

Krzysztof Bahranowski

Kraków, 19.02.2012 r.

(*prof. dr hab. inż.*)

Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

AGH w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Recenzja dorobku naukowego i rozprawy habilitacyjnej dr. inż. Tomasza Bajdy wykonana na wniosek Dziekana Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH prof. dr. hab. inż. Jacka Matyszkiewicza

Dr inż. Tomasz Bajda jest absolwentem Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. W 1997 r. obronił *pracę magisterską pt. : „Lokalizacja i próba neutralizacji źródła skażeń chromem gruntów i wód studziennych w Zabierzowie”* wykonaną pod kierunkiem dr. J. Tarkowskiego, a w 2004 roku *pracę doktorską pt.: „Geochemia chromu w glebach zanieczyszczonych jego związkami i zapobieganie skażeniom przez zastosowanie sorbentów mineralnych”*, której promotorem był profesor Andrzej Manecki. *Praca została wyróżniona nagrodą Rektora AGH.* Pokłosiem pracy doktorskiej było opublikowanie artykułu w *Science of the Total Environment*, 2005, 336: 269-274. (*IF = 2,224*), poświęconego chromatytowi Ca[CrO₄]. Minerale ten wykrył w wyniku reakcji ścieków galwanizerskich, zawierających chrom z wapieniami występującymi w podłożu galwanizerni w Zabierzowie.

Od 2001 roku dr inż. Tomasz Bajda jest zatrudniony w Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii, na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie, pracując do 2005 roku na stanowisku asystenta, a następnie – adiunkta. W tym czasie *odbył dwa kilkumiesięczne staże naukowe w U.S.A.*, w 2006 roku w Miami University, Oxford, Ohio, gdzie badał stabilność fosforanów i arsenianów ołowiu w warunkach glebowych, a w 2009 roku w Weber State University, Ogden, Utah, gdzie zajmował się rozpuszczalnością arsenianów ołowiu w kwasach organicznych.

Ocena dorobku naukowego

Dorobek naukowy habilitanta stanowi 117 pozycji, w tym 45 publikacji (40 po doktoracie, z czego 18 w czasopiśmie znajdujących się na tzw. liście filadelfijskiej), 62 abstrakty konferencyjne (52 po doktoracie), 10 referatów na międzynarodowych i krajowych konferencjach i posiedzeniach naukowych.

Tematyka prac habilitanta koncentruje się wokół zagadnień związanych z szeroko rozumianą *ochroną środowiska*, a mianowicie lokalizacją i

neutralizacją źródeł skażeń gleb i wód gruntowych, geochemią związków chromu w zanieczyszczonych glebach, unieruchomianiem w środowisku naturalnym kationowych i anionowych form metali, właściwościami sorpcyjnymi rud darniowych, wykorzystaniem apatytów do immobilizacji metali ciężkich w glebach.

Już na IV roku studiów habilitant zainteresował się problemem **zanieczyszczenia związkami chromu gleb i wód gruntowych w Zabierzowie** koło Krakowa. Podjął badania nad lokalizacją i neutralizacją źródła skażeń. Efektem pracy było zlokalizowanie źródła zanieczyszczeń, opis form występowania związków chromu w glebach wokół zlokalizowanego źródła oraz skonstruowanie mapy rozkładu koncentracji chromu (VI) w wodach podziemnych na terenie Zabierzowa. Dane te znalazły się w publikacji zamieszczonej w *Pracach Mineralogicznych*, 2000.

Kolejnym tematem jego badań, od roku 2000, było **określenie zdolności sorbowania chromu przez naturalne i odpadowe surowce mineralne** występujące w Polsce, a mianowicie darniową rudę żelaza, torf, kaolin szlamowany, łupek smektytwo-zeolity, iłowiec smektytowy i popiół lotny po spalaniu węgla brunatnego. Oszacował stabilność połączeń zaadsorbowanych związków chromu na powierzchni sorbentów oraz określił kinetykę sorpcji Cr(III) i Cr(VI) oraz redukcji Cr(VI) do Cr(III). Dla wyjaśnienia obserwowanych zjawisk zaproponował mechanizm sorpcji niespecyficznego i specyficznego oraz wymiany jonowej chromu na powierzchni adsorbentów. **Zagadnienia te stanowiły podstawę obronionej w 2004 roku pracy doktorskiej „Geochemia chromu w glebach zanieczyszczonych jego związkami i zapobieganie skażeniom przez zastosowanie sorbentów mineralnych” oraz publikacji w Science of the Total Environment, 2005.**

Po uzyskaniu stopnia doktora kontynuował badania nad **zastosowaniem naturalnych i syntetycznych sorbentów mineralnych do sorpcji kationowych i anionowych form metali**. Głównym celem tych prac było wyjaśnienie mechanizmu sorpcji jonów metali na zeolitach, głównie klinoptilolitach oraz smektytach przy użyciu atomowej spektroskopii absorpcyjnej oraz spektroskopii oscylacyjnej. **Nowatorstwem** wykonanych badań było stwierdzenie, że oprócz dominujących procesów wymiany jonowej na zeolitach, które można identyfikować na podstawie wyników badań w podczerwieni (IR), zachodzi także sorpcja chemiczna. Wyniki tych badań zostały zamieszczone m.in. w *Polish Journal of Environmental Studies*, 2004, *Physics and Chemistry of Minerals*, 2005, *Journal of Molecular Structure*, 2006, 2009 oraz w wieloautorskiej monografii poświęconej polskimi sorbentami mineralnymi (2008).

W następnych latach szczególną uwagę habilitant poświęcił **badaniom sorpcji anionów, głównie chromianów, arsenianów, fosforanów, na organo-zeolitach i organo-smektytach**. **Nowatorstwem tych badań**, prowadzonych wraz z profesorem Zenonem Kłapytą, było przedłożenie modelu tłumaczącego reakcje anionów z warstwą organiczną organokrzemianów. Autorzy sugerują, że

chromiany i arseniany współwytrącają się z zaadsorbowanym na powierzchni kationem organicznym HDTMA tworząc z nim trudno rozpuszczalne sole lub półsole. Ich niska rozpuszczalność determinuje małą mobilność unieruchomionych anionów. Tematyka ta stanowi treść prac opublikowanych w *Mineralogia Polonica*, 2006 oraz w *Environmental Engineering Science (in review)*.

Na unikatowy cykl prac składają się wyniki badań nad **genezą, składem i właściwościami sorpcyjnymi polskich darniowych rud żelaza**, które habilitant zrealizował, pracując w zespole profesora Tadeusza Ratajczaka. **Na podkreślenie zasługuje**, że na bazie przeprowadzonych badań podstawowych autorzy przedstawili koncepcję wykorzystania tych naturalnych sorbentów mineralnych w oczyszczaniu ścieków, gazów zawierających H₂S i zanieczyszczonych gleb, co znalazło wyraz w publikacjach m.in. w *Polish Journal of Environmental Studies*, 2006 oraz *Journal of Hazardous Materials*, 2009.

W latach 2005-2006, współpracując z dr. inż. Wojciechem Franusem z Politechniki Lubelskiej, habilitant określił **właściwości sorpcyjno-filtracyjne mieszanek kwarcowo-glaukonitowych w odniesieniu do związków ołowiu, cynku, kadmu i miedzi**. Obaj autorzy, **co jest godne podkreślenia**, zaproponowali również sposób wykorzystania zeolitów, które zsyntetyzowali z popiołów lotnych.

Kolejna, bardzo interesująca dziedzina badań habilitanta związana jest z **mineralogią eksperymentalną**, a dotyczy **mechanizmów krystalizacji i przemian minerałów z grupy apatytów ołowiowych w środowisku hipergenicznym**. Te badania podstawowe, prowadzone wraz z prof. Maciejem Maneckim z AGH oraz prof. Johnem Rakovanem z Miami University, Ohio w USA, będą wykorzystane do rekultywacji skażonych gleb i neutralizacji skażeń Pb i As. **Szczególnie godne podkreślenia** jest to, że habilitant wyznaczył podstawowe parametry tworzenia się nowych faz, takie jak entalpia, energia swobodna i entropia, co pozwoliło następnie określić stałe rozpuszczalności minerałów, będących nośnikami metali ciężkich, których mobilność i bioprzyswajalność jest szczególnie istotna dla środowiska naturalnego. Wyniki tych badań mogą znaleźć praktyczne zastosowanie w optymalizacji zabiegów rekultywacyjnych skażonych gleb i ścieków przy użyciu fosforanowych nawozów rolniczych. Efektem tych prac są artykuły w *Journal of Hazardous Materials*, 2008, *Environmental Chemistry*, 2010, *Chemosphere*, 2011.

Ideą tych badań było znalezienie sposobu na unieruchomienie w glebach toksycznych metali w formie fosforanów - trudno rozpuszczalnych związków chemicznych. Pojawiło się jednak pytanie czy zmiana pH, temperatury, składu chemicznego roztworów glebowych oraz działanie mikroorganizmów w zanieczyszczonych glebach, nie spowoduje obniżenia trwałości wytrąconych fosforanów, prowadząc do remobilizacji metali w środowisku hipergenicznym. Rozwiązanie tych kwestii - to kolejny cykl badań i

publikacji habilitanta, w tym w *Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2011*.

Doświadczenia z realizacji ww. prac były asumptem do podjęcia wspólnych badań z profesorem Maciejem Maneckim nad **krystalochemią podstawień anionowych w izostrukturnych minerałach z szeregu piromorfit-mimetyt-wanadynit**. Efektem tych badań były publikacje, zawierające **nowatorskie** dane dotyczące zmian termodynamicznej trwałości apatytu ołowiowego, w którym fosfor był diadochowo podstawiany arsenem lub wanadem, a mianowicie w *Journal of Synchrotron Radiation, 2011* oraz w *Polyhedron, 2011*.

Środowisko glebowe jest układem wielofazowym, stąd też w kolejnych badaniach podstawowych, dotyczących zachowań apatytów ołowiowych w środowisku naturalnym, habilitant uwzględnił obecność takich faz, jak tlenowodorotlenki żelaza oraz minerały ilaste. Efektem tych badań są bardzo interesujące publikacje, w tym w *Environmental Chemistry Letters, 2006*.

Reasumując stwierdzam, że dr inż. Tomasz Bajda ma poważny dorobek naukowy, potwierdzony publikacjami w renomowanych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, który pozwala uznać go za właściwy kandydatom do stopnia naukowego doktora habilitowanego.

Ocena rozprawy habilitacyjnej

Jako rozprawę habilitacyjną zatytuowaną „**Powstawanie, stabilność oraz przemiany arsenianów i fosforanów ołowiu w środowisku**” przedstawiono 7 jednotematycznych prac opublikowanych w bardzo dobrych czasopismach o zasięgu międzynarodowym, z tzw. listy filadelfijskiej. **Ich ideą przewodnią** jest gruntowna charakterystyka procesu wiązania toksycznych form arsenu, występujących w skażonym środowisku naturalnym oraz szczegółowa analiza potencjalnych niebezpieczeństw, związanych z możliwością ich uwolnienia ze złożonego i zmieniającego się układu, jakim jest gleba i naturalne ciekłe wodne.

Habilitant proponuje wiązanie arsenu (V) przy użyciu jonów ołowiu (II), w obecności jonów chloru, strącając mimetyt $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ – chloro-arsenian ołowiu; ewentualny nadmiar nie przereagowanych jonów Pb(II) jest wytrącany w formie chloro-fosforanu ołowiu – piromorfitu $Pb_5(PO_4)_3Cl$. Zważywszy, że ołów jest również toksycznym metalem, dlatego wyjątkowo ważne jest **określenie optymalnych warunków przeprowadzenia tej reakcji**. Temu zagadnieniu poświęcona jest praca zatytułowana „*Environmental Engineering*”, zamieszczona w wydawnictwie Taylor & Francis, New York, Singapore 2007.

Nie mniej ważna jest **znajomość stabilności** wytrąconego w ten sposób **mimetytu**, tym bardziej, że pozostaje on w środowisku naturalnym. Jednym z podstawowych parametrów wpływających na jego rozpuszczalność jest

temperatura. Dane dotyczące zmienności rozpuszczalności mimetytu z temperaturą zawarte są w pracy habilitanta, opublikowanej w *Environmental Chemistry 2010*. **Należy podkreślić**, że po raz pierwszy dr inż. Tomasz Bajda stwierdził eksperymentalnie, że proces rozpuszczania mimetytu jest endotermiczny i że jego rozpuszczalność rośnie ze wzrostem temperatury. Również po raz pierwszy habilitant wyznaczył parametry termodynamiczne tworzenia i rozpuszczania mimetytu, takie jak: entalpia, energia swobodna i entropia. Ważne jest również i to, że **mimetyt może być bezpiecznie składowany** przy pH od 4 do 9, czyli w warunkach, które występują w naturalnym środowisku.

Wytrącony w naturalnym środowisku mimetyt może być narażony na działanie kwasów organicznych, które tworzą się w wyniku metabolizmu bakterii. **Tego ważnego problemu** dotyczy praca habilitanta, zamieszczona w 2011 roku w *Chemosphere*. Badanie rozpuszczalności mimetytu w takich kwasach organicznych, jak kwas octowy, mlekowy, cytrynowy miało symulować warunki intensywnej działalności mikroorganizmów, natomiast użycie EDTA jako rozpuszczalnika miało określić bioprzyswajalność. **Niewątpliwym osiągnięciem naukowym** habilitanta jest opis mechanizmu rozpuszczania mimetytu w kwasach organicznych i EDTA, w tym wyszczególnienie trzech etapów tego procesu i ich szczegółowa charakterystyka.

Zważywszy, że w proponowanej przez habilitanta metodzie As(V) ulega wytrąceniu w obecności nadmiaru Pb(II) szczególnie istotna jest znajomość warunków tworzenia się i trwałości termodynamicznej występujących obok siebie piromorfitu $Pb_5(PO_4)_3Cl$ i mimetytu $Pb_5(AsO_4)_3Cl$, które są skrajnymi członami ciągłego roztworu stałego. Brak danych termodynamicznych, dotyczących tego układu skłonił habilitanta i jego współpracowników do wypełnienia tej luki. W pracy zamieszczonej w *Geochimica et Cosmochimica Acta* w 2011 roku autorzy wyznaczyli eksperymentalnie parametry termodynamiczne tworzenia się oraz rozpuszczania poszczególnych faz z szeregu piromorfit-mimetyt oraz określili wpływ podstawień anionowych na ich trwałość w środowisku hipergenicznym. **W szczególności** uzyskane wyniki dowiodły, że rozpuszczalność poszczególnych członów roztworu stałego piromorfit-mimetyt jest zmienna, co podważyło wcześniej przyjętą tezę o jej stałości. **Należy podkreślić**, że otrzymany zbiór danych termodynamicznych, odnoszących się do tworzenia i rozpuszczania roztworów stałych z szeregu piromorfit-mimetyt, jest pierwszym tego typu i może być wykorzystany przy projektowaniu metod oczyszczania gleb i ścieków z kontaminacji jonami Pb(II) i As(V).

W 2011 roku w *Polyhedron* ukazała się bardzo interesująca publikacja habilitanta i współpracowników, dotycząca identyfikacji fazowej i chemicznej poszczególnych członów szeregu izomorficznego piromorfit-mimetyt. Badania

spektroskopowe w podczerwieni i Ramana pozwoliły na skorelowanie systematycznych przesunięć pasm pochodzących od drgań wibracyjnych AsO_4^{3-} i PO_4^{3-} ze składem chemicznym roztworów stałych mimetyt-piromorfit. Ma to zarówno aspekt poznawczy, jak i praktyczny.

Problematyce immobilizacji także innych, toksycznych jonów, takich jak kadm i cynk poświęcone są dwie zespołowe prace opublikowane w *Journal of Hazardous Materials*, 2008 oraz w *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2011, zamykające cykl publikacji, stanowiących rozprawę habilitacyjną.

Stwierdzam, że przedłożony cykl 7 publikacji w pełni spełnia wymagania stawiane rozprawom habilitacyjnym. Są to bowiem prace oryginalne, wielokrotnie cytowane, zawierające wiele nowatorskich rozwiązań problemów naukowych i danych eksperymentalnych, opublikowane w renomowanych czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym. Habilitant udowodnił zarówno umiejętność pracy zespołowej, jak i zdolność do samodzielnej działalności badawczej, co jest jednym z warunków uzyskania stopnia doktora habilitowanego.

Konkluzja

Na podstawie pozytywnej opinii o dorobku naukowym oraz pozytywnej oceny rozprawy habilitacyjnej wnoszę o dopuszczenie dr. inż. Tomasza Bajdy do dalszego postępowania w przewodzie habilitacyjnym.

Krzysztof Bahranowski

