

Warszawa, 29.12.2022

Autor: Marzena Łazarczyk

Promotor: dr hab. Piotr Zarzycki, prof. IChF PAN

Promotor pomocniczy: dr Karolina Kędra

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Węglany: klasyczne i nieklasyczne ścieżki nukleacji i transformacji

Wytrącanie węglanów jest złożonym procesem, który jest trudny do śledzenia ze względu na równoczesny i szybki przebieg wielu ścieżek nukleacji. Zarodkowanie, wzrost i transformacja minerałów kontrolowane są zarówno kinetycznie jak i termodynamicznie. Głównym celem niniejszej pracy doktorskiej było zrozumienie na poziomie molekularnym nieklasycznych i klasycznych ścieżek nukleacji i transformacji węglanu wapnia oraz opracowanie nowatorskich metod eksperymentalnych pozwalających na śledzenie przebiegu tych procesów.

W pracy została przedstawiona opracowana przeze mnie metoda analizy ścieżek nukleacji i transformacji węglanu wapnia, oparta na czasowo-rozdzielczych pomiarach potencjometrycznych i elektrokinetycznych. Przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych potencjału zeta podczas tworzenia się fazy węglanowej, stężenia jonów Ca^{2+} , struktury oraz morfologii kryształów. Śledzenie *in situ* początkowych etapów procesu pokazało, że po początkowo szybkich zmianach potencjału elektrokinetycznego (ζ) i stężenia jonów Ca^{2+} następuje zmiana w kinetyce procesu. Przejawia się to w znacznie wolniejszych zmianach w obserwowanych parametrach w czasie co z kolei świadczy o wolniejszym ustalaniu stanu równowagi. Zmiany badanych parametrów zbiegają się ze spontanicznym tworzeniem termodynamicznie niestabilnych ale kinetycznie preferowanych odmian polimorficznych i ich późniejszą transformacją do termodynamicznie stabilnych odmian oraz wskazują na wieloetapowość procesu wytrącania.

Zbadano również wpływ jonów dodatkowych, Mg^{2+} , na szybkość wzrostu, morfologię, przebieg transformacji i skład wytrącanych węglanów. W obecności jonów Mg^{2+} wartości potencjału ζ wytrącanych węglanów są przesunięte w kierunku niższych wartości bezwzględnych w odniesieniu do analogicznych wartości dla czystego węglanu wapnia. Dodatek jonów Mg^{2+} powoduje także opóźnienie stabilizacji stężenia jonów Ca^{2+} . Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że stabilne formy węglanu tworzą się później, co

więcej wydłużony proces wytrącania pozwala obserwować bardzo niestabilne formy amorficzne.

W niniejszej pracy przedstawiono również teoretyczne modelowanie przebiegu powstawania węglanu wapnia. Połączenie modeli powierzchniowej kompleksacji i modeli kinetycznych z elektrokinetycznymi i potencjometrycznymi metodami eksperymentalnymi umożliwia monitorowanie oraz przewidywanie przebiegu procesu wytrącania minerałów węglanowych. Wykorzystane w pracy podejście pozwala na bardziej szczegółowy wgląd w procesy zarodkowania, wzrostu i transformacji węglanów *in situ*.