

Nanomineralne tlenowodorotlenki żelaza(III) takie jak ferrihydryt ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), feroxyhit ($\delta\text{-FeOOH}$) i akaganéit ($\beta\text{-FeOOH}$) występują w postaci bardzo drobnych, zwartych i słabokrystalicznych cząstek. Choć te nanominerały nie są trwałe, to jednak występują powszechnie w wielu środowiskach przypowierzchniowych jak i również w systemach hydrotermalnych Ziemi. Trwałość tych minerałów jest podstawą do wyjaśnienia i zrozumienia roli tlenków żelaza w procesach geologicznych. Z tej przyczyny ważnym jest zbadanie i wyjaśnienie procesów tworzenia i transformacji tych nanominerałów.

Naturalne tlenowodorotlenki żelaza(III) zawsze zawierają w swoim składzie chemicznym powszechnie występujące w środowisku domieszki, takie jak np. Si, które silnie wpływają na ich trwałość. Dlatego celem niniejszego projektu jest określenie wpływu obecności Si na stabilność i mechanizm transformacji termicznej ferrihydrytu, feroxyhitu i akaganéitu. Charakterystyka procesów tworzenia i transformacji tych minerałów była dotychczas ograniczona z użyciem standardowych metod analitycznych. Po raz pierwszy, zaproponowane w tym projekcie komplementarne wykorzystanie metod *ex situ* i *in situ* w połączeniu z technikami synchrotronowymi i funkcji korelacji par atomów (PDF) pozwolą na rozwiązanie tego problemu. Precyzyjna i kompletna charakterystyka tych faz pozwoli częściowo wyjaśnić i zrozumieć biogeochemiczny cykl obiegu żelaza w systemach hydrotermalnych. Modyfikowane Si ferrihydryt, feroxyhit i akaganéit mogą w przyszłości być prekursorami atrakcyjnych i użytecznych, magnetycznych nanominerałów o szerokich zastosowaniach w nowoczesnych technologiach.

Proponowane badania podstawowe polegają na eksperymentach syntezy i termicznej transformacji (z wykorzystaniem metod *ex situ* i *in situ*) oraz analizie początkowych, pośrednich i końcowych produktów eksperymentów dla serii ferrihydrytów, feroxyhitów i akaganéitów o różnych zawartościach Si. Po raz pierwszy precyzyjnie zaprojektowane eksperymenty przy wykorzystaniu technik synchrotronowych pozwolą ustalić rzeczywisty wpływ obecności i zawartości Si na ich powstawanie, trwałość termiczną i przebieg transformacji. Skąpe dane literaturowe na temat tlenowodorotlenków żelaza(III) z domieszkami Si wzbudzają sporo kontrowersji a takie badania dla związków modyfikowanych krzemem nie były dotąd przeprowadzane. W proponowanym projekcie przypuszcza się między innymi, że tlenowodorotlenki żelaza(III) z domieszką Si są bardziej stabilne, a ich termiczna transformacja przebiega w zależności od zawartości Si poprzez tworzenie metastabilnych faz tlenków żelaza(III). Zastosowanie wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej promieniowania synchrotronowego *in situ* oraz funkcji korelacji par atomów (PDF) pozwoli wyjaśnić zmiany strukturalne i mechanizm transformacji podczas wszystkich etapów tego procesu. Pomimo, iż ta technika nie była dotychczas stosowana do tego rodzaju faz, to jednak była z powodzeniem wykorzystywana do badań innych minerałów. Autorka projektu przeprowadziła konsultacje dotyczące warunków eksperymentów i możliwościami przeprowadzenia eksperymentów z naukowcami z linii badawczej Advanced Photone Source w Chicago w sierpniu 2015 roku.

Proponowane badania podstawowe polegają na syntezie i eksperymentach termicznej transformacji syntetycznych analogów ferrihydrytu, feroxyhitu i akaganéitu zawierających Si w zakresie stosunków molowych Si/Fe od 0 do 1,50 z wykorzystaniem metod *ex situ* i *in situ* oraz analizie pośrednich i końcowych produktów. W celu przetestowania powyższych hipotez zaproponowano badania, które będą obejmować:

1. Syntezę czystych faz i serii odmian zawierających domieszki Si z roztworów wodnych oraz charakterystykę mineralogiczną i chemiczną wytrąconych precipitatów poprzez: charakterystykę mikroskopową (TEM/SEM/EDS), identyfikację składu chemicznego (FTIR, techniki „na mokro”, XRF) i fazowego (XRD);
2. Określenie trwałości termicznej w zależności od ilości Si poprzez identyfikację oraz charakterystykę półproduktów i produktów przemian z wykorzystaniem metod termicznych (DTA/TG/QMS);
3. Określenie temperatury we wszystkich etapach zmian strukturalnych podczas transformacji syntetyków z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiego promieniowania synchrotronowego metodą *in situ* z kompatybilną przystawką cell/furnance oraz określenie wpływu Si na strukturę Si-ferrihydrytu, Si-feroxyhitu i Si-akaganéitu na podstawie analizy danych PDF.

Olbrzymią porcję nowatorstwa niesie ze sobą pionierskie podejście eksperymentalne z połączeniem metod *ex situ* i *in situ* oraz użyciem najnowocześniejszej technologii analitycznej. Spodziewane wyniki przyczynią się rozwojowi metod synchrotronowych w przyszłości, a proponowane rozwiązania będą uniwersalne i znajdą zastosowania w innych systemach. Analiza funkcji korelacji par atomów PDF jest nowoczesnym i przydatnym narzędziem służącym do analizy strukturalnej wielu nanomateriałów ale jak dotąd sporadycznie stosowanym w naukach o Ziemi. Istnieje potrzeba szerszej implementacji i propagowania jej zastosowań w naukach mineralogicznych, co przyczyni się do rozwoju całej dyscypliny. Wyniki badań podstawowych proponowanych w tym projekcie mogą w przyszłości znaleźć zastosowanie w przemyśle i nanotechnologii otrzymywania związków z grupy tlenków żelaza(III).