów. Prowadzone z dr. Tomaszem Bajdą porównawcze badania nad osadami żelazistymi wytrącającymi się z wód w cieplejszym klimacie wykazały również, że na skład tego typu utworów zdecydowanie większy wpływ mają środowisko migracji żelaza i kinetyka wytrącania jego związków niż warunki klimatyczne. Wyniki badań zostały przedstawione w *Gospodarce Surowcami Mineralnymi* oraz zaprezentowane na krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych (zał. 4, pkt. II/C2a, 9, 11; pkt. II/C2b, poz. 2, 5–6).

Z Karpatami zewnętrznymi związane są również liczne wystąpienia osadów ochrowych i rozmaitych hipergenicznych akumulacji tlenowodorotlenków żelaza. Z mgr. Dariuszem Salą wykonałem badania terenowe i laboratoryjne wystąpienia ochr w Zabratówce na Pogórzu Dynowskim. Na podstawie kompleksowych badań mineralogicznych, z wykorzystaniem m.in. spektroskopii mössbauerowskiej wykazałem, że żelazo występuje w różnych formach, zależnych od litologii utworów ochrowych i warunków redoks – we współczesnych precypitatach głównie w formie ferrihydrytu, we właściwych ochrach w formie goethytu i jarosytu, a w glinach ochrowych także w krzemianach warstwowych i siarczках. Wykonano także badania parametrów teksturalnych i właściwości sorpcyjnych najważniejszych odmian litologicznych osadów ochrowych, co pozwoliło na wyznaczenie efektywności sorpcji kationowych i anionowych form pierwiastków śladowych, a także trwałości i prawdopodobnych mechanizmów ich wiązania. Wyniki badań podsumowano w rozdziałach monografii „*Sorbenty mineralne*” i „*Interdyscyplinarne zagadnienia w górnictwie i geologii*” oraz artykule opublikowanym w *Górnictwie Odkrywkowym* (zał. 4, pkt. II/C2a, 23–25; pkt. II/C2b, poz. 25).

Bardzo ciekawe okazało się wystąpienie zróżnicowanych morfologicznie i mineralogicznie akumulacji tlenowodorotlenków żelaza w piaskowcach istebniańskich w okolicach Brzączowic. Ich badania mineralogiczne wykonałem w zespole z mgr. Jakubem Bazarnikiem, dr. Markiem Muszyńskim i mgr. Adamem Gawłem (AGH). Wśród wspomnianych akumulacji żelazistych wyróżniały się tzw. konkretje skrzynkowe, których skład mineralny i prawdopodobną genezę zaprezentowałem w kilku wystąpieniach na międzynarodowych konferencjach (zał. 4, pkt. II/C2b, poz. 8, 10–11). Zbliżone mineralogicznie, chociaż strukturalnie i genetycznie odmienne konkretje pochodzące ze zwietrzelin serpentynitowych Szklar opisałem wspólnie z mgr. Bartoszem Budzynie (Uniwersytet Jagielloński) i dr. Tomaszem Bajdą (AGH) (zał. 4, pkt. II/C2b, poz. 12). Pojawiają się one w obrębie urozmaiconych mineralogicznie zwietrzelin, w których obok (tlenowodoro)tlenków żelaza występują krzemiany warstwowe, spinele oraz różne formy krzemionki. Na podstawie wyników sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych udowodniłem, że związki żelaza są najważniejszymi nośnikami m.in. niklu i chromu w tych zwietrzelinach. Użyteczność sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych w badaniach form wiązania pierwiastków śladowych w zróżnicowanych mineralogicznie utworach żelazistych zaprezentowałem w osobnej publikacji w *Polish Journal of Environmental Studies* (zał. 4, pkt. II/A2, poz. 1).

Zajmowałem się również przejawami mineralizacji związkami żelaza w skałach węglanowych. Badania mineralogiczne i geochemiczne, które wykonałem wspólnie z dr Bożeną Gołębiowską (AGH) w ramach projektu kierowanego przez prof. Jacka Matyszkiewicza (AGH) wykazały, że w obrębie zsylikowanych partii wapieni uławiconych oksfordu, odsłaniających się w Sokolich Górach na Wyżynie Krakowsko-Częstochowskiej występują niewielkie ilości goethytu i hematytu, którym towarzyszą ślady barytu i siarczków. Wykształcenie i skład chemiczny (tlenowodoro)tlenków żelaza sugerowało ich genezę hydrotermalną, co w połączeniu z wynikami innych analiz pozwoliło na zaproponowanie kilkufazowego procesu powstawania mineralizacji epigenetycznej. Opisano to w pracy opublikowanej w *Acta Geologica Polonica* (zał. 4, pkt. II/A2, poz. 5). Z kolei badania mineralogiczne akumulacji (tlenowodoro)tlenków żelaza związanych z krasem w obrębie triasowych wapieni odsłaniających się kamieniołomie Gombasek w pobliżu Rožnavy, które prowadziłem wspólnie zespołem z Politechniki (Technical University) w Košicach, przyczyniły się do odtworzenia warunków paleoklimatycznych panujących w Karpatach wewnętrznych w górnej kredzie. Zostało to opisane w artykule opublikowanym w *Acta Montanistica Slovaca* (zał. 4, pkt. II/A2, poz. 7).

Od roku 2007 brałem udział, wspólnie z dr Bożeną Gołębiowską i dr. hab. Adamem Pieczką, w badaniach mineralogicznych przejawów mineralizacji w rejonie podkrakowskim. Głównym przedmiotem zainteresowania był odsłonięty w Zalasie unikalny zespół wtórnych faz hipergenicznych, rozwinięty na starszej mineralizacji hydrotermalnej, związanej ze strefą uskokową występującą w obrębie skał węglanowych keloweju i oksfordu, zalegających na permskich wulkanitach (zał. 4, pkt. II/C2a, poz. 13). Wspomniane fazy wietrzeniowe obejmują przede wszystkim (tlenowodoro)tlenki żelaza, tlenki manganu i malachit, w obrębie których natrafiono na skupienia akcesorycznych halogenków (jodargyryt, halit, sylwin) oraz mottramitu i tlenochlorków bizmutu (zał. 4, pkt. II/C2b, poz. 16). Wykazano, że asocjacja ta jest efektem wietrzenia pierwotnej mineralizacji w warunkach gorącego, suchego klimatu, najprawdopodobniej pomiędzy eoceniem a środkowym mioceniem (zał. 4, pkt. II/A2, poz. 2). Najbardziej interesująca z mineralogicznego i geochemicznego punktu widzenia, jest obecność jodku srebra oraz bogatych w metale tlenków manganu. W tych ostatnich, w ilościach niekiedy kilkunastoprocentowych, występują miedź, kobalt, ołów, nikiel i tal (zał. 4, pkt. II/C2b, poz. 51, 58). Znalezione wyjątkowo wzbogacone w tal fazy manganowe, zawierające do około 20% wag. Tl, co jest unikalne w skali światowej, gdyż najwyższe do tej pory notowane w literaturze koncentracje talu w tlenkach manganu nie przekraczały dziesiątych części procenta (zał. 4, pkt. II/C2a, poz. 28). Wyniki badań prowadzonych w

Zalacie zostały opublikowane w formie publikacji w *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* (zał. 4, pkt. II/A2, poz. 2), *Mineralogii* (zał. 4, pkt. II/C2a, poz. 28) i *Tomach Jurajskich* (zał. 4, pkt. II/C2a, poz. 13) oraz zaprezentowane na kilku międzynarodowych konferencjach (zał. 4, pkt. II/C2b, poz. 16, 51, 58).

Uwodnione tlenki manganu znaleziono również w żyłach polimineralnych w pobliskim kamieniołomie diabazów w Niedźwiedziej Górze. Towarzyszą im kwarc, goethyt, saponit i baryt. Na podstawie kompleksowych badań mineralogicznych wykazałem, wspólnie z dr. Markiem Muszyńskim i dr. Andrzejem Skowroński (AGH), że najprawdopodobniej są one przedstawicielami szeregu izomorficznego ranciéit–takanelit, a ich powstawanie związane jest z wytrącaniem z wód descenzyjnych, związanych z wietrzeniem diabazów na powierzchni odsłoniętej po erozyjnym usunięciu skał karbonu. Wyniki zostały opublikowane w *Geologii* (zał. 4, pkt. II/C2a, poz. 15).

Prowadziłem także prace środowisk kwaśnych wód kopalnianych (AMD). Dotyczyło to głównie rejonu Łuku Mużakowa, częściowo w ramach projektu „*Mechanizmy i tempo powstawania osadów żelazistych w zbiornikach po eksploatacji węgla brunatnego w rejonie Łuku Mużakowa oraz wpływ kwaśnych wód kopalnianych na środowisko w tym obszarze*” (zał. 4, pkt. II/H, poz. 7; kierownik mgr Piotr Bożęcki). Wykazano, że rejon ten jest stosunkowo nietypowym rejonem AMD, gdyż w przeciwieństwie do większości takich środowisk, występujące tu wody i osady żelaziste nie zawierają podwyższonych stężeń śladowych metali i metaloidów. Wynika to z faktu, że praktycznie jedynym źródłem generującym kwaśne wody jest utlenianie siarczków żelaza, nie zawierających w swoim składzie znaczących domieszek. Pierwotnymi składnikami osadów są schwertmannit i jarosyt, których wytrącanie związane jest z katalizowanym mikrobiologicznie utlenianiem żelaza, a względne proporcje są uzależnione głównie od stężeń siarczanów oraz pH. Z czasem ulegają one transformacji w goethyt. Z kolei obecność gipsu jest efektem czysto chemicznego wytrącania w okresach suchych. Systematyczne badania geochemiczne i mikrobiologiczne wód prowadzone w stałych odstępach czasu wskazały na zależność stężeń żelaza od związanej z warunkami atmosferycznymi aktywności mikroorganizmów. Na podstawie stopnia pokrycia związkami żelaza (głównie schwertmannitem) pozostawionych w terenie płytek ceramicznych, udało się oszacować tempo akumulacji żelaza (zał. 4, pkt. II/C2a, 16–18, 22, 27; pkt. II/C2b, poz. 13, 17, 19, 24, 30–31, 36, 45). W szerszym zespole (mgr Przemysław Rzepka, dr Piotr Bożęcki, dr hab. Maciej Manecki i dr hab. Tomasz Bajda z AGH oraz dr Ingar F. Walder z Kjeø Research & Education Center) uczestniczyłem także w badaniach terenowych i pracach laboratoryjnych dotyczących mechanizmów powodujących

stratyfikację chemiczną wód w zbiornikach kwaśnych wód kopalnianych (zał. 4, pkt. II/C2b, poz. 34) oraz sposobów i produktów neutralizacji takich wód (zał. 4, pkt. II/C2b, poz. 37, 39, 40–41, 44).

Z problematyką utleniania siarczków związany był projekt doktorski mgr. Przemysława Rzepki „*Hydrogeochemistry of saltwater tailings deposits – implications for release of contaminants of the water column*”, którego byłem promotorem pomocniczym (zał. 4, pkt. II/K, poz. 1). Zasadniczym jego celem była ocena możliwości ługowania pierwiastków śladowych z podmorskich składowisk odpadów na przykładzie projektowanego składowiska w Repparfjorden w Norwegii, na którym deponowane miały być odpady z dwóch żyłowych złóż miedzi. Projekt ten był realizowany w Kjeøy Research & Education Center oraz University of Oslo. Prace doświadczalne w jego ramach prowadzone przyniosły interesujące wyniki. Eksperymenty kinetyki uwalniania miedzi w warunkach symulujących środowisko dna fiordu pokazały, że pierwiastek ten jest uwalniany do wody morskiej dwustopniowo, zdecydowanie wolniej niż sugerowały wcześniejsze oszacowania, a spodziewana wielkość dostawy Cu do wody jest wyraźnie mniejsza, niż Cu pochodzącej z rzeki naturalnie drenującej złoża tego pierwiastka. Wyniki tych eksperymentów zostały zaprezentowane na kilku międzynarodowych konferencjach naukowych (zał. 4, pkt. II/C2b, poz. 46, 49, 52).

Wykonywałem ponadto, we współpracy z dr Mariolą Marszałek, badania mineralogiczno-geochemiczne skorup wietrzeniowych rozwiniętych na piaskowcach karpackich. Częściowo odbywało się to w ramach projektu „*Zagrożenia i problematyka ochrony skałek piaskowcowych Pogórza Karpackiego w aspekcie naturalnej i antropogenicznej transformacji ich powierzchni*”, kierowanego przez prof. Zofię Alexandrowicz z Instytutu Ochrony Przyrody PAN (zał. 4, pkt. II/H, poz. 8). Mój udział dotyczył przede wszystkim dystrybucji i roli związków żelaza w rozwoju skorup wietrzeniowych, czego dokonałem w oparciu o wyniki badań rentgenograficznych, selektywnych ekstrakcji chemicznych oraz spektroskopii Mössbauera i analiz termicznych. Celem tych prac była ocena wpływu zanieczyszczeń atmosferycznych na przebieg i intensywność procesów wietrzenia piaskowców w ich naturalnych odsłonięciach i w miejscach, gdzie były stosowane w charakterze materiału budowlanego. Nie tylko udowodniły one istotny wpływ, jaki ma antropopresja na reprezentowane przez piaskowcowe budowle i odsłonięcia środowisko naturalne i kulturowe, ale również wnikliwie przedstawiły procesy przeobrażeń w skali mikro- i submikroskopowej. Wykazano m.in., że skorupy wietrzeniowe różnią się wyraźnie w zależności od stanu środowiska pod względem strukturalnym i mineralogicznym oraz że pełnią odmienną rolę w rozwoju procesów

wietrzenia – w naturalnych odsłonięciach dominuje rola chroniąca wewnątrz skały przed czynnikami atmosferycznymi, natomiast w zanieczyszczonej atmosferze raczej sprzyja przyspieszeniu jej dezintegracji. Pokłosiem tych badań były artykuły w *Earth Surface Processes and Landforms* (zał. 4, pkt. II/A2, poz. 4) oraz *Environmental Science and Pollution Research* (zał. 4, pkt. II/A2, poz. 3 i 3a), a także kilka wystąpień na międzynarodowych konferencjach naukowych (zał. 4, pkt. II/C2a, poz. 21, II/C2b, poz. 33, 38, 47).

Prowadziłem też badania dotyczące mechanizmów i geochemicznych skutków wietrzenia chemicznego w klimacie polarnym. Pierwszy etap tych prac, realizowany wraz z mgr. Jarosławem Majką (Instytut Geologiczny Słowackiej Akademii Nauk), dr Bożeną Gołębiowską (AGH) oraz dr. Olafem Borkiewiczem (Miami University), dotyczył wietrzenia utworów klastycznych formacji Firkanten na Spitsbergenie. Wyniki wykonanych przeze mnie badań mineralogicznych udowodniły, że wbrew tradycyjnym poglądom, nawet w warunkach tak zimnego klimatu, zachodzi intensywne wietrzenie chemiczne, spowodowane głównie utlenianiem występujących w tych skałach siarczków żelaza. Efektem jest urozmaicona mineralogicznie asocjacja produktów wietrzenia, zawierająca siarczany, hydroksysiarczany oraz tlenowodorotlenki żelaza, co wskazuje na zróżnicowane stadia wietrzenia – od inicjalnego, po zaawansowane. Rezultaty zostały zaprezentowane na dwóch międzynarodowych konferencjach (zał. 4, pkt. II/C2b, poz. 4, 21). Drugą część badań na Spitsbergenie realizowałem w zespole z dr. hab. Maciejem Maneckim (AGH), mgr Moniką Kwaśniak-Kominek (AGH) oraz dr Dorotą Górniak (Uniwersytet Warmińsko-Mazurski), głównie w ramach projektu NCN „*Mechanizmy i dynamika przemian mineralów w młodych glebach polarnych Spitsbergenu*” (zał. 4, pkt. II/H, poz. 9, kierownik prof. Andrzej Manecki). Jego celem była ocena wpływu procesów wietrzenia na ewolucję składu mineralnego regolitów i gleb oraz składu chemicznego wód na przedpolu cofającego się lodowca. Uczestniczyłem w trzytygodniowych pracach terenowych na przedpolu lodowca Werenskioldbreen, w trakcie których wykonywałem pomiary parametrów fizycznych i analizy chemiczne wód, oraz w badaniach mineralogicznych gleb prowadzonych na AGH. Badania mineralogiczne inicjalnych gleb oraz analizy chemiczne wód powierzchniowych i gruntowych, wsparte modelowaniem termodynamicznym udowodniły, że wietrzenie nasila się wraz z czasem ekspozycji na czynniki atmosferyczne, a najważniejszymi procesami przemian pierwotnych składników są utlenianie siarczków i rozpuszczanie węglanów, podczas gdy hydroliza krzemianów odgrywa podrzędną rolę. Skutkuje to wzrostem mineralizacji i zmianą charakteru hydrogeochemicznego wód, co z kolei wpływa na charakter

populacji występujących tu mikroorganizmów. Płynącym z tych badań bardzo ważnym wnioskiem jest to, że wietrzenie chemiczne zawierających węglany osadów na przedpolu cofających się lodowców są raczej źródłem niż procesem usuwającym CO₂ z atmosfery. Wyniki tych badań opublikowano w *Annales Societatis Geologorum Poloniae* (zał. 4, pkt. II/A2, poz. 6) oraz *Applied Soil Ecology* (zał. 4, pkt. II/A2, poz. 8). Zostały również zaprezentowane na międzynarodowych konferencjach naukowych (zał. 4, pkt. II/C2b, poz. 27–29, 35, 50).

Byłem też jednym z członków zespołu wykonującego na zlecenie Ministerstwa Środowiska projekt „*Rola kopalni lokalnych i mineralnych surowców odpadowych w złożach antropogenicznych w ochronie środowiska (zadania dla gmin i powiatów)*” (zał. 4, pkt. II/H, poz. 6, kierownik prof. Tadeusz Ratajczak). Jego celem była weryfikacja możliwości wykorzystania w ochronie środowiska kopalni i surowców odpadowych z istniejących w powiecie chrzanowskim złóż i składowisk oraz opracowanie procedur ułatwiających władzom powiatowym i gminnym ocenę występujących w ich jurysdykcji kopalni i surowców. W ramach tego projektu uczestniczyłem w pracach terenowych oraz wykonywałem analizy mineralogiczne i badania właściwości fizykochemicznych odpadów. Wymiernym efektem tych prac było wydanie poradnika metodycznego „*Rola kopalni lokalnych i mineralnych surowców w złożach antropogenicznych w ochronie środowiska (na przykładzie powiatu chrzanowskiego)*” (zał. 4, pkt. II/D, poz. 1).

Poza wymienionymi powyżej badaniami, uczestniczyłem również w pracach nad procesami zachodzącymi w trakcie obróbki termicznej serpentynitów (zał. 4, pkt. II/C2b, poz. 1, 3), oceną stopnia zanieczyszczenia zbiorników wód powierzchniowych w Babiogórskim Parku Narodowym (zał. 4, pkt. II/C2a, poz. 19; pkt. II/C2b, poz. 18, 20, 22, 26), mineralogią produktów ekshalacji wulkanicznych (zał. 4, pkt. II/C2b, poz. 23), możliwością wykorzystania surowców odpadowych jako komponentów przesłon hydroizolacyjnych (zał. 4, pkt. II/C2a poz. 22, pkt. II/C2b, poz. 43; pkt. II/H, poz. 10), właściwościami sorpcyjnymi naturalnych i syntetycznych schwertmannitów (zał. 4, pkt. II/C2a, poz. 29) oraz osadów ze stacji uzdatniania wód (zał. 4, pkt. II/C2b, poz. 62), a także przepływem zawiesin mineralnych w otwartych kanałach (zał. 4, pkt. II/C2b, poz. 7). Byłem wreszcie jednym z redaktorów naukowych (obok prof. Tadeusza Ratajczaka i dr. hab. Tomasza Bajdy) monografii „*Sorbenty mineralne – Surowce, Energetyka, Ochrona Środowiska, Nowoczesne Technologie*” (zał. 4, pkt. II/C2a, poz. 26).

