

Autoreferat

1. Imię i Nazwisko: Łukasz Kruszewski

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

a) magister, 2005, Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski; temat rozprawy: „Minerały powstające w wyniku podziemnych pożarów składowiska odpadów pogórnich w Łaziskach na Górnym Śląsku”, promotor: prof. dr hab. Jan Parafiniuk

b) doktor nauk o Ziemi, 2010, Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski; temat rozprawy: „Zespoły mineralne powstające na objętych pożarami hałdach pogórnich Górnego Śląska”, promotor: prof. dr hab. Jan Parafiniuk

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych.

a) 2005-2010 – studia doktoranckie, Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski

a) 26.10.2006 – 31.10.2007 oraz 10.12.2007 – 29.02.2008: Katedra Nauk o Środowisku Glebowym, Wydział Rolnictwa i Biologii, Szkoła Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie (samodzielny technik)

b) 01.06.2009 – wiosna 2010r.: Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Wydział Geologii Uniwersytetu Warszawskiego (technik; wolontarystycznie)

c) od 01.07.2010 (z łącznie dwuletnią przerwą – leczenie szpitalne) – adiunkt, Instytut Nauk Geologicznych, OB w Warszawie, Polska Akademia Nauk

4. Wskazanie osiągnięcia* 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. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego,

Wieloetapowa transformacja w obszarach występowania paliw kopalnych – mineralogia i geochemia produktów pirometamorfizmu, procesów ekshalacyjnych i hipergenicnych

b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy),

[1]. Ciesielczuk, J., Kruszewski, Ł., Majka, J., Comparative mineralogical study of thermally-altered coal-dump waste, natural rocks and the products of laboratory heating experiments; 2015; Elsevier (International Journal of Coal Geology, 139, 114-141)

Mój udział: 45%

Punktacja MNiSW: 40 pkt; IF: 4.13

Poza udziałem o charakterze technicznym mój wkład w badania polegał na wykonaniu analiz (eksperymenty HTPXRD), zestawieniu i opisanu wyników analiz (eksperymenty HTPXRD;

mikrosonda elektronowa, w tym ustalenie stechiometrii badanych związków) oraz udziale w części piśmienniczej i edytorskiej (w tym: interpretacja uzyskanych wyników).

[2]. Kruszewski, Ł., Gatel, P., Thiéry, V., Moszumańska, I., Kusy, D., Crystallochemical Behavior of Slag Minerals and the Occurrence of Potentially New Mineral Species from Lapanouse-de-Sévérac, France. Rozdział 13, w: Stracher, G.B. (Ed.), Coal and Peat Fires: A Global Perspective, Volume 5: Case Studies – Advances in Field and Laboratory Research; 2018; Elsevier (ISBN 978-0-12-849885-9; str. 241-300)

Mój udział: 80%

Punktacja MNiSW: 5 pkt

Poza udziałem o charakterze technicznym mój wkład badania polegał na wykonaniu wszystkich analiz oraz charakterystyce wyników (PXRD, ilościowa analiza fazowa metodą Rietvelda, analizy geochemiczne) oraz przeprowadzeniu interpretacji uzyskanych wyników.

[3]. Fabiańska, M., Ciesielczuk, J., Kruszewski, Ł., Misz-Kennan, M., Blake, D.R., Stracher, G., Moszumańska, I., 2013, Gaseous compounds and efflorescences generated in self-heating coal-waste Dumas – A case study from the Upper- and Lower Silesian Coal Basins (Poland); Elsevier (International Journal of Coal Geology, 116-117, 247-261)

Mój udział: 22%

Poza udziałem o charakterze technicznym oraz wynalezieniem idei i zorganizowaniem badań mój wkład w badania polegał na wykonaniu analiz PXRD oraz charakterystyce otrzymanych wyników (PXRD, GC, rurki wskaźnikowe), a także udziale w części piśmienniczej i edytorskiej (w tym: interpretacji wyników).

Punktacja MNiSW: 40 pkt; IF: 4.13

[4]. Kruszewski, Ł., Fabiańska, M.J., Ciesielczuk, J., Segit, T., Orłowski, R., Motyliński, R., Moszumańska, I., Kusy, D., First multi-tool exploration of a gas-condensate-pyrollysate system from the environment of burning coal mine heaps: An *in situ* FTIR and laboratory GC and PXRD study based on Upper Silesian materials; Elsevier (Science of the Total Environment, 640-641, 1044-1071)

Mój udział: 50%

Punktacja MNiSW: 40 pkt; IF: 4.61

Poza udziałem o charakterze technicznym oraz zorganizowaniem całości badań mój wkład w badaniach polegał na wykonaniu części analiz (FTIR, PXRD, rurki wskaźnikowe), charakterystyce wyników analiz (FTIR, GC, PXRD, rurki wskaźnikowe) oraz pisaniu i edycji tekstu (w tym: interpretacja wyników).

[5]. Kruszewski, Ł., Supergene sulphate minerals from the burning coal mining dumps in the Upper Silesian Coal Basin, South Poland; 2013; Elsevier (International Journal of Coal Geology, 105, 91-109); Colin Ward

Mój udział: 100%

Punktacja MNiSW: 40 pkt; IF: 4.13

Poza udziałem w technicznej części badań mój wkład w badaniach polegał na charakterystyce uzyskanych wyników (modelowanie strukturalne metodą Rietvelda, EDS, ICPMS, ustalenie stechiometrii badanych związków), pisemnej i graficznej ich interpretacji, oraz przeprowadzeniu wniosku naukowego.

[6]. Kruszewski, Ł., Secondary sulfate minerals from Bhanine valley coals (South Lebanon) – a crystallochemical and geochemical study; Państwowy Instytut Geologiczny (Geological Quarterly, 23 pp.; doi: 10.7306/gq.1450); Adam Pieczka, Shifeng Dai

Mój udział: 100%

Punktacja MNiSW: 20 pkt; IF: 1 (2014 r.)

Poza wykonaniem zadań technicznych moja rola w tej pracy polegała na opisaniu wyników analiz (modelowanie strukturalne metodą Rietvelda, EDS, ICPMS, ustalenie stechiometrii badanych związków) oraz wyciągnięcia wniosków naukowych poprzez interpretację danych.

Badania opisane w pracach A1-A6 zostały przeze mnie opublikowane po uzyskaniu stopnia doktora – zgodnie z art. 16 ust. 1 Ustawy z dnia 14 marca 2003. z późn. zm. „O stopniach naukowych i tytule w zakresie sztuki”. Prace [1], [3], [4], [5] to impaktowe artykuły opublikowane w czasopismach będących na liście Journal Citation Reports, a także w wykazie Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (lista A). Praca [2] publikuje wyniki badań poświęconych tematyce pożarów paliw kopalnych innych niż węgle.

c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Wprowadzenie – cel podjętych badań

Zasadniczym celem prowadzonych przeze mnie badań składających się na główne osiągnięcie naukowe jest charakterystyka produktów działalności trzech grup procesów, jakie następują w wyniku zachodzenia pożarów oraz powierzchniowego wietrzenia osadowych formacji skalnych zawierających w swoim składzie paliwa kopalne. Badania ukończone pracami [1] oraz [3], [4] i [5] dotyczą materiału z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW), prace [1] i [3] dodatkowo dotyczą materiału z Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego (DZW). Prowadziłem także badania nad próbkami z wystąpienia łupków bitumicznych w Lapanouse-de-Sévérac we Francji (praca [2]).

Pożary paliw kopalnych są znane z ogromnej liczby stanowisk na świecie. Są to zarówno stanowiska antropogeniczne (hałdy, tj. składowiska odpadów pogórnich) jak i obszary naturalne. Przykładem tych ostatnich może być strefa długości ~5000 km w północnych Chinach. Związana z tą strefą emisja CO₂ ma znaczący wkład (do 0.22%) w zanieczyszczenie atmosfery (van Dijk et al., 2011). Poprzedzony samozagrzewaniem spontaniczny samozapłon węgla i innych paliw wywołuje z czasem trzy procesy: pirometamorfizm, procesy ekshalacyjne i w pewnym stopniu także hipergeniczne procesy wietrzeniowe (Srebrodolskij, 1989; Nasdala & Piekow, 1993). Przyczyny samozapłonów, związane z interakcją węgiel – tlen atmosferyczny (i tworzeniem tzw. oksowęgla), petrografią paliwa (np. skład maceralny węgla), obecnością katalizatorów (np. piryty), topników (np. syderyty) i innymi czynnikami przedstawiają, między innymi, prace Cebulaka et al. (2005) oraz Wagnera (1980).

Pirometamorfizm

Procesy pirometamorficzne zachodzą w bezpośrednim otoczeniu ognisk pożaru (tzw. strefa wypalenia), ale zwykle obejmują swym zasięgiem także przyległe zwały odpadów. Zakres termiczny określający te procesy wynosi zwykle 330-1200 °C w środowisku występowania węgla; w obszarach tlenia się innych paliw kopalnych może przekraczać 1200 °C (Sokol et al., 2005). Pirometamorfizm prowadzi do częściowego lub całkowitego topienia wyjściowych skał odpadowych (protolitów), na które składają się głównie łupki, piaskowce, mułowce i skały węglanowe (np. sferosyderyty). Te ostatnie odgrywają istotną rolę w obniżaniu temperatury topienia odpadów (rola topnikowa). Topieniu towarzyszy także częściowa asymilacja. Częściowe topienie i związane z nim zeszklenie, a także wstępna rekrytalizacja, prowadzą do powstania objętościowo najbardziej istotnych skał pirometamorficznych – klinkierów (o zachowanej teksturze łupkowej) i innych metapelitów (np. porcelanitów) oraz wykazujących wyraźnie wezykularną teksturę i bogatych w szkliwo buchitów. Rzadziej spotykane pirometamorfity to szlaki metawęglanowe – powstałe w wyniku kalcynacji (termicznego rozkładu i dekarbonizacji) utworów węglanowych – oraz produkty pełnego topienia, czyli częściowo zrekrystalizowane porcje stopu – parabazalty („paralawy”). Typowe składniki klinkierów to mullit, hematyt, cristobaliti szkliwo. W buchitach pojawiają się dodatkowo polimorfy substancji $(Mg,Fe)_2Al_4(AlSi_5O_{18})$ – niskotemperaturowy szereg cordieryt-sekaninait oraz wysokotemperaturowy szereg indialit-ferroindialit – a także spinele (głównie hercynit i prawdopodobnie tzw. spinel krzemowy lub faza $\gamma-Al_2O_3$) i rzadko oliwiny, klinopirokseny (diopsyd) oraz bogaty w cząsteczkę anortytową plagioklaz. W składzie parabazaltów dominują zwykle klinopirokseny (diopsyd, esseneit $CaFe^{3+}AlSiO_6$), oliwiny, anortyt, hematyt, oraz podrzędnie spinele (magnetyt), korund, trydymit, cristobaliti i szkliwo. Skład mineralny szlak jest bardzo specyficzny: występują w tych skałach spinele bogate w człon magnesioferrytowy ($MgFe_2O_4$), ferryty wapniowe (głównie srebrodolskit, $CaFe_2O_5$), bogate w Si i S człony szeregu fluorellestadyt-fluorapatyt, hematyt, maghemit ($\gamma-Fe_2O_3$), cuspidyn $Ca_4(Si_2O_7)F_2$, minerały z grupy melilitu (głównie gehlenit) i inne krzemiany Ca, a niekiedy także oldhamit (CaS), peryklaz (MgO), portlandyt $Ca(OH)_2$ i fluoryt (Kruszewski, praca doktorska oraz inne prace wymienione w dokumencie „Obszar nauk przyrodniczych...”). Z racji transportu składników chemicznych (z obszaru ognisk pożarowych) w fazie gazowej (istotny np. w procesie wytrącania się hematytu) pirometamorfizm częściowo zająma się z procesami ekshalacyjnymi.

Skały pirometamorficzne stanowią niekiedy przedmiot eksploatacji jako kruszywo. Wykazują się złożonym i zmiennym składem mineralny. Rozpoznanie zmienności tego składu jest konieczne do wnioskowania o przydatności przemysłowej pirometamorfitów. Budujące je minerały odznaczają się niejednokrotnie unikalnymi cechami krystalochemicznymi (np. niedosycenie krzemionką rzutujące na anomalne stosunki Si/Al w krzemianach, obecność $IV Fe^{3+}$, podstawienie fosforu w klinopiroksenach i oliwinach, i inne).

Po zbadaniu naturalnych skał pirometamorficznych odczułem potrzebę lepszego zrozumienia procesów, jakie prowadzą do krystalizacji tych unikalnych obiektów. Dzięki nawiązaniu współpracy z Uniwersytetem Śląskim (Wydział Nauk o Ziemi, Sosnowiec; Justyna Ciesielczuk, Monika Fabiańska, Magdalena Misz-Kennan) wziąłem udział w projekcie kierowanym przez J. Ciesielczuk. Moja praca na rzecz publikacji [1] polegała głównie na wykonaniu eksperymentów termicznych. Dla potrzeb projektu zaproponowałem odtworzenie naturalnego pirometamorfizmu w serii eksperymentów termicznych z jednoczesną rejestracją przemian fazowych. Umożliwiło mi to wyszkolenie z obsługi komory termicznej. Urządzenie to umożliwia prażenie próbek proszkowych w znacznym zakresie temperatur, w stałym lub zmiennym tempie, w próżni, przy jednoczesnej rejestracji dyfraktogramów (także podczas chłodzenia). Powiązana metoda to dyfrakcja wysokotemperaturowa *in situ* (HTPXRD). Dzięki zastosowaniu tej metody mogłem precyzyjnie określić zakresy trwałości powstających minerałów (czy raczej ich syntetycznych odpowiedników) oraz namierzenie momentów transformacji faz w systemie ciała stałego (imitacja metamorfizmu progresywnego) oraz poprzez krystalizację ze stopu (imitacja metamorfizmu retrogresywnego). Dodatkowo, stosując piec Nabertherm, ogrzewałem wybrane próbki stosując powolny, dwunastogodzinny czas akrecji temperatury. Opisane podejście jest innowacyjne:

metoda HTPXRD pozwala na niezwykle precyzyjną w określeniu warunków zachodzenia przemian fazowych; zestawiona z drugą metodą umożliwia wskazanie różnic w związku ze składem otoczenia (próżnia–powietrze).

Dodatkowym celem było zestawienie istoty mineralogicznej i krystalochemicznej naturalnych i syntetycznych produktów pirometamorfizmu z utworami pochodzącymi z różnych środowisk geologicznych. Wykorzystałem do tego materiały pobrane uprzednio jak i nowe próbki z hałdy w Wojkowicach.

Do eksperymentów w komorze termicznej wytypowałem następujące próbki:

- Próbka A: syderyt z domieszkami kwarcu, minerałów ilastych i dolomitu, GZW
- Próbka B: piryt ze śladami kwarcu, skaleni, minerałów ilastych, ankerytu, hematytu, markasytu i gipsu, GZW
- Próbka C: pelit kwarcowo-kaolinitowo-illitowy z 11% węgla oraz śladowym skaleniem potasowym, GZW
- Próbka D: węgiel (53%) ze znaczą domieszką kaolinitu i illitu oraz śladami kwarcu, GZW
- Próbka B+D: 1:1 mieszanina prób B i D
- Próbka B+C: 1:1 mieszanina prób B i C
- Próbka A+C: 1:1 mieszanina prób A i C
- Próbka D+C: 1:1 mieszanina prób D i C
- Próbka E: czarny łupek kwarcowo-kaolinitowo-illitowy ze śladami kalcytu, mullitu i plagioklazu, DZW
- Próbka F: skała węglanowa z dolomitem-ankerytem, kwarcem, kaolinitem oraz śladami syderytu i illitu, DZW.

Pirytu, syderytu (HRXRD) lub CaF_2 (Nabertherm) – użyto jako katalizatorów procesów transformacji. Uzyskane rezultaty badań są pierwszym na świecie tak dokładnym i rozległym opracowaniem problemu przemian fazowych zachodzących w trakcie pirometamorfizmu. Najważniejsze, ilościowo i jakościowo, produkty syntezy metodą HRXRD to spinele, oliwiny, klinopirokseny, hematyt, wüstyt, peryklaz, polimorfy substancji $(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$ oraz plagioklasy. Srebrodolskit, fluoroflogopit oraz minerały z grupy apatytu to składniki rzadsze i podrzędne. Produkty syntezy w piecu Nabertherm są w porównaniu do poprzednich syntetyków wzbogacone w melilit, plagioklasy, a niekiedy także mullit lub hematyt.

Poza wskazanymi hipotetycznymi członami skrajnymi klinopiroksenu w wyniku eksperymentów termicznych uzyskaliśmy także inne nietypowe fazy, np. domniemany Ca-analog osumilitu. W bieżącej pracy nie odnotowaliśmy krystalizacji typowych dla „czarnych bloków” fosforków żelaza, jednak jesteśmy w posiadaniu wyników dodatkowych eksperymentów, w których jedną z krystalizujących faz jest barringeryt. Jest to minerał typowy dla meteorytów. Obecność fosforków – muraszkoitu oraz znanego wcześniej wyłącznie z meteorytów florenskyitu – w „czarnym bloku” z Czerwionki opisują w pracy Kruszewski et al. 2012.

Skład fazowy produktów eksperymentu przeprowadzonego w piecu Nabertherm jest następujący:

- „A”: hematyt, maghemit, magnesioferyt, plagioklaz oraz śladowo grupa melilitu i klinopiroksen;
- „C”: mullit, sillimanit, kwarc;
- „F”: peryklaz, srebrodolskit, portlandyt oraz śladowo maghemit i hematyt.

Dodatek 3.5-6 %wag. CaF_2 zmienia skład fazowy produktu w sposób następujący:

- „A”: zwiększenie udziału hematytu i magnesioferytu, pojawienie się srebrodolskitu oraz przypuszczalnie śladowego minerału z grupy granatu;
- „C”: zastąpienie pierwotnego składu przez grupę melilitu, klinopiroksen, larnit, nieprzereagowane wapno rodzime, plagioklaz i trydymit oraz ślady hematytu;
- „F”: pojawienie się grupy melilitu, plagioklazu, maghemitu (przy śladach hematytu) oraz śladowo oliwinu (forsteryt i być może kirschsteinit)

Dodatkowo, prażenie próbki „E” z dodatkiem topnika CaF_2 daje produkt zbudowany z sillimanitu, mullitu, gehlenitu, larnitu, wollastonitu/ferrosilitu oraz śladowo plagioklazu i przypuszczalnie laihunitu oraz grupy apatyty.

Najważniejsze efekty badań opisanych w pracy [1] przedstawiam jako następujące stwierdzenia:

- Skład mineralny produktów syntezy jest zbliżony do składu naturalnych pirometamorfitów z hałd.
- Skład chemiczny wielu syntezowanych minerałów wykazuje – choć w różnym zakresie – podobne anomalie krystalochemiczne co naturalne pirometamorfity i inne naturalne skały różnych środowisk geologicznych. Najważniejsze z tych anomalii to (1) obecność $^{IV}\text{Fe}^{3+}$, (2) nietypowe stosunki Al:Si oraz (3) podstawienia osobliwych, hipotetycznych członów skrajnych (np. bogatych w magnez i żelazo członów plagioklazów), które w niektórych wypadkach mogą odgrywać rolę członów zasadniczych. Przyczyną takiego stanu rzeczy jest wysoka dynamika i stan nierównowagi procesów pirometamorficznych. Hipotetyczne człony skrajne nierzadko pojawiają się w literaturze dotyczącej utworów pirometamorficznych (np. Žáček et al., 2005).
- Oliwiny o różnym składzie krystalizują, bez dodatku topnika, w temperaturze 1200 °C, będąc stabilnymi podczas chłodzenia do temperatury 800 °C. Dodatek topnika syderytowego prowadzi do nukleacji forsterytu (Fo_{60}) już w temperaturze 470°-580 °C. Jego zawartość rośnie w miarę postępu eksperymentu. Zakres 800-1140 °C określa trwałość oliwinów powstałych w próbce dolomitycznej.
- Polimorfy $(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$ krystalizują w wyniku metamorfizmu progresywnego w temperaturze ~1130-1140 °C (od 1200 °C jest to indialit). Dodatek topnika syderytowego może obniżyć temperaturę nukleacji do 1070 °C. Możliwa jest też krystalizacja retrogresywna w wyniku chłodzenia.
- Klinopirokseny, o zmiennym udziale członów skrajnych, krystalizują w temperaturach (1) 560-800 °C, z górną granicą stabilności w 980 °C – są to głównie hedenbergit (~44%) z domieszką członów diopsydowego (~28%), esseneitowego (~21%) oraz śladowo kushiroitowego i johannsenitowego; rzadziej hipersten (42-95%), z możliwą domieszką członu hedenbergitu i hipotetycznego członu MgFeAlSiO_6 oraz esseneitu, tudzież śladowego diopsydu i johannsenitu; (2) 1000-1160 °C – materiał bogaty w człon MgFeAlSiO_6 ; (3) po dodaniu pirytu od 800 °C, początkowo prawdopodobnie jako enstatyt/kushiroit, a w wyniku chłodzenia jako hedenbergit; (4) po dodaniu syderytu od 720 °C aż do 1200 °C, jako hedenbergit, ferrosilit/diopsyd i ostatecznie pigeonitu. Hipotetyczny człon MgAlAlSiO_6 jest zasadniczy w składzie klinopiroksenu jednej z próbek. Człon MgFeAlSiO_6 (24-30%) dominuje w materiale z pieca (Czyłok).
- Plagioklaz krystalizuje w temperaturze ~1000 °C (dwie próbki bogate w syderyt), zwiększając swój udział w trakcie chłodzenia. Jest głównym produktem prażenia próbki „E”, gdzie powstaje od ~1100 °C. W przypadku próbki dolomitycznej obserwuje się dwa etapy krystalizacji, 840-910 °C i ~1180 °C, przy czym w zakresie pośrednim następuje konsumpcja plagioklazu na rzecz tworzenia klinopiroksenu i gehlenitu. W próbkach pozbawionych syderytu plagioklaz jest fazą akcesoryczną. Plagioklaz z pieca Czyłok zawiera istotne domieszki Mg (do 0.36 *apfu*) i Fe (do 0.16 *apfu*) oraz śladowo P.
- Grupa melilitu jest produktem przemian jedynie próbki dolomitycznej, a przemiany te zachodzą w temperaturze ~840 °C (prawdopodobnie przy wtórce merwinitu) przy trwałości melilitu szczególnie w zakresie 900-1160 °C. Większe ilości melilitu otrzymałem stosując piec Nabertherm.
- Żelazowo-magnezowo-glinowe spinele są produktem wielu przeprowadzonych eksperymentów HTPXRD, a ich krystalizacja w próbkach bogatych w topniki następuje nawet w temperaturze 400 °C. Górny zakres trwałości sięga 1100-1180 °C, ale w niektórych przypadkach faza spinelowa jest trwała w całym zakresie. Brak topnika może istotnie zaniżyć górną granicę stabilności magnetytu-magnesioferyty (np. 900 °C, próbka „D”) jak i zawartość fazy spinelowej (np. próbka „F”, z dominującym hercynitem i – w wyższych temperaturach – prawdopodobnie

magnesioferytem). Przykładowy produkt ostateczny to magnesioferyt (59%) ze znacznym udziałem hercynitu (18%).

- Hematyt jest produktem podrzędnym lub śladowym w eksperymentach HTPXRD, a temperatura określająca początek jego krystalizacji jest także zależna od obecności katalizatorów i wynosi 400 °C w obecności pirytu lub 780-940 °C przy jego braku. Hematyt zwiększa swoją zawartość w miarę akrecji termicznej, jednak chłodzenie nie sprzyja jego nukleacji. Większe ilości hematytu cechują produkty prażenia w piecu Nabertherm.
- Wyższe temperatury (rzędu 700, 900 lub nawet 1200 °C) sprzyjają krystalizacji maghemitu w komorze termicznej. Faza ta może zawierać ślady Si na poziomie 0.06-0.15 *apfu*. Domieszka ta przeważa nad Al, Mg, Ca, i P – typowymi raczej dla hematytu.
- Moim istotnym osiągnięciem jest charakterystyka termicznego zachowania się wüstytu, peryklazu, oraz tworzonych przez nich szeregu. Wartością dodaną tej analizy jest rola tego szeregu w dolnym płaszczu Ziemi. Faza (Fe,Mg)O jest istotnym produktem ogrzewania zarówno prób bogatych w topniki (np. próba „A”), jak i pozbawionych takich katalizatorów (np. próba „B”). Wüstyt może pojawiać się już w temperaturze 420 °C (w postaci półamorficznego prekursora), zaś wysoka temperatura (~1000 °C) stabilizuje go. Wyższe temperatury (rzędu 1100-1140 lub wyjątkowo ~ 1200 °C) nie sprzyjają krystalizacji wüstytu, ale może on zwiększyć swoje stężenie w wyniku chłodzenia. Zależności w systemie wüstyt-peryklaz są złożone i zmienne: peryklaz może występować jako osobna faza, zarówno w temperaturach stosunkowo niskich (np. 740 °C) jak i wysokich (np. >1120 °C). W jednym przypadku zaobserwowałem homogenizację składu poprzez ukonstytuowanie szeregu wüstyt-peryklaz w temperaturze 1000-1120 °C. Przykładowy produkt końcowy ma skład: 59% wüstytu, 31% peryklazu i 10 % wapna rodzimego.
- Rozbudowa refleksu mikowego w próbkach „A”, „C” oraz ich mieszaninie następuje w zakresie 760-980 lub ~700-960 °C, przy górnej granicy trwałości rzędu 1020-1040 °C lub 1160 °C w pojedynczym przypadku. Chłodzenie może sprzyjać restytucji refleksu bazalnego ~10Å, zaś dodatek topnika może obniżyć temperaturę nukleacji do 500 °C. Przykładowa analiza mikrochemiczna otrzymanych mik wskazuje na fluoroflogopit (~5.2 %wag. F) wzbogacony w Na (0.22 *apfu*) i Ti (0.22 *apfu*). Pod względem chemicznym materiał ten jest zbliżony do odpowiednika z hałd uralskich (Sokol et al., 2002), a także do fluoroflogopitu-flogopitu-fluorokinoshitalitu-kinoshitalitu z „czarnego bloku” hałdy w Przygórzu (DZW), opisanego w pracy Kruszewski (2018). Dodatkowo, w wyniku eksperymentalnej kondensacji gazów pożarowych w ramach badań scharakteryzowanych w pracy [4], uzyskałem trygonalny polimorf fluoroflogopitu. Tematyka krystalochemii mik jest mi bliska także ze względu na udział w pracy Majka et al. (2015).
- Wiele reakcji prowadzących do wytworzenia się różnych mineralnych składników otrzymanych syntetycznych pirometamorfitów zachodzi zgodnie z przewidywaniami innych autorów, ale niekoniecznie w tych samych warunkach termicznych. Dla przykładu, (1) hercynit może tworzyć się z meta-kaolinitu w temperaturach 950-1000 °C (próbki „A”, „A+C”, oraz próbka dolomityczna); (2) hematyt może krystalizować na przykład w wyniku interakcji pirytu z minerałami ilastymi i bogatymi w Ca i Mg produktami rozpadu węglanów.
- Podobieństwo chemiczne polimorfów substancji $(Mg,Fe)_2Al_4(AlSi_5O_{18})$ z naturalnych pirometamorfitów z hałd do materiałów znanych ze środowisk wulkanicznych (np. Eifel, Niemcy; Apeniny, Włochy) oraz marmurów i metapelitów (Japonia, Szkocja) polega głównie na wbudowywaniu potasu w kanały strukturalne.
- Podobieństwo pożarowych klinopiroksenów polega głównie na (1) podstawieniu znacznej ilości członu kushiroitowego, typowego dla meteorytów (głównie inkluzje CAI w chondrytach), (2) podstawieniu członu esseneitowego (zjawisko znane także w materiale z niektórych skarnów, melilitolitów, a nawet komet), a także (3) domieszce fosforu – znanej np. w klinopiroksenach z bazaltów Syberii.
- Charakterystyka geochemiczna plagioklazów pirometamorficznych to przede wszystkim skrajne wzbogacenie w człon anortytowy (znane np. z inkluzji CAI w chondrytach), a także

podstawienie hipotetycznych członów magnezowych i żelazowych (podobnie jak w bazaltach wulkanu Tołbaczik na Kamczatce, albo w plagioklazach księżycowych).

- Typowy spinel pirometamorficzny to magnesioferyt. Spinele o takim składzie są znane z wulkanitów Wezuwiusza, andezytów, skarnów, melilitolitów, marmurów, serpentynitów, bazaltów alkalicznych, perydotytów oraz „law” karbonatytowych.
- Szereg hematyt-korund jest znany np. jako produkt przeobrażenia paleogleb i boksytów.
- Szereg wüstyt-peryklaz jest uważany za istotny składnik dolnego płaszcza Ziemi, ale występuje ogólnie w skałach UHP, a także w sekwencjach ofiolitowych, meteorytach (chondrytach, meteorytach żelaznych, a także meteorytach marsjańskich), skałach księżycowych, skałach wulkanicznych i niektórych granitach.
- Strefy wypalenia hałd stanowią środowisko modelowe do obserwowania procesów geochemicznych charakteryzujących liczne, niekiedy skrajnie odmienne, ziemskie i pozaziemskie środowiska geologiczne.
- Komora termiczna – urządzenie preferowane w mineralogii eksperymentalnej – pozwala wytworzyć materiały o stopniu krystaliczności wyższym niż produkty piecowe.
- Mimo warunków próżniowych w komorze termicznej zachodzą reakcje prowadzące do wydzielenia faz utlenionych, np. hematytu, np. w wyniku poboru O₂ z próbki.
- Dodatek topnika CaF₂ do eksperymentów termicznych w piecu (Nabertherm) sprzyja krystalizacji grupy melilitu, plagioklazu, spineli, maghemitu, hematytu oraz ferrytów wapniowych.
- Zastosowane przeze mnie metody badawcze pozwalają na przewidywanie składu mineralnego produktów transformacji termicznych w zależności od warunków fizykochemicznych, co może mieć znaczenie przemysłowe.

Niektóre wyniki eksperymentalne z badań opisanych w pracy [1] zostały upublicznione także na konferencji (praca Ciesielczuk, Kruszewski & Majka, 2013).

Zadaniem badawczym jakie podjąłem następnie było zestawienie wyników z poprzedniej pracy ze składem mineralnym i krystalochemia minerałów budujących pirometamorfity wytworzone w wyniku spalania paliw innych niż węgiel. Do tego celu wytypowałem próby skał określonych w pracy [2] jako szlaki, pochodzące ze stanowiska Lapanouse-de-Sévérac w południowej Francji. Próbki (19 sztuk) uzyskałem od Pierre'a Gatela – autora wspólnej, inicjalnej publikacji poświęconej temu stanowisku (Gatel, Žáček, Drevouard, Thiéry, Eytier, Eytier, Vigier & Stracher, 2015). Protolitami dla zbadanych szlak były w tym przypadku łupki bitumiczne przekładane wapieniami i „czarnymi lignitami”. Rozszerzając swój warsztat badawczy ukończyłem kurs obsługi oprogramowania TOPAS (załącznik), poznając możliwości metody Rietvelda w odniesieniu do analizy ilościowej. Byłem także kilkuletnim uczestnikiem Rietveld Mailing List. Za swoje indywidualne osiągnięcie uważam kwantyfikację licznych gatunków mineralnych tworzących szlaki Lapanouse. Stosowaną metodykę skontrolowałem również zgłaszając się do konkursu Reynolds Cup. Wykorzystanie modelowania strukturalnego metodą Rietvelda do charakterystyki skomplikowanych, wieloskładnikowych utworów geologicznych wytycza drugi cel badań ujętych w pracy [2]. Opisane w niej skały mogą w swoim składzie zawierać nawet 12 minerałów głównych, pobocznych i akcesorycznych.

W moich badaniach oznaczyłem i scharakteryzowałem ilościowo następujące fazy (w kolejności częstości występowania): klinopirokseny (7 rodzajów krystalochemicznych), wollastonit (2 próbki, 6 typów krystalochemicznych, zaś w sensie krystalograficznym wollastonit-2M i wollastonit-1T), pseudowollastonit, grupa melilitu, nefelin, leucyt, skaleń potasowy, kalcyt, gips, „K-petalit” i „Ba-petalit”, plagioklaz, kwarc, grupa granatu (andradyt), fluorapofyllit-(Na), grupa oliwinu, peryklaz, nadgrupa spineli – grupa oksyspinelu (6 typów krystalochemicznych), hematyt, ilmenit, tytanit, pseudobrookit, ye’elimit, anhydryt, grupa apatyty (kilka rodzajów krystalochemicznych), cuspidyn, ternesyt, rustumit, pirotyn, bażienowit, hannebachit, portlandyt, grupa ettringitu, magnezyt, bredigit, hyalofan (jako odmiana mikroklinu), siarka rodzima,

sillimanit; a także fazy identyfikowane wstępnie: hejtmant, datolit, spurryt i frankamienit. Dodatkowo charakteryzuję pod kątem krystalochemicznym oldhamit, wateryt oraz minerały z grupy kankrynit (i podobne do nich latiumit/tuscanit). Znaczna część wymienionych substancji nie była opisywana ze stanowiska Lapanouse. Dzięki moim badaniom Lapanouse stanowi drugie wystąpienie na świecie chesinitu, depmeierytu i kottenheimitu oraz czwarte w przypadku giuseppettytu.

Podobnie za swoje osiągnięcie uważam doprecyzowanie chemizmu szesnastu faz stanowiących propozycje nowych gatunków mineralnych. Są wśród nich analogi chemiczne znanych minerałów (np. gehlenitu, shulamitytu, petalitu). Wśród faz tych jest także nieznan w mineralogii – na etapie tworzenia pracy [2] – wanadowy analog fluorapatytu, który obecnie opisano jako pliniusyt (Piekow et al., 2018). Inne potencjalnie nowe minerały to głównie krzemiany: (1) faza $\text{Ca}_5\text{Mg}(\text{Al},\text{Fe})\text{Si}_5(\text{O},\text{OH})_{17}(\text{OH})$, (2) Fe^{3+} -analog poprzedniej fazy, (3) faza $\text{Ca}_3(\text{Mg},\text{K},\text{Fe})(\text{Al},\text{Fe},\text{Ti})_4\text{Si}_4(\text{O},\text{OH})_{18}$, (4) „ferrigehlenit”, tj. Fe^{3+} -analog gehlenitu, (5) „K-petalit”, tj. faza $\text{KAlSi}_4\text{O}_{10}$, (6) „Ba-petalit”, tj. faza $\text{BaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$, (7) „birunit” – uwodniony krzemiano-siarczano-węglan wapnia, znany wcześniej jedynie z Uzbekistanu i Jordanii. Spośród nowych faz tlenkowych stwierdziłem następujące fazy: (1) $\text{Mg}(\text{Fe},\text{Al},\text{Cr},\text{Mn})_4\text{O}_7$, tj. Mg-analog „grandiferrytu”, (2) $(\text{Mg},\text{Mn},\text{Zn})(\text{Fe},\text{Al},\text{Mn})_4\text{Cr}_2\text{O}_{11}$, (3) Fe^{3+} -analog poprzedniej fazy, (4) $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_4$, (5) $(\text{Mg},\text{Mn})\text{Ti}_2\{(\text{Ti},\text{Fe})[\]\}\text{Fe}_8\text{O}_{19}$, tj. $\text{MgTi}[\]$ -analog batiferrytu, (6) $\text{Fe}_3\text{TiFe}^{3+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_8$, tj. $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$ -analog shulamitytu. Dodatkowe potencjalnie nowe fazy mineralne to siarczki Fe_{10}S_9 oraz siarczano-krzemian $\text{Ca}_2(\text{S},\text{Si})_2\text{O}_7$.

Dokonania w ramach badań nad szlakami z Lapanouse mogą podsumować następującymi stwierdzeniami:

- Pod kątem składu mineralnego badane szlaki są w dalekiej mierze analogiczne do pirometamorfitów słynnej formacji Hatrurim. Podobne skały z hałdy w Przygórzu (DZW) opisują także w publikacji Kruszewski, Ciesielczuk & Misz-Kennan (2014).
- Możliwość występowania nietypowych członów skrajnych oraz substancji wykazujących anomalie krystalochemiczne argumentuję wynikami syntez z moich badań scharakteryzowanych w pracy [1], a także licznymi publikacjami zespołu I. Gałuskiny i J. Gałuskina, którzy opisują tego typu fazy jako nowe minerały (np. Gałuskina et al., 2014).
- Stwierdzenie i analiza krystalograficzna pseudowollastonitu są istotne ze względu na fakt znacznego udziału substancji CaSiO_3 (w tym substancji o strukturach powiązanych z wollastonitem, oraz substancji o tożsamej stechiometrii) w skałach ziemskich.
- Klinopirokseny różnych szlak mają zbliżoną charakterystykę krystalochemiczną. Odnotowywałem zwykle dominację członu diopsydowego lub rzadziej esseneitowego, z domieszką członów hedenbergitowego, kushiroitowego, oraz hipotetycznego członu $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$. Hipotetyczny Fe^{3+} -analog esseneitu (CaFeFeSiO_6) może wyjątkowo być członem o wysokim udziale; w pojedynczym przypadku kushiroit – klinopiroksen typowy dla meteorytów – może także stanowić człon dominujący w szlakach Lapanouse.
- Niektóre ze skaleni potasowych wykazują znaczną domieszkę baru (podstawienie cząsteczki celsianu do 20%). Odnajduję analogię badanych skaleni do celsianu opisywanego przeze mnie z hałd węglowych (Kruszewski, praca doktorska; Kruszewski, Ciesielczuk, Misz-Kennan & Fabiańska, 2014). Skalenie z Lapanouse mogą być także śladowo wzbogacone w hipotetyczny człon KFeSi_2O_6 .
- Niektóre minerały stanowiły dla mnie nowe wyzwanie analityczne, ze względu na charakter pośredni między grupą kankrynit (dodekaglinokrzemiany) a latiumitem/tuscanitem (dekaglinokrzemiany). W wyniku moich badań, przy założeniu udziału siarki polisiarczkowej (podobnie jak w sulfhydrylbystrycie, oraz w występującym w Lapanouse bazienowicie), dokonałem odkrycia potencjalnych szeregów kryształów mieszanych tuscanit-depmeieryt (próbka LdS2) oraz latiumit-depmeieryt (próbka LdS7).
- Granaty z Lapanouse są także anomalne krystalochemicznie (co pozostaje w opozycji z sugestiami poprzednich badaczy): są to andradyty ze znacznym (do 20%) udziałem rzadkiego członu hutcheonitowego (hutcheonit to kolejny minerał znany wcześniej wyłącznie z

meteorytów). W składzie badanych granatów istotną rolę odgrywa także człon schorlomitowy (12-14%) oraz rzadko i śladowo hipotetyczny człon $\text{Ca}_3(\text{Fe}^{2+}\text{Ti})(\text{SiO}_4)_3$, będący wapniowo-tytanowym analogiem majorytu i Fe^{3+}Si analogiem schorlomit. Na potrzebę bliższego przyjrzenia się krystalochemii grupy granatów zwraca uwagę także stwierdzona przez mnie domieszka fosforu (próbka LdS15).

- Poza niewielką domieszką żelaza oraz okazjonalnie baru i magnezu leucyt z badanych szlak nie wykazuje zwykle dużych anomalii. Wyjątkiem jest podstawienie (23%) ekwiwalentem kolejnego unikalnego członu znanego jedynie z meteorytów – bogatego w wapń tissintytu, $(\text{Ca},\text{Na},[])\text{AlSi}_2\text{O}_6$.
- Leucyt asocjuje z potencjalnie nowymi fazami o stechiometrii zbliżonej do petalitu – z „K-petalitem” lub „Ba-petalitem”. Druga z faz wykazuje ciekawe podstawienie ekwiwalentu gillespitu – krzemianu $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ znanego ze skał sanbornitowych Kalifornii.
- Pewną analogią do podstawienia tissintytowego jest obserwacja dotycząca nefelinu: może on koncentrować ~6% członu $(\text{Ca},\text{Na})[\text{Al}(\text{Al},\text{Si})\text{O}_4]$, określanego jako yoshiokait. Jest to minerał znany wyłącznie ze skał księżycowych. Jednakże, przynależność badanych minerałów do grupy nefelinu okazuje się być wątpliwa ze względu na najnowsze wytyczne komisji IMA (Newsletter nr. 42).
- Minerale z nadgrupy apatyty są niekiedy reprezentowane przez unikalne człony skrajne. Badana grupa ellestadytu, a także grupa apatyty, wykazują podstawienie członu pliniusytu, $\text{Ca}_5(\text{VO}_4)_3\text{F}$ – w niektórych przypadkach dominującego (31%). W badanych próbkach także pozycja A może być zanieczyszczona w wyniku podstawienia Sr (nawet 0.72 *apfu*) i Pb. Osobną kwestią dotyczącą omawianej nadgrupy jest powtarzające się niekiedy wyraźnie podstawienie niewielkich ilości Ti i Al, oraz znaczny (nawet 13%) udział hipotetycznego chromianowego analogu fluorellestadytu. Aniony TiO_4^{4-} i AlO_4^{5-} nie są typowymi składnikami przedstawicieli nadgrupy apatyty, co skłania mnie do kontynuowania badań nad omawianą grupą.
- Stront, a także fosfor, są ciekawymi i niespodziewanymi domieszkami w cuspidynie. Strontonośny jest także oldhamit wykazujący dodatkowo w swoim składzie śladowe podstawienie keilitowe.
- Dogłębna analiza silnie uwodnionych i bogatych w anion węglanowy faz pozwoliła mi na stwierdzenie, że grupa ettringitu znana ze skał Lapanouse jest reprezentowana przez niezwykle rzadki kottenheimit.
- Anhydryt z Lapanouse może wykazywać obecność domieszki molibdenu w strukturze anhydrytu z Lapanouse – być może poprzez podstawienie ekwiwalentu powellititu.
- Spinele szlak Lapanouse – podobnie jak w przypadku materiały ze szlak metawęglanowych z hałd węglowych – to przede wszystkim magnesioferryty. Minimalny udział tego członu to 17%; inne istotne człony skrajne to spinel (do 42%) i magnesiochromit (22-35%). Obecność tego ostatniego może być odpowiedzialna za zaobserwowaną dla badanych skał anomalię chromową. Podrzędne podstawienie członu jacobsytowego (znane także w spinelach z hałd węglowych) świadczy o roli spineli w koncentrowaniu manganu w środowisku pożarów paliw kopalnych.
- Charakter krystalochemiczny tytanitu wpisuje się w obserwowany dla szlak Lapanouse trend anomalii: poza nieznacznym podstawieniem bogatego w wanad członu vanadomalayaitu istotną cechą badanych tytanitów jest wyraźne domieszkowanie glinem i fluorem, sugerujące mieszalność w kierunku ekwiwalentu hipotetycznego fluorowego analogu vuagnatyty, $\text{CaAl}(\text{SiO}_4)\text{F}$.
- Hematyt szlak Lapanouse również wykazuje odstępstwa od składu idealnego (czy też nominalnego), przejawiające się w notorycznym wzbogaceniu w Al, Cr i V. Moje badania potwierdzają także sugestię Lufkina et al. (1976) odnośnie istnienia szeregu kryształów mieszanych hematyt-pseudobrookit. Istotnym osiągnięciem z punktu widzenia geotermometrii (hematyt-korund, Feenstra et al., 2005) jest także identyfikacja fazy o chemizmie bliskim AlFeO_3 .
- Obserwacje dotyczące szeregu hematyt-pseudobrookit mają także pokrycie w badaniach pseudobrookitu z jednej z próbek, w którym z kolei 26% składu stanowi człon hematytowy. W

innym badanym pseudobrookicie stwierdziłem z kolei domieszkę członu armalcolitowego (typowego dla skał księżycowych).

- Interesującą cechą jednego z badanych perowskitów jest tworzenie szeregu z ekwiwalentem wollastonitu, nawet w stosunku bliskim 41:41. Inne perowskity wykazują znaczny udział członu shulamitytowego (17%). Shulamityt, $\text{Ca}_3\text{TiFeAlO}_8$, to znany z formacji Hatrurim (Izrael) minerał będący substancją pośrednią między perowskitem a brownmillerytem.
- Krystalizacja szlak Lapanouse, lub jej epizody, następowały w temperaturach z zakresu 1100-1500 °C. Świadczy o tym: (1) parageneza pseudowollastonit-wollastonit (1150-1290 °C); (2) asocjacja larnit-gehlenit (1400-1500 °C); (3) parageneza pirotyn-nefelin (~1240 °C); (4) obecność pseudobrookitu (minimum 1150 °C); oraz (5) parageneza srebrodolskit-„grandiferryt” (~1200 °C). Zgodnie z przewidywaniami (Sokol et al., 2005), są to temperatury nieco wyższe niż w przypadku pirometamorfizmu kompleksów węglonośnych.
- Poza zbliżonym składem mineralnym szlaki z Lapanouse wykazują liczne inne podobieństwa do pirometamorfitów ze środowiska pożarów węgla. Najważniejsze z tych analogii to (1) udział szczególnych, hipotetycznych członów skrajnych w składzie wielu minerałów; (2) udział członów „meteorytowych” (w przypadku Lapanouse są to kushiroit, yoshiokait i tissintyt); choć minerały z dominującymi członami tego typu opisano ze skał UHP, przywołać można pracę na temat nominalnie wysokociśnieniowych kokczetawitu i kumdykolitu, polimorfów skalenia potasowego i albitu, stwierdzonych w granulitach Starego Gierałtowa jako efekt procesów niewymagających warunków ekstremalnych (Ferrero et al., 2015); (3) obsadzenie niektórych pozycji strukturalnych przez nietypowe dla nich kationy, takie jak Fe^{3+} , Mg, Ca, wskazujące na wysoką dynamikę środowiska i nierównowagowy charakter krystalizacji.

Procesy ekshalacyjne

Naturalnym następstwem badań nad transformacją odpadów po eksploatacji paliw kopalnych było przesłedzenie przeze mnie transportu produktów spalania poza strefy wypalenia. Proces ten odbywa się poprzez tzw. transfer gazowy (Sokol et al., 2005), który stanowi główny czynnik przemieszczania ciepła i materii w otoczeniu stref pożarowych. Gazy pożarowe (GP) zawierają w swoim składzie zarówno produkty spalania samych paliw (związki C, H, O, N, S oraz związki metaloorganiczne) jak i wtórującej mu dekompozycji skał asocjujących (związki F, Si; H_2O i inne). Procesy ekshalacyjne zachodzą poprzez (1) interakcję gorących, chemicznie agresywnych GP z materiałem odpadowym, (2) bezpośrednie wytrącanie minerałów z fazy gazowej (kondensacja) oraz (3) wytrącanie minerałów z kwaśnych roztworów poprzedzone skropleniem fazy gazowej (Stracher, 2007; Sokol et al., 2005; Fabiańska et al., 2013; Kruszewski, Fabiańska Ciesielczuk, Segit, Orłowski, Motyliński, Moszumańska & Kusy, 2018). Proces (1) następuje we wnętrzu i przypowierzchniowej części hałd, często w osiowych partiach zwałów stożkowych, w sytuacji utrudnionego ujścia gazów z wnętrza obiektu (hałdy). Taka sytuacja sprzyja wzrostowi ciśnienia gazów, co dodatkowo zwiększa ich zdolności ekstrakcyjne. Ekstrakcja głównie Al, Fe, K, Mg, Ca – ważnych składników skał odpadowych – przez GP bogate w NH_3 i związki siarki prowadzi do wydzielenia tzw. skorup siarczanowych (fumarole wewnętrzne; Kruszewski, 2013); w obecności GP bogatych w pary HCl następuje cementacja odpadów poprzez utworzenie skorup chlorkowych (Sokol et al., 2005). Procesy (2) i (3), choć zachodzą na powierzchni hałd (fumarole powierzchniowe; Kruszewski, 2013), nie są ujęte w trzeciej głównej grupie procesów (hipergenicznych), gdyż wykazują wyraźny związek z gorącą fazą gazową. Wytrącanie się minerałów na etapie ekshalacyjnym następuje zwykle w przedziale 50-500 °C. Procesy ekshalacyjne zachodzą w obrębie tzw. kanałów gazowych.

Skład chemiczny gazowych produktów spalania węgla w warunkach przemysłowych jest ogólnie znany (np. Sokol et al., 2005). Choć skład GP w środowisku jest przedmiotem raczej licznych opracowań – głównie amerykańskich (np. O’Keefe et al., 2010; Engle et al., 2012; Hower et al., 2013; Garrison et al., 2017) – a także europejskich (np. Masalehdani et al., 2008; Ribeiro et al., 2010), prace te są oparte niemal wyłącznie o metodę chromatografii gazowej. Tym

samym brakuje w nich informacji o środowiskowo istotnych gazach takich jak NH_3 , NO_x , HCl , HF , o H_2O i związkach metali i półmetali nie wspominając. Te ostatnie są istotne nie tylko ze względu na toksyczność dla atmosfery otaczającej hałdy, ale przypuszczalnie także z punktu widzenia przydatności przemysłowej (odzysk).

Ze względu na brak informacji dotyczących emisji GP z hałd w Polsce istniała potrzeba wypełnienia tej luki. Jest to jeden z głównych celów badań opisanych w pracy [3]. Możliwie najdokładniejsze zbadanie składu chemicznego GP, stężeń poszczególnych jego składników, oraz zmienności tego składu jest niezwykle istotne ze względu na wpływ emanacji z hałd na otaczające środowisko. Inne cele badań nad procesami ekshalacyjnymi w środowisku pożarów paliw kopalnych polegały na: (1) zbadaniu składu chemicznego i mineralnego powiązanych przestrzennie z emanacjami gazowymi wykwitów mineralnych, (2) wskazaniu analogii w chemizmie gazów i minerałów ekshalacyjnych, oraz (2) wskazaniu możliwych ścieżek transformacji substancji organicznej węgla w procesach ekshalacyjnych. Tak postawione cele wymagały zastosowania odpowiedniej metodyki i aparatury. Nawiązałem więc współpracę z Glennem B. Stracherem (Georgia, USA) i dalej z Donaldem Blake (University of California). Dzięki zastosowaniu procedury wg. Colman et al. (2001) możliwe było oznaczenie w GP zarówno węglowodorów jak i różnych ich pochodnych. Poza zorganizowaniem analityki oraz poborem prób kluczowym wykonanym przeze mnie zadaniem była identyfikacja składu fazowego minerałów ekshalacyjnych z badanych kanałów gazowych.

Dobór stanowisk badawczych był nieprzypadkowy. Większość z nich to klasyczne składowiska odpadów kopalnianych, jednakże hałda w Katowicach-Wełnowcu jest założona na poprzednim składowisku odpadów miejskich. Dzięki rozpoznaniu terenu wskazałem także za istotne objęcie badaniami obiektu w Rybniku-Rymerze, gdyż jest on uważany za zrekultywowany. Pozostałe hałdy, które objęliśmy badaniami, to obiekty w Chwałowicach i Radlinie. Ostatnia hałda pozostaje w ciągłej rekonstrukcji przestrzennej, co powoduje zmiany w dostawie tlenu atmosferycznego jako paliwa dla samozapłonów. Dla celów porównawczych – między innymi ze względu na odmienną petrografię złóż – uznałem za istotne objęcie badaniami także obiekty z DZW. Są to hałdy w Nowej Rudzie i Nowej Rudzie – Słupcu. Rozszerzenie badań o DZW pozwoliło na przeanalizowanie kanałów gazowych o zróżnicowanym chemizmie ale i temperaturach, które wahały się w przedziale 36-530 °C. Badania metodą GC pozwoliły na zaprezentowanie stężeń 50 związków gazowych, z czego 4 to związki nieorganiczne (CO , CO_2 , OCS i CS_2).

Badane ekshalacyjne zespoły mineralne odznaczają się znaczną zmiennością składu. Moje badania pozwoliły stwierdzić kilkadziesiąt faz mineralnych lub ich grup.

Efekty badań i to następujące stwierdzenia:

- Badane GP wykazują silną zmienność chemiczną zarówno pod względem jakościowym jak i ilościowym.
- Badane związki nieorganiczne (CO_x , COS , CS_2) stanowią objętościowo znacznie większy procent składu GP niż badane związki organiczne.
- Zmienność ta zachodzi zarówno w obrębie jednego obiektu, jak i przy zestawieniu osobnych hałd.
- Wyniki uzyskane dla DZW są w pewnym stopniu zbliżone, zaś te z GZW – znacząco rozbieżne.
- Dla niektórych kanałów gazowych obserwuje się powiązanie składu chemicznego w systemie gaz-minerał (np. duże stężenia OCS , $\text{H}_2\text{S} \pm \text{CS}_2$ oraz obecność siarki rodzimej w Radlinie i Chwałowicach; duże stężenia alkanów przy braku gazów nieorganicznych i ubogi skład mineralny w Rybniku-Rymerze; obecność CS_2 i NH_3 oraz siarki i siarki rodzimych w Katowicach-Wełnowcu).
- SO_2 stwierdza się zarówno w kanałach z mineralizacją o charakterze redukcyjnym (siarka rodzima), jak i utleniającym (siarczany, kanał Radlin 2).
- W niektórych kanałach zmineralizowanych siarką rodzimą nie obserwuje się nieorganicznych gazów siarkowych w GP.

- Etapy mineralizacji w kanałach gazowych są trudne do rozdzielania.
- Skład chemiczny GP oraz skład mineralny zespołów ekshalacyjnych może wskazywać na stopień zaawansowania procesów pożarowych, a także odzwierciedla stopień uwęglenia substancji organicznej (poprzez proporcje gazów takich jak eten, propen, i inne).
- Etan (z pominięciem metanu) jest głównym składnikiem frakcji C₂-C₁₀ pirolizatów, zaś węglowodory C₃-C₁₀ stanowią od <1 do kilku % tej frakcji. Występuje także zależność spadku zawartości poszczególnych *n*-alkanów w miarę wzrostu liczby atomów węgla w danym związku. Areny stanowią zwykle maksymalnie kilka % składu prób, ale w kanale gazowym z Wełnowca liczba ta rośnie do 69. Takie zróżnicowanie odzwierciedla skład wyjściowy odpadów. Benzen i jego pochodne stanowią główną masę frakcji arenów, zaś pozostałą jej część stanowią głównie toluen (nawet >10%) i etylobenzen (do kilku %).
- Istotnym ograniczeniem metody GC jest brak możliwości analizy niemal wszystkich związków nieorganicznych (poza CO i CO₂). Problematyczna jest w niej dodatkowo analiza ciężkich związków siarko- i tlenoorganicznych.
- Stosowana dodatkowo metoda rurek wskaźnikowych (RW) ma charakter półilościowy, a jej błąd sięga nawet 30%. Z drugiej strony umożliwia ona zgrubny pomiar stężeń substancji nieobjętych analizą GC, takich jak Hg, O₂, Cl₂, F₂, czy I₂.
- Pożary hałd w Polsce mają niepomijalny wpływ na otoczenie, choćby ze względu na emisję związków toksycznych.

Rozliczne konkluzje i wątpliwości płynące z badań opisanych w pracy [3] stały się podstawą do rozszerzenia badań nad składem GP, a także ich relacjami wzajemnymi i w systemie faza gazowa – pochodne kondensaty. Celowa była potrzeba (1) zbadania większej liczby związków nieorganicznych (w tym związków fluoru i arsenu, z racji uprzedniego stwierdzenia minerałów fluorokrzemianowych oraz fazy As-S); (2) wykonania oznaczeń na większej liczbie składowisk, w różnych sytuacjach geomorfologicznych i stopniu zaawansowania procesów samozagrzewania; (3) wykonania oznaczeń w profilu, tj. pełniejszego zaadresowania problemu zmian przestrzennych składu chemicznego GP; (4) kontroli zawartości tiofenu jako zasugerowanego źródła H₂S i zbadanie ich relacji; (5) zbadania obecności związków I i Br i ich powiązania z obecnością solanek w Rybnickim Okręgu Węglowym (ROW); (6) precyzyjnego oznaczenia NH₃, SO₂, HCl i innych prostych związków gazowych celem weryfikacji ich roli w mineralizacji kanałów gazowych. Wymienione punkty to istotne cele kolejnego etapu badań, których efekty zebrałem w pracy [4].

Kilkuletnie poszukiwania aparatury, która spełniłaby wskazane zapotrzebowania, pociągnęły za sobą potrzebę sporządzenia wniosku o projekt badawczy. Po jego otrzymaniu (NCN) zakupiłem przenośny system GASMET DX4000 ze spektrometrem FTIR, przeznaczony do analizy gorących, wilgotnych i potencjalnie agresywnych chemicznie mieszanin gazowych. Wybór tej metody umożliwił mi także na selektywne oznaczanie związków rozpuszczalnych w H₂O (np. NH₃, HF) obok węglowodorów i ich pochodnych oraz ominięcie problemu skrośności (koincydencji) gazów znane z metody RW czy prostych detektorów gazów. O wysokiej jakości urządzenia świadczy także możliwość równoległej analizy N₂O, NO i NO₂ (podczas gdy w literaturze spotyka się niemal wyłącznie dane o stężeniach sumy NO_x).

System GASMET umożliwia precyzyjną, ilościową analizę kilkudziesięciu związków wskazanych przez użytkownika. W doborze związków posłużyłem się wynikami z badań [3] oraz danymi z publikacji Sokol et al. (2005). Aby jednak dokładniej zgłębić wspomniany problem migracji pierwiastków w procesach pożarów węgla, wybrałem dodatkowo: AsH₃, SiF₄ i GeCl₄. Wybór tego ostatniego wiąże z (1) niezwykle wysokim powinowactwem germanu do węgla, (2) wysoką lotnością związków Ge oraz (3) niemal zupełnym brakiem Ge w minerałach polskich hałd badanych przeze mnie w latach 2005-2018. Poza pełną analizą ilościową wykorzystałem także dodatkową możliwość systemu GASMET, jaką jest analiza widm rezydualnych będących pozostałością po analizie ilościowej. Zawarte w nich pasma przyporządkowałem, w oparciu o bazę NIST, do propozycji dodatkowych, śladowych gazów. Zastosowanie metody FTIR

pozwoili na precyzyjny pomiar 38 związków, z czego 14 to gazy nieorganiczne. Poza wymienionymi wyżej analizowano: CO, CO₂, CCl₄ (związki nieorganiczne); CH₄, etan, eten, propan, heksan, dichlorometan, 1,1- i 1,2-dichloroetan, 1,1,1-trichloroetan, 1,2-dichloropropan, 1,2-dichloroeten, chlorek winylu (chloroeten), chlorobenzen, kumen, tj. izopropyllobenzen (węglowodory alifatyczne i aromatyczne oraz ich pochodne); związki heterocykliczne (tiofen, pirydyna, furan; tetrahydrofuran, tj. THF); siarczki organiczne (siarczek i disiarczek dimetylu, tj. odpowiednio DMS i DMDS); związki fenolowe (fenol; *o*-krezol, tj. 2-metylofenol); aldehydy (aldehyd mrówkowy); kwasy organiczne (kwas octowy). Brak w literaturze informacji na temat stężeń wielu z tych związków w GP. Według mojej wiedzy niektórych z nich nie badano w żadnym środowisku geologicznym. Tak znaczące rozszerzenie metodologii identyfikacji, jak i uzyskane wyniki, uważam za najważniejsze ze swoich indywidualnych osiągnięć badawczych.

W badaniach zebranych w pracy [4] zastosowałem także – dla celów porównawczych oraz uzupełniających – metody GC i RW. Ostatnią z tych metod rozbudowałem o dodatkowe substancje, które nie mogą być analizowane pozostałymi stosowanymi technikami (H₂S, Hg, Cl₂, F₂, I₂). Kontrolnie rozszerzyłem ją także o związki zawierające grupy funkcyjne nieobjęte lub częściowo objęte analitycznie przez GC i FTIR: HCN, CNCl, aldehyd octowy, eter dietylowy, mrówczan etylu, octan etyloglikolu, tlenek etylenu, tetrahydrotiofen i trietyloaminę.

Praca [4] zawiera 7 tabel prezentujących wyniki analiz FTIR z 33 kanałów oraz GC z 16 z nich (w ramach grantu opróbowalem 11 obiektów; praca [4] przedstawia wyniki z 4 z nich), przeważnie z powtórzeniami dla materiału (gazu) z głębokości rzędu -30 cm p.p.t. Najwyższe zmierzone metodą GC stężenie DMS wynosi zaledwie 49 ppb, wskazując na dyskusyjną przydatność metody do badania takich stosunkowo ciężkich związków.

Do głównych osiągnięć badań przedstawionych w publikacji [4] zaliczam stwierdzenia, że:

- Zastosowana metoda FTIR ma przewagę nad innymi metodami analizy gazów, ze względu na (1) jej charakteru *in situ*, w przeciwieństwie do metody GC, oraz (2) wysoką powtarzalność oznaczeń, co udowodniłem poprzez wykonanie – w krótkich odstępach czasowych – analiz w sąsiadujących kanałach gazowych.
- Metoda RW jest przydatna jedynie w oznaczaniu siarkowodoru i jodu cząsteczkowego.
- Tiofen – nie ditlenek siarki, siarkowódór, czy DMS (jak wskazują dane innych badaczy) – jest najważniejszym gazowym związkiem siarki w badanych emanacjach. DMS oraz DMDS to kolejne istotne gazy siarkowe, których anomalne stężenia obserwuję jednak incydentalnie.
- Chlorek germanu(IV) to bardzo częsty i nierzadko silnie stężony (nawet >1000 ppm) ich komponent. Odkrycie to stwarza podstawę do rozważań natury potencjalnego wykorzystania przemysłowego.
- Chlorowódór to gaz rzadko spotykany w dużym stężeniu. Czterochlorek węgla, choć obserwowany zawsze, ma charakter śladowy. Dominującym gazem chloronośnym w GP jest przeważnie 1,1-dichloroetan oraz dichlorometan, przy istotnej roli 1,2-dichloroetanu i chlorku winylu oraz, w mniejszym stopniu, chlorobenzenu, 1,2-dichloropropanu, 1,1,1-trichloroetanu i 1,2-dichloroetenu. Badane GP są pozbawione chloru cząsteczkowego.
- Amoniak ale i pirydyna nie są jakościowo i ilościowo najistotniejszymi gazowymi formami azotu w GP, ustępując miejsca NO₂. NO to niekiedy stężony gaz domieszkujący, zaś N₂O ma rolę najbardziej podrzędną.
- Fluorek krzemu(IV) (tetrafluorosilan) to gaz zarówno częstszy jak i bardziej stężony niż HF. Fluor cząsteczkowy nie występuje w badanych GP.
- Woda i ditlenek węgla to objętościowo najważniejsze składniki GP. Udziały CH₄ i CO, choć zwykle istotne, bywają w niektórych przypadkach zaniedbywalne.
- Niektóre metale (II i III grupa oraz niektóre przejściowe) i półmetale mogą występować w GP w formie neutralnych wodorotlenków, co pozostaje w zgodzie z teoretycznymi przewidywaniami Pokrowskiego et al. (2013).
- Inne możliwe gazowe formy metali to nitrozyłki, karbonyłki i wodorki.
- Jod może występować w GP na różnych stopniach utlenienia: -1 (jodek nitrozyłu, jodocyjanoacetylen), 0 (I₂), i +3 (jodozometan) – wszystkie stwierdzone tylko na hałdach ROW.

- Skład chemiczny GP jest przestrzennie skrajnie zmienny, a jego jakościowy charakter jest znacznie bardziej skomplikowany niż wynika to z poprzednich badań. Spośród gazów śladowych najbardziej prawdopodobne to związki nitrylowe (izocyjanian cyjanogenu, kwas izocyjanowy i cyjanowy, HCN, *N*-tlenek cyjanogenu, dicyjanoacetylen, acetonitryl, izocyjanometan, *m*-hydroksybenzonitryl) i podobne (azacyklopropenylen), związki nitrozytowe (fluorek nitrozyłu, chlorek izonitrozyłu), związki iminowe (*c*-cyjanometanoimina) i aminowe (metylo(nitrozometylo)amina), proste (tiiren) i złożone podstawione heterocykle (2,4,6-trinitreno-1,3,5-triazyna), różne węglowodory (dibenz[*a,h*]antracen, fenantren, trifenylen, pentacen, 5-metylo-1,3-didehydrobenzen, heksachlorobenzen), pochodne silanu (trichlorosilan, difluorosilan, tribromosilan), fosgen, aldehyd octowy, związki diazometylowe i inne. Wiele z tych związków może mieć charakter efemeryczny.
- Chlorobenzen został wykryty tylko w kanałach o temperaturze ≥ 80 °C, która koincyduje z temperaturą wrzenia benzenu. Sugeruje to zachodzenie procesu chlorowania benzenu. Chlorowanie etenu i innych węglowodorów nienasyconych, wskazujące na zaawansowaną pirolizę węgla, jest trudne do potwierdzenia ze względu na możliwe uprzednie zmiany w lokalnym składzie GP (wpływ czasu).
- Brak jest powtarzalnych i ewidentnych zależności geochemicznych między składem gazów i minerałów ekshalacyjnych. Wyjątki to wyraźne wzbogacenie w AsH₃ fumaroli z obszaru bogatego w piryt (bogate źródło As) oraz wysycenie GP przez SO₂ w kanale zmineralizowanym siarką rodzimą w porównaniu do sąsiadującego kanału niezmineralizowanego – obserwowane w Pszowie.
- Brak jest ewidentnych trendów porównując stężenia podstawowych składników GP analizowanych metodami GC i FTIR.
- Przewidywane wcześniej (badania opisane w pracy [3]) zmiany stężeń poszczególnych gazów w profilu występują, ale wskazanie powtarzalnych trendów na obecnym etapie jest niemożliwe.
- Skład chemiczny GP niektórych fumaroli nie zmienia się w okresie kilkumiesięcznym, co pokazałem na przykładzie analizy H₂S w dwóch systemach fumaroli w Pszowie.
- Charakterystyka fazowa około 120 prób mineralizacji ekshalacyjnej pokazuje, że najczęściej spotykane gatunki to gips, siarka rodzima, salmiak rodzimy, mascagnit, tschermigit, anhydryt, alunit, siarczany Mg (heksahydryt i inne), boussingaultyt-mohryt, alunogen, cristobalit.
- W ramach badań odkryłem minerały nienotowane wcześniej z terenu Polski; są to siarczany (caminit, dolerofanit, hydrobasalunit, letovicyt, wattervillit, vanthoffit, faza Al₃(SO₄)₂(OH)₅•9H₂O), węglany (trona), chlorki (chlormanganokalit, chloroalunit, faza (NH₄)MnCl₃) i fluorogliniany (prosopit). Te i inne minerały pochodzą przede wszystkim z badanej przeze mnie wcześniej (Kruszewski, 2012) hałdy w Radlinie.
- Najczęstsze produkty eksperymentalnej rekrytalizacji ekshalacyjnych mieszanin mineralnych to siarczany glinu – głównie alunogen, ale także jego szesnastowodny odpowiednik, a także faza HAl(SO₄)₂.
- Eksperymentalna kondensacja GP doprowadziła do wydzielenia gipsu, siarki rodzimej, mullitu, a także krzemianów bogatych we fluor (trygonalny polimorf fluoroflogopitu; cuspidyn). Wystąpienie tych ostatnich wskazujące na efemeryczne wzbogacenie GP w związki fluoru.
- Geochemiczne badania niegazowych produktów procesów ekshalacyjnych wskazują na to, że (1) srebro wyraźnie koncentruje się w kilku próbkach gipsu, a szczególnie w produkcie rekrytalizacji śródgipsowych wód porowych; (2) złoto to jedyny metal wyraźnie skoncentrowany w skroplinach GP.
- Kondensaty organiczne (pirolizaty) są bogate w *n*-alkany, w porównaniu do innych węglowodorów.
- Specyficzne dla poszczególnych kanałów gazowych związki organiczne stwierdzone w pirolizatych to szczególnie acenaftylen, indeno[1,2,3-*c,d*]piren, benzo[*ghi*]perylene, difenylometan, metylofenantreny i 2-metyloantracen, *n*-heksatriakontan i *n*-heptatriakontan oraz heksatiofan. Obecność niektórych z nich może mieć zastosowanie w określaniu stadium procesu samozgrzewania w danym obszarze.

Przedstawione w pracy [4] wyniki analiz kondensatów organicznych mają charakter wstępny i będą stanowiły podstawę do dalszych badań. Wyniki analiz mineralizacji ekshalacyjnych także będą bazą dla osobnej pracy (w przygotowaniu). Niektóre wyniki badań opisane w publikacji [4] zostały także przedstawione na kilku konferencjach (np. Kruszewski, Fabiańska, Ciesielczuk & Segit, 2017; Kruszewski & Matlakowska, 2018). Prace te ukazują koincydencję uzyskanych w pracy [3] wyników jakościowych z danymi na temat składu atmosfery Tytana i niektórych komet, przestrzeni międzygwiazdnej, a także zwracają uwagę na rolę niektórych stwierdzonych związków (nityle) jako prebiotyków (prekursory aminokwasów).

Ostatnia tematyka zachęciła mnie do rozpoczęcia współpracy z biologką Renatą Matlakowską. W ramach w/w grantu NCN uzyskałem także szlify z minerałów ekshalacyjnych oraz przeprowadzono analizy czystości ich składu z użyciem standaryzowanych analiz EDS, zgodnie z techniką wypracowaną przez autora i opisaną poniżej. Mając świadomość niedoskonałości zakresu analitycznego (np. w odniesieniu do gazowych heterocykli azotowych) planuję ten zakres rozszerzyć. W ramach tego procesu odbyłem szczegółowe szkolenie z obróbki danych FTIR (załącznik) oraz zacząłem eksploatować trzeci tryb pracy polegający na opisie widm w oparciu o zewnętrzne bazy związków. W toku są także prace nad zastosowaniem bardziej zaawansowanego aparatu statystycznego (współpraca z Tomaszem Segitem) dla wskazania zależności w systemie gaz-kondensat. W 2018 r. praca została zauważona przez Fondazione Eni Enrico Mattei (FEEM) i za sugestią przedstawicielki (Claudia Comaschi) zgłoszona do konkursu ENI Awards 2019.

Hipergeniczne procesy wietrzeniowe

Powierzchniowe wietrzenie zamyka grupę procesów, jakie zachodzą w obszarach występowania paliw kopalnych. Są to procesy niskotemperaturowe. Moje obserwacje terenowe (Kruszewski, uprzednio praca doktorska; nowe badania, ich wyniki i interpretacja zebrane w pracy [5]) pokazują, że górna granica zachodzenia tych procesów sięga maksymalnie 50 °C. Produkty wietrzenia materiałów płonących hałd to niemal wyłącznie uwodnione siarczany. Niektóre z ich skupień mogą zajmować powierzchnie dochodzące do 1 m² przy grubości sięgającej 40 cm. Z drugiej strony temperatura ta zazębia się z dolną granicą procesów ekshalacyjnych. Istotnie, obserwowałem kanały gazowe o temperaturze powierzchni rzędu 60-70 °C mineralizowane przez alunogen i tschermigit. W tym jednak przypadku rola fazy gazowej jest ewidentna, w przeciwieństwie do materiałów scharakteryzowanych przeze mnie w pracach [5] i [6].

Badania opisane w pracy [5] miały na celu weryfikację i wzbogacenie uprzednio uzyskanych wyników. W ich toku posłużyłem się nowatorskim podejściem jakim jest zastosowanie standaryzowanych analiz ESD w mikroobszarze (SEM-EDS). W badaniach wykorzystałem także dwie dodatkowe metody: analizy geochemiczne (ICPMS) oraz modelowanie strukturalne metodą Rietvelda. Tematyka, którą obejmują badania procesów hipergenicznych na palących się hałdach, pojawia się niezwykle rzadko w literaturze światowej, a tym bardziej w Polsce. Wiąże się to przede wszystkim z wysoką niestabilnością uwodnionych siarczanów, które nierzadko zawierają w swoim składzie dodatkowy trudno mierzalny (lub niemierzalny) składnik – amon. Wysoka rozpuszczalność takich materiałów w wodzie, a nawet wielu alkoholach, powoduje, że ich preparatyka nastęrcza trudności. W efekcie materiały te są często analitycznie pomijane. W moich badaniach zastosowałem preparatykę suchą.

Dokoupilová et al. (2007) wymieniają kilka siarczanów wietrzeniowych z jednej z hałd czeskich, podając ich parametry strukturalne, jednak jedynie dla konyaitu przedstawiają oni wzór empiryczny. Masalehdani et al. (2009) przedstawia obrazy szlifów cienkich z różnych siarczanowych minerałów hipergenicznych (SMH), nie prezentując jednak żadnych wyników analitycznych. Znamiennym jest także przykład w publikacji Engle et al. (2012), w której tytule występuje słowo „minerals”; w pracy tej poświęcono mineralogii jeden niewielki akapit zaznaczając, że niektóre z minerałów były niedostępne do badań ze względu na bliskość pożaru.

Zasadniczym celem badań ujętych w pracy [5] było (1) rozwinięcie podstawowej wiedzy na temat wtórnych minerałów siarczanowych w Polsce i na świecie, (2) uzupełnienie danych na temat parametrów komórek elementarnych rzadszych ich przedstawicieli, (3) porównanie wyników modelowania strukturalnego z użyciem metod Rietvelda i Pawleya, (4) dopracowanie metodyki ich badań chemicznych oraz (5) zbadanie roli tych minerałów w immobilizacji pierwiastków śladowych (i niektórych głównych) na płonących hałdach.

Do najważniejszych osiągnięć badań ujętych w pracy [5] zaliczam stwierdzenia:

- Dzięki tabelarycznemu zestawieniu wyników poprzednich analiz mikrosondowych (WDS) z wynikami standaryzowanych analiz EDS pokazuję, że zastosowanie relatywnie nieniszczącej metodyki SEM-EDS daje lepsze rezultaty dla większości badanych w ten sposób SMH (poza grupą copiapitu). Parametry komórek elementarnych obliczane metodą Rietvelda i Pawley'a nie różnią się znacząco w wielu przypadkach. Jednakże, odnotowałem większe odchylenia w przypadku wykorzystania metody Pawley'a dla próbek blödytu.
- Siarczany Na i Mg są reprezentowane przez rzadki konyait oraz jego czterowodny odpowiednik, blödyt. W obydwu przypadkach otrzymane wartości parametrów komórek elementarnych są zbliżone do tych znanych z literatury. Konyait i blödyt wykazują dość powtarzalne, acz znikome domieszki Mn i Fe. Skład chemiczny heksahydrytu towarzyszącego konyaitowi i blödytowi jest podobny pod kątem zawartości Fe i Mn. Parametry komórki elementarnej tego heksahydrytu także nie wykazują odstępstw od normy. Parametry obliczone dla heksahydrytu z dwóch próbek – jednej bogatej w konyait i drugiej bogatej w blödyt (zebranej w innym okresie) – wykazują znaczne podobieństwa, co potwierdza wspólną genezę tych minerałów. Analiza EDS daje zawartość cząsteczek wody na poziomie 5.27-6.55 *pfu*, w porównaniu z zakresem 1.74-1.93 *pfu* obliczonym w oparciu o poprzednie analizy WDS. Parametry strukturalne uzyskane dla thénardytu są także zbliżone do danych literaturowych. Dla mieszaniny bogatej w thénardyt oznaczyłem wysokie stężenie Se (26 ppm); mieszanina ta jest też wzbogacona w rzadko obserwowany w próbkach SMH In (6.5 ppm).
- Istotnym związkem z grupy $MgSO_4 \cdot nH_2O$, stanowiącym w sensie genetycznym ogniwo spajające procesy pirometamorficzne i hipergeniczne, jest bezwodny siarczan magnezu (ICDD PDF012-0017, $n=0$). Minerale ten, znaleziony w asocjacji z anhydrytem na powierzchni parabazaltu w Czerwionce, jest prawdopodobnie efektem odwodnienia wcześniej wydzielonych uwodnionych siarczanów Mg, na przykład w wyniku pojawienia się nowego ogniska pożarowego blisko strefy hipergenicznej. Minerale ten jest był wcześniej znany tylko z hałd uralskich.
- Siarczany glinu są reprezentowane głównie przez tamarugit, pickeringit i alunogen. Podobnie jak w przypadku poprzednich minerałów, parametry komórki elementarnej tamarugitu są zbliżone do (skąpych) wartości znanych z literatury. Mieszanina tamarugitu-pickeringitu-heksahydrytu odznacza się indową anomalią geochemiczną; uzyskana zawartość – 200 ppm In – dziewięćsetkrotnie przekracza średnią zawartość tego rzadkiego metalu w skorupie ziemskiej. Mieszanina jest także relatywnie bogata w Mn (3600 ppm), Ni (210 ppm), Co (110 ppm), As (140 ppm) oraz nieznacznie wzbogacona w Cd (5.6 ppm). Obliczone dla towarzyszącego tamarugitowi pickeringitu parametry strukturalne ponownie nie odstają znacząco od stosunkowo licznych wartości literaturowych. Zwraca jednak uwagę podobieństwo parametrów *a* i *b* do większej liczby referencji w przypadku zastosowania metody Rietvelda. Obecność domieszki Ga w pickeringicie jest niepewna.
- Alunogen z Łazisk, zawierający znikomą domieszkę żelaza, nie wyróżnia się parametrami komórki elementarnej na tle danych literaturowych (np. Fang & Robinson, 1976).
- Butleryt, uwodniony zasadowy siarczan żelaza(III), jest składnikiem mieszaniny zawierającej w swoim składzie między innymi potencjalnie nowy minerał – bezwodny zasadowy siarczan żelaza(III). Bardzo niewielki rozmiar osobników nie pozwolił na poznanie krystalochemii butlerytu. Obliczone dla niego parametry komórki elementarnej ($a=6.550(5)$, $b=7.382(3)$, $c=5.872(3)$ Å, $\beta=108.63(2)^\circ$, metoda Rietvelda) są zbliżone do parametrów uzyskanych z zastosowaniem metody Pawley'a, ale dość znacząco odbiegają od danych literaturowych.

Mieszanina butlerytonośna jest geochemicznie interesująca z racji silnego wzbogacenia w Tl (44 ppm, prawdopodobnie jako Tl^{3+} podstawiającego Fe^{3+}), Sr (1800 ppm) i Cu (340 ppm); są to najwyższe stężenia zmierzone dla badanych SMH. Dodatkowo mieszanina ta koncentruje sporo As (60 ppm) i pewne ilości Ni (78 ppm) oraz Mn (1900 ppm).

- Zestawienie parametrów komórek elementarnych dla różnych minerałów z grupy copiapitu wraz z wartościami uzyskanymi dla magnesiocopiapitu z Czerwionki oraz bliżej nieokreślonego reprezentanta grupy z mieszaniny butlerytonośnej stanowi graficzne przedstawienie stosunkowo szerokiego zakresu zmienności. Wynika to nie tylko ze zmiennego składu chemicznego, ale także z wyższego stopnia swobody podyktowanego niską, trójskośną symetrią. Z drugiej strony, w jednym przypadku parametry β i γ wykazują dość znaczące odchylenie od standardowych danych.
- Stosunkowo rzadko SMH są reprezentowane przez silnie uwodnione siarczany żelaza glinu potasu z grupy voltaitu; przykładem jest stwierdzony przeze mnie bogaty w amon i magnez minerał z Łazisk; stopień komplikacji jego składu, pociągający za sobą potrzebę zastosowania nieszablonego systemu obliczeń analitycznych, ukazuje wzór krystalochemiczny: $[(NH_4)_{1.77}K_{0.21}Ba_{0.02}]_{\Sigma 2.00}(Mg_{2.63}Fe^{2+}_{2.34})_{\Sigma 4.97}(Fe^{3+}_{2.73}Al_{0.27})_{\Sigma 3.00}Al_{1.24}[(SO_4)_{11.79}(SeO_3)_{0.11}(PO_4)_{0.10}]_{\Sigma 12.00} \cdot 20.22H_2O$; odpowiadający mu wzór oparty o analizy WDS to $[K_{1.06}(NH_4)_{0.75}Na_{0.19}]_{\Sigma 2.00}(Mg_{2.67}Fe^{2+}_{1.90})_{\Sigma 4.57}(Fe^{3+}_{2.99}Al_{0.01})_{\Sigma 3.00}Al_{1.00}[(SO_4)_{11.65}(PO_4)_{0.35}]_{\Sigma 12.00} \cdot 6.57H_2O$; różnica ładunków wynosi w pierwszym i drugim przypadku odpowiednio +0.5 oraz aż -1.21 *apfu*. Na uwagę zasługuje znaczna domieszka fosforu, która w postaci jonu fosforanowego kompensuje nadmiar ładunku dodatniego
- Metavoltyn, inny alkaliczno-żelazowy siarczan chemicznie zbliżony do voltaitu, jest istotnym składnikiem innej asocjacji z Czerwionki, w której towarzyszą mu minerały amonowe – boussingaultyt, tschermigit i salmiak. Mieszanina ta jest wzbogacona w niektóre pierwiastki śladowe: As (21 ppm), Cu (130 ppm), Ni (120 ppm) i Tl (15 ppm). Obecny stan wiedzy (PXRD, EDS) nie pozwala na potwierdzenie przynależności systematycznej badanego minerału – jest to kolejny materiał oczekujący na dalsze badania.
- Reakcje mogące prowadzić do wydzielenia badanych siarczanów to (1) rozkład minerałów ilastych pod wpływem popirytowego kwasu siarkowego, a także (2) interakcja siarkonośnych GP, np. SO_2 , z wodą i pirytem;
- Standaryzowana analiza EDS jest wystarczającym narzędziem do badania krystalochemii uwodnionych minerałów siarczanowych; jej przewaga nad metodą WDS polega na stosunkowo nieniszczącym charakterze wiązki elektronowej, dając w efekcie bardziej wiarygodne wyniki;
- Zawartość składników lotnych (H_2O , NH_4^+) w siarczanach hipergenicznych wymaga stosowania niekonwencjonalnych metod przeliczania ich analiz chemicznych;
- Istotną wadą metody EDS jest brak możliwości rozdzielenia niektórych linii energetycznych;
- Metoda Rietvelda jak i metoda Pawley'a dają podobne wartości parametrów komórek elementarnych; w przypadku metody Pawley'a pewne uzyskiwane wartości wykazują większe odchylenia od normy¹;
- Siarczany hipergeniczne mogą zatrzymywać różne pierwiastki śladowe, głównie Tl, Se, As, a także Cd, Co, Cu, Ni, In;
- Wysoki stopień komplikacji i różnorodność składu mineralnego mieszanin hipergenicznych na hałdach to odpowiedź na interakcję chaotycznie rozmieszczonych odpadów z procesami uwodnienia-odwodnienia oraz oddziaływania tlenu atmosferycznego, wód gruntowych i opadowych.

Badania w obszarze procesów hipergenicznych kontynuowałem w oparciu o próbki siarczanowe z Libanu. Wyniki badań opublikowałem w pracy [6]. W tym przypadku jest to wystąpienie węgla

¹ jest to potwierdzenie obserwacji Petersona (2004) dotyczącej nieprzystawalności metody Pawley'a do skomplikowanych struktur niskosymetrycznych

(lignitów) w formacji piaskowcowej Chouf w dolinie Bhanine (rejon doliny Aouali, południowy Liban). Przeprowadzenie badań było możliwe dzięki dostarczeniu prób przez dra Macieja Krajcarza, który prowadził badania geologiczne w tym rejonie w ramach misji archeologicznej. Chciałbym zaznaczyć, że dostarczony mi materiał okazał się być niezwykle wymagający analitycznie (na co zwrócił uwagę także jeden z recenzentów publikacji [6]). Trudność ta polega na niestabilności uwodnionych minerałów siarczanowych (podobnie jak w przypadku poprzednich badań ujętych w pracy [5], a zwłaszcza w przypadku siarczanów Na-Fe) oraz obecności skomplikowanych przerostów (wzajemnych i z fazami reliktowymi, tj. rezystatowymi) w mikroskali. Ostatni problem ma pokrycie w niskiej jakości preparatów cienkich, co rzutuje na znaczną niejednorodność i zaniżenie liczby potencjalnych punktów analitycznych.

Główne cele badań materiału libańskiego to: (1) charakterystyka natury chemicznej i krystalograficznej wtórnych siarczanów z Bhanine, (2) zestawienie parametrów komórek elementarnych poszczególnych minerałów ze skąpyimi danymi literaturowymi, (3) porównanie charakteru mineralnego, krystalochemicznego i geochemicznego siarczanów związanych z węglami niekoniecznie ulegającymi samozagrzewaniu, a także (4) wzbogacenie wiedzy na temat mineralogii Libanu. Dodatkowym celem jest weryfikacja przydatności standaryzowanej metody EDS do badania minerałów siarczanowych bogatych w składniki lekkie.

W badaniach ujętych w pracy [6] przedstawiam wyniki analizy fazowej kilkudziesięciu prób mineralnych pochodzących z około sześciu nisz. Większość z nich to sąsiadujące profile piaskowcowo-węglowe. Dogłębna charakterystyka dyfraktogramów pozwoliła stwierdzić obecność minerałów potencjalnie wskaźnikowych dla procesów samozagrzewania (rostyt, jurbanit, siarka rodzima), jednak identyfikacja ta jest niepewna. To wietrzenie pirytu oraz siarki organicznej węgla jest niewątpliwie źródłem badanych minerałów. Obliczone parametry komórek elementarnych dla poszczególnych minerałów różnią się w stosunku do danych literaturowych o $\leq 2\%$.

W pracy [6] obrazowałem pokrój osobników i agregatów poszczególnych minerałów. W ujęciu tabelarycznym zebrałem uzyskane dla nich wyniki mikrochemiczne oraz wyniki modelowania strukturalnego.

Moje osiągnięcia związane z ostatnimi prezentowanymi badaniami to:

- Rozpoznanie minerałów z grup copiapitu i coquimbitu, prostych siarczanów Fe^{2+} (głównie szomolnokit), a także siarczanów glinu (tamarugit, alunogen) i wapnia (gips) jako najważniejszych minerałów wietrzeniowych stanowiska Bhanine.
- Wskazanie na sód jako istotny składnik badanych zespołów mineralnych (np. w tamarugicie, syderonatrycie i metasyderonatrycie), co może wiązać się z bliskością Morza Śródziemnego (udział bryzy morskiej)
- Wyróżnienie podrzędnych składników omawianych zespołów: skomplikowane siarczany alkaliczno-żelazowe (voltait, metavoltyn), ferrinatryt, baryt, ferroheksahydryt i syderotyl, oraz przypuszczalnie chloronośny jurbanit. W toku analiz SEM-EDS wykryłem także bliżej nieokreślone siarczany bogate w pierwiastki ziem rzadkich (REE), Zn i Ni.
- Rozpoznanie krystalochemii i krystalografii grupy copiapitu: jest ona reprezentowana zarówno przez aluminocopiapit jak i nieco rzadszy copiapit. Zawartość członu aluminocopiapitowego waha się od 84 do 56%. W jednym z copiapitów *sensu stricto* jest ona nadal wysoka (18%). Zawartość członu magnesiocopiapitowego w dwóch próbkach jest bardzo podobna i wynosi odpowiednio 44 i 45%. Jedna z próbek wykazuje także wyraźne wzbogacenie w człon calciocopiapitowy (9%). Wśród domieszek nietypowych występuje stront, tytan, potas i kobalt; zawartość tego ostatniego sięga 0.24 %wag. CoO. Nie stwierdziłem znaczących domieszek As. Parametry komórek elementarnych obliczone dla tej grupy definiują szeroki zakres (parametry a , b , c i α), w którym mieszczą się liczne wartości znane z literatury. Wartości parametrów β i γ lokalizują się z kolei w zakresie wytyczonym przez dane prezentowane przez Baylissa & Atencio (1958). Lokalizacja strukturalnych punktów analitycznych w ramach lub w pobliżu pól typowych dla czystych członów grupy wskazuje na poprawność procedury obliczeniowej.

- Rozpoznanie krystalochemii i krystalografii grupy coquimbitu: jest ona reprezentowana zarówno przez coquimbit jak i nieco rzadszy aluminocoquimbit. Zwracam uwagę na wysoki udział cząsteczki aluminocoquimbitowej także w osobnikach z dominującą rolą Fe: waha się ona od 26 do ~50%. Interesujące cechy jednego z aluminocoquimbitów to możliwy znaczący udział hipotetycznego członu glinowo-glinowego oraz najwyższe spośród siarczanów Bhanine wzbogacenie w arsen (0.07 apfu As). W badanej grupie często obserwuję też domieszki Sr i prawdopodobnie Ga (nawet $\sim 0.6 \text{ \% wag. Ga}_2\text{O}_3$), a niekiedy także Co i Se. Parametry strukturalne grupy coquimbitu wytyczają zakres, którego dolna jego granica odpowiada w przybliżeniu parametrom podawanym przez Demartina et al. (2010), zaś górna – tym znanym z pracy Yanga i Giester (2018).
- Dostarczenie danych strukturalnych dla 4 próbek paracoquimbitu. Wartości te zestawione z nielicznymi danymi literaturowymi (Fang & Robinson, 1971; Lafuente et al., 2015) wytyczają one relatywnie szeroki zakres.
- Identyfikacja syderonatrytu i metasyderonatrytu – stosunkowo rzadkich minerałów wtórnych – oraz ich cech krystalochemicznych. Są to związki trudne analitycznie ze względu na straty sodu; zastosowałem w tym przypadku normalizację opartą o pełne obsadzenie pozycji Na oraz równowagę ładunków. Dzięki takiemu podejściu mogłem skonstruować empiryczne wzory krystalochemiczne dla obydwu minerałów. Udziały członów żelazowych w zaobserwowanym, naukowo praktycznie nieznanym, szeregu, są zbliżone i wynoszą odpowiednio 78 i 89%. Uzupełnieniem składu chemicznego są niewątpliwie człony glinowe (odpowiednio 17 i 7%) oraz hipotetyczne człony galowe. Wzbogacenie w gal argumentuję silnym powinowactwem tego rzadkiego i cennego metalu do węgla, czego dowodem są inne obserwacje geochemiczne poczynione przez autora (np. Kruszewski, 2018).
- Charakterystyka krystalochemiczno-krystalograficzna tamarugitu. Zawartość członu tamarugitowego waha się w badanych próbkach od 98 do 76%; znaczącą pozostałością (w jednym z przypadków) jest bogaty w Fe człon amarillitowy. Dodatkowo badany materiał może koncentrować niewielkie ilości As (rzędu 0.05 apfu), a także Sr i Ca. Wartości parametrów komórek elementarnych (a i b) uzyskanych w cyklu udokładnień strukturalnych rysują się w przypadku tamarugitu w centrum obszaru ograniczonego przez dane Robinsona i Fanga (1969) oraz Mereitera (2013). Ogół obliczonych parametrów wykazuje wartości odstające od danych obliczonych przez w toku poprzednich badań (praca [5]).
- Charakterystyka krystalograficzna alunogenu. Parametry a , b , c i γ zmieniają się pomiędzy badanymi próbkami w dość szerokim zakresie, natomiast pozostałe parametry strukturalne są zarówno bliskie wartościom znanym z pracy Lafuente et al. (2015), jak i badań własnych (praca [5]).
- Charakterystyka krystalochemiczna grupy halotrichitu: parametry a i b pozycjonują się w zakresie ograniczonym polem wartości pickeringitu z prac [5] i Lafuente et al. (2015) oraz polem apjohnitu powiązaniem z pracą Lovasa (1986). Pozostałe z nich pokrywają się z polem halotrichitowym (m.in. według pracy Majzlana et al., 2011).
- Rozpoznanie krystalochemii i krystalografii szomolnokitu i innych faz typu $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Szomolnokit jest stosunkowo czysty; niewielka domieszka Al, choć niepewna; może odzwierciedlać wysoką aktywność jonów Al^{3+} w roztworze macierzystym. Ferroheksahydryt wykazuje wzbogacenie w Zn i Mg – domieszki typowe dla minerałów o wymienionym wyżej wzorze ogólnym. Choć niektóre parametry komórek elementarnych szomolnokitu (a , b) wykazują dość znaczny rozrzut wartości, ogół tych parametrów centruje się w pobliżu punktów odpowiadających danym literaturowym. Parametry strukturalne a i b melanterytu są bardzo zbliżone do danych dla czystego materiału, zaś pozostałe parametry – do wartości prezentowanych przez Baura (1964). Rozenit jest stosunkowo czysty: w jego skład wchodzi 95% członu żelazawego, 3% członu starkeyitowego, oraz jedynie ślady Mn, Ca i As.
- Ustalenie następującej ścieżki krystalizacji badanych mieszanin mineralnych: siarczany żelazawe (szomolnokit, rozenit, melanteryt – generacja I) \rightarrow siarczany bogate w Fe^{3+} (grupa

coquimbitu, grupa copiapitu) → siarczany bogate w Al (tamarugit, alunogen, grupa halotrichitu) oraz II generacja siarczanów zawierających Fe^{2+} (voltait, metavoltyn, rozenit, szomolnokit).

- Wskazanie możliwej przyczyny dominującej roli Al^{3+} w strukturze wielu badanych minerałów żelaza: rola roztworów bogatych w Al^{3+} i Fe^{3+} w krystalizacji późniejszych mineralizacji siarczanowych.
- Ustalenie potencjału geochemicznego badanych mieszanin siarczanowych: wykazują one podwyższoną koncentrację potencjalnie toksycznych pierwiastków śladowych, z których najważniejsze to Tl, Hg, Co, Ni, As, a także w mniejszym stopniu Cu i Zn. Jednocześnie pozostałe badane pierwiastki śladowe i wybrane główne (Ba, Bi, Cr, Ga, Mn, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, V) nie wiążą się z obecnością anomalii geochemicznych (pojedynczą anomalię zaobserwowano jedynie dla In).
- Wyjaśnienie rozbieżności między brakiem ewidentnych anomalii geochemicznych dla Ga i Se a ich wskazaniem w niektórych wzorach krystalochemicznych: (1) silne zrejonizowanie i niewielkie rozmiary domen bogatych w Ga i Se, (2) rozbieżność limitów detekcji w stosowanych metodach, oraz (3) zbyt niska rozdzielczość metody EDS dla identyfikacji linii energetycznych Ga i Se (np. koincydencja Ga-Na).
- Obliczenie współczynników wzbogacenia w odniesieniu do średnich zawartości w węglach (tzw. Coal Clarkes) oraz w skorupie ziemskiej, celem pokazania stopnia anomalii geochemicznych. Kilkudziesięciokrotne wzbogacenie – w przypadku porównania tak do węgla jak i skorupy ziemskiej – dotyczy Tl, Hg, As oraz jednorazowo In.
- Zwrócenie uwagi na zbieżność anomalii geochemicznej Ni i Zn ze stwierdzeniem siarczanu bogatego w Ni oraz osobnej fazy bogatej w Zn (próbka Aou 35).
- Stwierdzenie podobnej zbieżności anomalii miedziowych z identyfikacją grupy aubertytu (próbka Aou35) oraz chalkoaluminu (próbka Aou29).
- Wskazanie zbieżności składu chemicznego aluminocoquimbitu (Aou35) i tamarugitu (Aou22) z wykazanymi anomaliami geochemicznymi arsenu;
- Zastosowanie korelacji Pearsona do wyróżnienia grup genetycznych pierwiastków: (1) Al-Co-Ni-Zn-Hg-As; (2) Fe-Pb-Ba-Cu-Tl; (3) V-Cr. Podejście to pozwoliło mi na wysunięcie wniosku, że w hipergenicznych mieszaninach mineralnych z Bhanine część metali przejściowych oraz arsen koncentrują się preferencyjnie w siarczanach glinu, zaś ołów, bar, miedź i tal preferują raczej siarczany żelaza.
- Stwierdzenie podobnego poziomu wzbogacenia w niektóre pierwiastki siarczanów Bhanine zestawionych z podobnymi utworami z GZW (Kruszewski, 2013). Podobieństwo to dotyczy przede wszystkim Ba, Ni, Cu i Tl, a także w pewnym stopniu Cr, Pb, Sn i As. Materiał z Bhanine jest w porównaniu z polskimi próbkami nieco bogatszy w V, Zn i Hg, a także w Al i Fe. Wykazuje on nierzadko także domieszki Ca i K, ale nie Mn.
- Wskazanie różnic geochemicznych między tamarugitem libańskim i materiałem z hałd GZW. Różnice polegają na wzbogaceniu w As, Se, Sr i Ca oraz możliwym znaczącym podstawieniu Fe (Liban) w przeciwieństwie do magnezonośnego ale pozbawionego innych istotnych domieszek materiału z GZW.

Podsumowanie – główne osiągnięcia badawcze

Moje główne osiągnięcie badawcze dotyczy rozwoju w zakresie metodologii oraz rozpoznania zjawisk pirometamorficznych, zjawisk ekshalacyjnych i wietrzenia hipergenicznego.

Do najważniejszych osiągnięć metodologicznych zaliczam:

- Odtworzenie warunków transformacji termicznej rozmaitych skał osadowych i ich składników poprzez równoległe zastosowanie urządzeń zróżnicowanych pod kątem akrecji temperatury oraz użycie topników.
- Wykorzystanie modelowania strukturalnego metodą Rietvelda do precyzyjnej analizy ilościowej skomplikowanych utworów geologicznych.

- Wprowadzenie do nauki nowoczesnej i adekwatnej metodyki analiz skomplikowanych mieszanin gazowych, z pionierskim zastosowaniem przenośnego spektrometru FTIR do analizy gazów głównych i śladowych.
- Nowatorskie użycie standaryzowanej analizy EDS jako metody adekwatnej do badania chemicznie skomplikowanych i fizykochemicznie nietrwałych minerałów siarczanowych.
- Wykorzystanie udokładnienia strukturalnego metodą Rietvelda do obliczeń parametrów komórek elementarnych różnego typu minerałów.

W odniesieniu do procesów pirometamorficznych moje osiągnięcia to:

- Charakterystyka składu fazowego rozmaitych utworów pirometamorficznych, naturalnych i syntetycznych, oraz wskazanie tych utworów jako analogów skał o różnej genezie.
- Precyzyjne określenie temperatur przemian fazowych w protolitych pirometamorficznych.
- Wykrycie powtarzalnych anomalii krystalochemicznych badanych minerałów z zaznaczeniem obecności członów skrajnych typowych dla środowisk pozaziemskich.
- Wskazanie roli metamorfizmu progresywnego i retrogresywnego w krystalizacji polimorfów substancji $(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4(\text{AlSi}_5\text{O}_{18})$ w zależności od składu protolitu.
- Porównanie wpływu warunków atmosferycznych (próżnia-powietrze) na rezultaty pirometamorfizmu.
- Wskazanie na możliwość przewidywania składu produktów pirometamorfizmu, istotne z przemysłowego punktu widzenia.

Rozpoznanie w zakresie procesów ekshalacyjnych wiąże się z moimi następującymi osiągnięciami:

- Wskazanie dominujących składników gazów pożarowych na hałdach (CO_2 , $\text{H}_2\text{O} \pm \text{CH}_4$).
- Wskazanie tiofenu jako głównego lub istotnego gazu siarkowego w gazach pożarowych.
- Pierwsze w historii badań pożarów paliw kopalnych przedstawienie zawartości poszczególnych NO_x oraz wskazanie NO_2 jako najważniejszego gazu azotonośnego, przy zwróceniu uwagi na pomniejszą rolę NH_3 oraz podrzędną rolę innych NO_x i pirydyny.
- Wskazanie na izomery dichloroetanu, dichlorometanu oraz chlorek winylu jako najczęstsze gazy chloronośne powstające w efekcie pożarów węgla na hałdach.
- Pierwsze w historii badań pożarów paliw kopalnych zbadanie stężeń AsH_3 i SiF_4 oraz zwrócenie uwagi na podrzędną rolę HF .
- Identyfikacja GeCl_4 jako istotnego i często silnie stężonego składnika gazów pożarowych, będąca podstawą do rozważań dotyczących potencjalnego wykorzystania przemysłowego łańd.
- Zobrazowanie znaczącej zmienności składu chemicznego gazów pożarowych w profilu, w systemie horyzontalnym oraz w zestawieniu różnych obiektów badawczych.
- Zwrócenie uwagi na brak prostej korelacji między składem chemicznym gazów pożarowych i składników mineralizacji ekshalacyjnych.

Moje dokonania związane z badaniami procesów hipergenicznych to:

- Charakterystyka składu fazowego produktów wietrzenia w strefach występowania węgla w środowisku antropogenicznym i naturalnym.
- Charakterystyka krystalochemii analitycznie wymagających minerałów siarczanowych.
- Wskazanie roli poszczególnych hipergenicznych minerałów siarczanowych i ich mieszanin w immobilizacji toksycznych ale i strategicznych pierwiastków śladowych.
- Wzbogacenie wiedzy na temat minerałów Libanu.

Moim istotnym osiągnięciem wynikającym z opracowania wszystkich trzech grup procesów jest także wskazanie możliwych ścieżek migracji pierwiastków – w tym pierwiastków śladowych, toksycznych i strategicznych – w trakcie procesów przeobrażenia paliw kopalnych i utworów z nimi asocjujących. W wyniku tych zjawisk dochodzi do częściowego przemieszczenia materii.

Niektóre pierwiastki – a zwłaszcza pierwiastki główne takie jak Al, Si, Mg, Fe, K, Ca, a także w pewnym stopniu Mn, Na, Ba i P – pozostają w znaczącym stopniu w materii skalnej jako podstawowe budulce pirometamorfitów. Większość innych pierwiastków – a szczególnie składniki lotne (C, N, F, S, Cl, Br, I), a także do pewnego stopnia niektóre metale (np. Cu, Zn, Fe, Ga; także Al) oraz półmetale (Ge, As, częściowo także Si) mogą być również wynoszone z gazami pożarowymi poza obręb hałd. Nie jest to jednak proces permanentny. Część z wymienionych pierwiastków może pozostać w pobliżu kanałów gazowych poprzez strącenie z fazy gazowej. Dotyczy to także rtęci, selenu i arsenu – pierwiastków zwykle traktowanych jako składniki niemal zupełnie opuszczające system pożarowy.

Literatura

- Bayliss, P., Atencio, D., 1985. X-ray powder-diffraction data and cell parameters for copiapite-group minerals. *Zeit. f. Krist.*, 135, 34–55.
- Cebulak, S., Smieja-Król, B., Tabor, A., Misz, M., Jelonek, I., Jelonek, Z., 2005. Oksyreaktywna Analiza Termiczna (OTA) – dobra i tania metoda oceny samozapalności węgla na składowiskach – wstępne wyniki badań. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa, 135–138.
- Colman, J.J., Swanson, A.L., Meinardi, S., Sive, B.C., Blake, D.R., Rowland, F.S., 2001. Description of the Analysis of a Wide Range of Volatile Organic Compounds in Whole Air Samples Collected during PEM-Tropics A and B. Analytical Chemistry, A–I. American Chemical Society.
- Demartin F., Castellaro, C., Gramaccioli, C.M., Campostrini, I., 2010. Aluminium-for-iron substitution, hydrogen bonding, and a novel structure-type in coquimbite-like minerals. *Can. Mineral.*, 48, 323–333.
- Dokoupilová, P., Sracek, O., Losos, Z., 2007. Geochemical behaviour and mineralogical transformations during spontaneous combustion of a coal waste pile in Oslavany, Czech Republic. *Min. Mag.*, 71(4), 443–460.
- Engle, M.A., Radke, L.F., Heffern, E.L., O’Keefe, J.M.K., Hower, J.C., Smeltzer, C.D., Hower, J.M., Olea, R.A., Eatwell, R.J., Blake, D.R., Emsbo-Mattingly, S.D., Stout, S.A., Queen, G., Aggen, K.L., Kolker, A., Prakash, A., Henke, K.R., Stracher, G.B., Schroeder, P.A., Román-Colón, Y., ter Schure, A., 2012. Gas emissions, minerals, and tars associated with three coal fires, Powder River Basin, USA. *Sci. Total Environ.*, 420, 146–159.
- Fang, J.H., Robinson, P.D., 1971. Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulfates. II. The crystal structure of paracoquimbite. *Am. Min.*, 56, 1567–1572.
- Fang, J.H., Robinson, P.D., 1976. Alunogen, $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Its atomic arrangement and water content. *Am. Min.*, 61, 311–317.
- Feenstra, A., Sämann, S., Wunder, B., 2005. An Experimental Study of Fe-Al Solubility in the System Corundum-Hematite up to 40 kbar and 13000C. *J. Petrol.*, 46, 1881–1892.
- Ferrero, S., Ziemann, M.A., Angel, R.J., O’Brien, P.J., Wunder, B., 2015. Kumdykolite, kokchetavite, and cristobalite crystallized in nanogranites from felsic granulites, Orlica-Śnieżnik Dome (Bohemian Massif): not evidence for ultrahigh-pressure conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 171(3), 2–13.
- Gałuskińska, I.O., Gałuskiński, J.W., Pachomowa, A.S., Widmer, R., Armbruster, T., Lazić, B., Grew, E.S., Wapnik, J., Dzierżanowski, P., Muraszko, M., 2014. Khesinite, IMA 2014-033. *CNMNC Newsletter No. 21*, 802; *Min. Mag.*, 78, 797–804.
- Garrison, T., O’Keefe, J.M.K., Henke, K.R., Copley, G.C., Blake, D.R., 2017. Gaseous emissions from the Lotts Creek coal mine fire: Perry County, Kentucky. *Int. J. Coal Geol.*, 180, 57–66.
- Hower, J.C., O’Keefe, J.M.K., Henke, K., Wagner, N.J., Copley, G., Blake, D.R., Garrison, T., Oliveira, M.L.S., Kautzmann, R.M., Silva, L.F.O., 2013. Gaseous emissions and sublimates from the Truman Shepherd coal fire, Floyd County, Kentucky: A re-investigation following attempted mitigation of the fire. *Int. J. Coal Geol.*, 116–117, 63–74.
- Lafuente, B., Downs, R.T., Yang, H., Stone, N., 2015. The power of databases – the RRUFF project; in: Armbruster, T., Danisi, D.M. (eds.), *Highlights in Mineralogical Crystallography*, W. De Gruyter, 1–30.
- Lufkin, J.L., 1967. Oxide minerals in miarolitic rhyolite, Black Range, New Mexico. *Am. Min.*, 61, 425–430.
- Lovas, G.A., 1986. Structural study of halotrichite from Recsk (Mátra Mts., N-Hungary). *Acta Geol. Hun.*, 29, 389–398.
- Majzlan, J., Alpers, C.N., Koch, Bender Koch, C., McCleskey, R.B., Myneni, S.C.B., Neil, J.M., 2011. Vibrational, X-ray absorption, and Mössbauer spectra of sulfate minerals from the weathered massive sulfide deposit at Iron Mountain, California. *Chem. Geol.*, 284, 296–305.
- Masalehdani, M.N.-N., Potdevin, J.-L., Cazier, F., Courcot, D., 2008. Emission of Toxic Gases and Condensation Minerals from Burning Coal Waste Heaps in Northern France: Measurements and Analyses. *ERSEC Ecological Book Series*, 4, 13–45.

- Masalehdani, M.N.-N., Mees, F., Dubois, M., Coquinot, Y., Potdevin, J.-L., Fialin, M., Blanc-Valerron, M.-M., 2009. Condensate minerals from a burning coal-waste heap in Avion, Northern France. *Can. Mineral.*, 47, 573–591.
- Mereiter, K., 2013. Redetermination of tamarugite, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.*, E69, i63–i64.
- Nasdala, L., Piekow, I.W., 1993. Ravatite, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, a new organic mineral species from Ravat, Tajikistan. *Eur. J. Mineral.*, 5, 699–705.
- O’Keefe, J.M.K., Henke, K.R., Hower, J.C., Engle, M.A., Stracher, G.B., Stucker, J.D., Drew, J.W., Staggs, W.D., Tiffany, M.M., Hammond III, M.L., Adkins, K.D., Mullins, B.J., Lemley, E.W., 2010. CO_2 , CO and Hg emissions from the Truman Shepherd and Ruth Mullins coal fires, eastern Kentucky, USA. *Sci. Total Envir.*, 408, 1628–1633.
- Peterson, V.K., 2004. Lattice parameter measurement using Le Bail versus structural (Rietveld) refinement: A caution for complex, low symmetry systems. *Powder Diff.*, 20(1), 14–17.
- Piekow, I.W., Zubkova, N.W., Koszliakowa, N.N., Krzątała, A., Biełakowski, D.I., Gałuskińska, I.O., Gałuskiński, J.W., Britwin, S.N., Sidorow, J.G., Wapnik, J., Puszczarowski, D.J., 2018. Pliniusite, IMA 2018-031. CNMNC Newsletter No. 44: New minerals and nomenclature modifications approved in 2018. *Eur. J. Mineral.*, 30(4), 877–882.
- Pokrowski, G.S., Borisowa, A.J., Byczkow, A., 2013. Speciation and transport of metals and metalloids in geological vapors. *Rev. Mineral. Geochem.*, 76, 165–218.
- Ribeiro, J., Ferreira da Silva, E., Flores, D., 2010. Burning of coal waste piles from Douro Coalfield (Portugal): petrological, geochemical and mineralogical characterization. *Int. J. Coal Geol.*, 81, 359–372.
- Robinson, P.D., Fang, J.H., 1969. Crystal structure and mineral chemistry of double-salt hydrates: I. Direct determination of crystal structure of tamarugite. *Am. Min.*, 54, 19–30.
- Sokol, E.W., Nigmatulina, E.N., Wołkowska, N.I., 2002. Fluorine mineralization from burning coal spoil-dumps in the Russian Urals. *Mineral. Petrol.*, 13, 791–800.
- Sokol, E.W., Maksimowa, N.W., Nigmatulina, E.N., Szarygin, W.W., Kaługin, W.M., 2005. Combustion metamorphism. Publishing House of the SB RAS. Novosibirsk [w jęz. rosyjskim].
- Srebrodolskij, B.I., 1989. *Tainy Sezonnykh Mineralov*. Nauka, Moscow [w jęz. rosyjskim].
- Stracher, G.B., 2007. The origin of gas-vent minerals: isochemical and mass-transfer processes. *Geology of Coal Fires: Case Studies from Around the World*: In: Stracher, G.B. (Ed.), The Geological Society of America, *Rev. Eng. Geol. XVIII*, 91–96.
- van Dijk, P., Zhang, J., Jun, W., Kuenzer, C., Wolf, K.-H., 2011. Assessment of the contribution of in-situ combustion of coal to greenhouse gas emission based on a comparison of Chinese mining information to previous remote sensing estimates. *Int. J. Coal Geol.*, 86, 108–119.
- Wagner, M., 1980. Przemiany termiczne węgla kamiennego w strefach pożarów hałd kopalnianych. *Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej – Geologia* 6(2), 5–14 [in Polish].
- Yang, Z., Giester, G., 2018. Structure refinements of coquimbite and paracoquimbite from the Hongshan Cu–Au deposit, NW China. *Eur. J. Mineral.*, 30(4), 849–858.
- Žáček, V., Skála R., Chlupáčová M., Dvořák Z., 2005. Ca-Fe³⁺-rich Si-undersaturated buchite from Želénky, North-Bohemian Brown Coal Basin, Czech Republic. *Eur. J. Mineral.*, 17, 623–633.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

* w przypadku, gdy osiągnięciem tym jest praca/ prace wspólne, należy przedstawić oświadczenia wszystkich jej współautorów, określające indywidualny wkład każdego z nich w jej powstanie. W przypadku, gdy praca zbiorowa ma więcej niż pięciu współautorów, habilitant załącza oświadczenie określające jego indywidualny wkład w powstanie tej pracy oraz oświadczenia co najmniej czterech pozostałych współautorów.

1. Okres studiów licencjackich i magisterskich

Moje studia geologiczne rozpocząłem w 2000 r. na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Pierwszym ich etapem były trzyletnie studia licencjackie. Tematem mojej pracy licencjackiej wykonywanej pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Kozłowskiego były „Minerały Chibin”. Praca dotyczyła przeglądu literatury na temat unikalnej mineralogii alkalicznego, sjenitowego masywu Chibin, ze szczególnym uwzględnieniem minerałów holotypowych. Do pracy zachęciło mnie rozpoczęte przed studiami kolekcjonowanie minerałów w trybie systematycznym. Jako członek Koła Młodych Geologów, kierowanego podówczas przez Tomasza Segita, brałem udział w wyprawach naukowych do Rumunii – gdzie zapoznałem się m.in. z mineralogią złóż kruszcowych oraz skarnów (Moldova Nouă, Ocna de Fier, Cavnic, Baia Mare) – oraz Tadżykistanu. Tematyka

wyprawy do Tadżykistanu obejmowała polimetaliczne złoża kruszcowe (Adrasman), złoża rud strontu (Liakkan), kras solny (Chodża Mumin, Chodża Sartes), granitoidy (Romit), magmowe skały alkaliczne i ich pegmatyty (masyw Darai-Pioz), a przede wszystkim pożary węgla. Jako uczestnik wyprawy miałem okazję odwiedzić trzy stanowiska intensywnej transformacji w otoczeniu soczewek węglowych w basenie Fan-Jagnob (pasma Hisar): Kuchi-Malik, Rawat oraz byłą kopalnię Dżidzikrut. Są to klasyczne stanowiska pożarów węgla, opisywane już przez Aleksandra Macedońskiego, a więc z procesami pożarowymi zachodzącymi już co najmniej 2250 lat temu (Srebrodolski, 1989). Poczynione w ostatniej lokalizacji obserwacje i inicjalne badania zaowocowały pracą Segit et al. (2004). Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na pobraniu próbek mineralnych w terenie, opisie obserwacji terenowych, a także wstępnej analizie wyników PXRD. Udział w tej pracy przybliżył mi tematykę pożarów węgla.

Uzupełniające Studia Magisterskie (2003-2005) w Instytucie Geochemii, Mineralogii i Petrologii Wydziału Geologii UW, stanowiły kontynuację mojej nauki. Tematyka moich zainteresowań, znana dzięki wyprawie KMG do Tadżykistanu, zmieniła się na zjawiska związane z pożarami paliw kopalnych, zgodnie z tytułem rozprawy: „Minerały powstające w wyniku podziemnych pożarów składowiska odpadów pogórnich w Łaziskach na Górnym Śląsku”. Rozmaitość gatunków mineralnych jakie powstają w wyniku pożarów węgla spowodowała, że pozostałem przy tej tematyce do dziś. Praca magisterska stanowiła jedynie wstęp do rozpoznania charakteru mineralogicznego procesów termicznego przeobrażenia paliw kopalnych i skał z nimi asocjujących na hałdach w Polsce.

2. Okres studiów doktoranckich

Znaczącym ułatwieniem w mojej pracy doktorskiej był dostęp do dyfraktometru proszkowego (Bruker D5005) możliwy dzięki pracy na stanowisku technika w Katedrze Nauk o Środowisku Glebowym (Wydział Rolnictwa i Biologii, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego). Nauka samodzielnej pracy z metodą PXRD pozwoliła na wykonanie >100 analiz próbek pobranych z rozmaitych hałd Górnego Śląska. Próbkę były dzielone na podfrakcje pod kątem zróżnicowania makroskopowego (pokrój osobników i ich agregatów, barwa, rejonizacja poboru prób). Analizy pokazały znaczące zróżnicowanie składu mineralnego w obrębie zespołów mineralnych przypisanych do trzech etapów mineralotwórczych powiązanych z wymienionymi wcześniej procesami przeobrażeń. Dla większości stwierdzonych minerałów uzyskałem wyniki chemiczne z mikroobszarów. Szczególnie istotne były analizy minerałów siarczanowych, prowadzone w trybie WDS; materiał ten jest analitycznie trudny ze względu na niestabilność (w wyniku oddziaływania wiązki elektronowej, a niekiedy także w wyniku działania samego wilgotnego powietrza) oraz tworzenie skomplikowanych przerostów polimineralnych.

W okresie doktoranckim rozpocząłem współpracę naukową, przede wszystkim z dr Rafałem Siudą (Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, Wydział Geologii UW), a także w mniejszym stopniu z pracownikami SGGW (prof. dr hab. Zbigniew Zagórski; mgr Marcin Kisiel). W pracach napisanych wspólnie z R. Siudą (Siuda & Kruszewski 2005, 2006; Siuda et al. 2006, 2008) miałem okazję zapoznać się z tematyką wtórnej mineralizacji Polskich polimetalicznych złóż kruszcowych (Radzimowice, Miedzianka). Mój wkład polegał na przeliczeniu analiz mikrosondowych minerałów wtórnych na wzory empiryczne oraz udziale w części piśmienniczo-edytorskiej. Badane minerały wtórne to przeważnie arseniany – agardyt-(La), duftyt, bayldonit, cornwallit, köttigit, olivenit, philipsburgit, skorodyt, uranospinit – ale też wanadany (mottramit).

Dla celów prac Zagórski et al. (2007) (szacunkowo 30% udziału) oraz Kisiel & Kruszewski (2008) (szacunkowo 50% udziału) opanowałem preparatykę minerałów ilastych (metodyka Johnsona, frakcjonowanie z sedimentacją, glikolowanie i inne rodzaje obróbki chemicznej, rozkład substancji organicznej, analiza termiczna) oraz zapoznałem się ze specyfiką analizy PXRD w odniesieniu do krzemianów warstwowych (w tym do analitycznie trudnej odmiany międzypakietowo-hydroksylowej vermiculitu). W powiązaniu z doktoratem powstały prace: Kruszewski (2006), Kruszewski (2008), Parafiniuk & Kruszewski (2009) (mój udział: 50%) oraz Parafiniuk & Kruszewski (2010) (mój udział: 50%). W ostatnim artykule pokazuję, między innymi, że mieszalność w szeregu ammonioałunit-ammoniojarosyt jest pełna.

3. Okres zatrudnienia na stanowisku adiunkta

Po rozpoczęciu pracy w Instytucie Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk moje zainteresowania naukowe koncentrowały się początkowo wyłącznie wokół problemu mineralogii i geochemii produktów procesów wywołanych przez pożary węgla. Większość badań pokrywających ten temat przedstawiłem w ramach głównego osiągnięcia badawczego. Inne publikacje impaktowe wpisujące się w tę tematykę wymieniono poniżej w ramach podtematów.

(1a) Podtemat: Mineralogia i geochemia produktów pirometamorfizmu na hałdach DZW i innych rejonach poza GZW

- Kruszewski et al. 2014 – „Mineralogy of some metacarbonate rocks...”. Jest to kontynuacja moich badań w tematyce pirometamorfizmu. W pracy charakteryzuję szczególnie rodzaj szlak metawęglanowych mineralogicznie bliskich „oliwkowym skałom” z pirometamorficznej formacji Hatrurim w Izraelu, związanej z podziemnymi pożarami utworów bitumicznych. Klinopiroksen tych skał to bogaty w Fe^{3+} esseneit, dodatkowo skały te zawierają bogaty w cząsteczkę gehlenitu melilit, dwa typy krystalochemiczne leucytu, żelazonośny albit, kalsilit/kaliofilit, andradyt ze znacznym podstawieniem członu tytanokrzemianowego, srebrodolskit-brownmilleryt, magnesioferyt, cuspidyn, fluorapatyt, perowskit oraz interesujący szereg perowskit-wollastonit-ilmenit-ferrosilit. Ponadto w składzie skał znajdują się trzy potencjalnie nowe minerały – tzw. „K-petalit” (podobnie jak w przypadku omówionych wyżej szlak z Lapanouse, tj. badania opisane w pracy [2]), faza $\text{K}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}$ oraz faza $\sim(\text{Na,Ca,K,Mg})_3(\text{Si,Al,Fe})_7\text{O}_{14}$; mój udział szacuję na 70%;
- Kruszewski et al. 2014 – „Chemical composition of glasses...”. Jest to także praca stanowiąca efekt badań nad pirometamorfitami z DZW; poza analizami szkliv przedstawia także dane dla kilku minerałów; mój udział szacuję na 70%;
- Gatel et al. 2015 – „Combustion Mineralogy and Petrology of Oil-Shale Slags...”. Mój udział w tej publikacji (szacunkowo 15%), stanowiącej rozdział w jednej z serii książek „Coal and Peat Fires”, zainicjował dalsze badania nad niezwykle ciekawym materiałem z Lapanouse, scharakteryzowanym w wyniku badań opisanych wyżej (praca [2]). Istotnym jej elementem wykonanym przeze mnie jest uporządkowanie klasyfikacji genetycznej minerałów stanowiska Lapanouse.

(1b) Podtemat: Mineralogia zróżnicowanych produktów ekshalacyjnych na objętych pożarami hałdach pogórnich Górnej i Dolnej Śląska

- Kruszewski 2012 – „Unique chloride minerals...”. Jedne z moich badań dotyczyły niezwykle bogatego materiału ekshalacyjnego określonego jako skorupy chlorkowe z hałdy w Radlinie. Materiał ma charakter efemeryczny, między innymi ze względu na ciągłą rekonstrukcję hałdy. Badania pozwoliły stwierdzić obecność licznych nienotowanych wcześniej w Polsce i/lub w środowisku pożarów węgla minerałów, takich jak korszunowskit (drugie stanowisko na świecie), ammonioleucyt, hydrokenoralstonit (wcześniej ralstonit), nordstrandyt, malladryt i tobelit (mika amonowo-glinowa). Dla głównych minerałów (w tym dla potencjalnie nowych faz mineralnych) ustanowiłem wzory empiryczne oraz podałem obliczone metodą Rietvelde parametry komórek elementarnych. Wskazuję także na słabo znane w literaturze zjawisko znacznego wzbogacenia salmiaku rodzimego w brom (nawet 0.07 *apfu*) i jod oraz znaczne wzbogacenie w tal, bizmut, kadm, ołów i cynę w kremersycie, znajdujące także odzwierciedlenie w określonym później możliwym występowaniu własnych faz Sn i Tl (indonośny panichiit; lafossait i nataljamalikit; Kruszewski, 2018 – „Geochemical Behaviour...”). Interesujące wyniki tej pracy, wskazujące na przykład na znaczne geochemiczne podobieństwo ekshalatów hałdy w Radlinie do otoczenia fumaroli wulkanicznych La Fossa (Vulcano, Włochy), były jedną z podstaw do mojego zaangażowania w dalsze publikacje [3] i [4];
- Ciesielczuk et al. 2014 – „Efflorescences and gas composition...”. Praca charakteryzuje wyniki badań PXRD produktów ekshalacji na jednej z hałd DZW, a także badań chemizmu wód i wstępnych analiz emanacji gazowych. Wśród minerałów stwierdzono po raz pierwszy w tym

rejonie mohryt-boussingaultyt, grupę halotrichitu, tschermigit i ałun-(K), mascagnit, rozenit oraz kilka mniej pewnych faz. Istotne jest wykrycie fumaroli zmineralizowanych nesquehonitem – stosunkowo rzadkim dwuwodnym węglanem magnezu. Jego obecność na hałdzie zawierającej w składzie odpadów m.in. gabra oraz późniejsze oznaczenie innych, zasadowych węglanów Mg (dypingit, hydromagnezyt) w Radlinie – przy jednoczesnej wiedzy nt. obecności znaczących ilości CO₂ w gazach pożarowych – ponownie wskazuje na hałdy jako analog środowisk naturalnych. W tym przypadku jest to dno oceanicznego gdzie zachodzą przemiany serpentynitów (sekwestracja CO₂); mój udział: 20%;

- Fabiańska et al. 2018 – „Environmental influence of gaseous emissions...”. Ta impaktowa praca przedstawia badania o charakterze środowiskowym; są one tematycznie powiązane z badaniami zwieńczonymi pracą [4]; mój udział: 10%;
- Thiéry et al. 2018 – „Burning Coal Heap of La Ricamarie...”. Powiązane badania zebrano w trzeciego rozdziału w książce „Coal and Peat Fires... vol. 5; mój udział w tym przypadku szacuję na 15%. Poza opisem mineralogii i geochemii skał pirometamorficznych praca przedstawia bogate w arsen środowisko ekshalacyjne zapożarowanej hałdy z północnej Francji.

(1c) Podtemat: środowisko pożarów węgla jako model i analog środowisk ziemskich i pozaziemskich

Analogie mineralogiczne i geochemiczne płonących hałd do innych środowisk geologicznych przybliżono w pracach:

- Kruszewski et al. 2012 – „What have meteorites to do...” – w tym przypadku zwracam uwagę na występowanie na hałdach, w tzw. „czarnych blokach”, minerałów typowych dla meteorytów, takich jak fosforiki (muraszkoit i florenskyit – pierwsze opisane przeze mnie ich wystąpienie w materiale ziemskim); mój udział: 70%;
- Kruszewski & Ciesielczuk 2013 – „Anthropogenic analogues of geological processes...”. Praca ta jest pochodną prezentacji konferencyjnej wstępnych wyników eksperymentalnych opisanych w publikacji [1]; mój udział: 50%;
- Kruszewski et al. 2017 – „Coal fires – Titan – interstellar medium – life...”. Praca ta stanowi rewizję wyników badań przedstawionych później szerzej w publikacji [4] w odniesieniu do wykrycia w gazach pożarowych związków znanych także z księżycy Tytan (np. acetonitryl, HCN, dicyjanoacetylen) oraz przestrzeni międzygwiazdnej (np. 2-propenyldyn); mój udział: 85%.

(1d) Podtemat: Geochemia pierwiastków śladowych podczas pożarów węgla na hałdach

- Kruszewski 2018 – „Geochemical Behavior of Trace Elements...”. W tym miejscu charakteryzuję moje wielomiesięczne badania dotyczące zachowania się pierwiastków śladowych w zapożarowanych hałdach. Powiązana praca – rozdział w książce – stanowi zbiór znacznej ilości wyników analiz mikrosondowych prowadzonych tak w trybie normalnym jak i śladowym. Wyniki pochodzą z ~30 próbek skał pirometamorficznych (w tym szlak, buchitów, parabazaltów, porcelanitów, klinkierów i podobnych metapelitów połupkowych, mikrobrekcji, żyłowego hydrotermalitu oraz skały hematytowo-syderytowej) z 9 hałd GZW i DZW. Warto zauważyć, że badania były prowadzone nie dla całych skał, ale w systemie pojedynczych minerałów. Praca publikuje także wstępne wyniki dla utworów ekshalacyjnych objętych szerszymi badaniami (praca [4]). Przetestowane potencjalne nośniki pierwiastków śladowych to anortyt, cuspidyn, fajalit, fluorapatyt-fluorellestadyt oraz pliniusyt, gehlenit, hematyt, indialit, maghemit, magnesioferyt, mullit, perowskit, rutyl i anataz, srebrodolskit, krzemki żelaza (w tym gupeit/suessyt oraz fazy nienazwane), siarczki żelaza (w tym pirotyn, troilit oraz fazy nienazwane), ye’elimit i żelazo rodzime; przedstawiono także śladowe analizy geochemiczne szkliv. Najważniejsze odkrycia pracy to: (1) obecność anomalii germanowej w cuspidynie (blisko 1000 ppm) oraz możliwe wzbogacenie w german niektórych gehlenitów, (2) powtarzalne wzbogacenie w gal (nawet ~570 ppm) w hematycie, srebrodolskicie, gehlenicie, ye’elimicie, a także anortycie i indialicie; (3) wysokie koncentracje Co i niekiedy Ni w srebrodolskicie i hematycie oraz fajalicie, żelazie

rodzimy i krzemkach Fe; (4) bardzo wysokie wzbogacenie jednego z gehlenitów w antymon (nawet ~800 ppm); (5) fazy TiO_2 i perowskit jako istotne nośniki V i Nb; (6) mullit i niektóre szkliwa jako istotne nośniki Cr; (7) żelazo rodzime jako istotny nośnik Cu; oraz (8) możliwa immobilizacja indu w strukturze spineli;

- Porowski et al. 2015 – „Development of geochemical studies of water and wastes...”. Praca jest wstępem do poprzedniej publikacji; mój udział: 33%.

(1e) Podtemat: substancja organiczna i inne ciekłe substraty w pożarach węgla na hałdach

- Ciesielczuk et al. 2014 – „Composition of water...”; mój udział: 15%;
- Fabiańska et al. 2014 – “Organic compounds in water...”; mój udział: 15%;
- Fabiańska et al. 2015 – “Geochemical markers found passive biomonitring...”; mój udział: 15%;
- Fabiańska et al. 2015 – “Migration of organic compounds to soils...”; mój udział: 15%;
- Fabiańska et al. 2015a – “Rare organic minerals...”; mój udział: 25%;
- Fabiańska et al. 2015 – “Types of bituminous products...”; mój udział: 15%;
- Fabiańska et al. 2016 – „Preservation of coal-waste geochemical markers...” (nr. II A 5). Jest to praca dotycząca zachowania się biomarkerów geochemicznych, w procesie pożaru węgla, w powiązaniu z obiektami pochodzenia biogenego – glebami i roślinami; mój udział: 15%.

Ostatnia praca zespołowa dotycząca historii przeobrażeń termicznych hałdy „Alpy” w katowickim Wełnowcu – niezwykle istotnego obiektu z sozologicznego punktu widzenia – to impaktowa praca Pierwoła et al. 2018 (mój udział: 25%).

Poza prowadzeniem badań w zasadniczej tematyce kontynuowałem także współpracę z dr Rafałem Siudą, a także rozpocząłem kolaborację z innymi badaczami. W wyniku tego ukazały się publikacje wpisujące się w poniższe zagadnienia.

(2) Mineralogia i krystalochemia minerałów wtórnych powstających w procesach wietrzenia złóż metali

- Siuda & Kruszewski 2013 – „Recently formed secondary copper...”. W tej impaktowej pracy poza poprzednią rolą przeliczania analiz mikrosondowych i ustalania wzorów empirycznych podjąłem się także obliczenia parametrów komórek elementarnych badanych minerałów. Opisane w pracy minerały to siarczany (brochantyt, chalkoalunit, devillin, langit, woodwardyt, wroewolfeit), wanadany (mottramit), krzemiany (chryzokola) i tlenki (cupryt); mój udział: 20%;
- Siuda et al. 2017 – „First occurrence of botallackite...”; Praca opisuje kulisy odkrycia i specyfikę chemiczną botallackitu – zasadowego chlorku miedzi nienotowanego wcześniej w Polsce, a znalezione w jednym ze złóż monokliny przedsudeckiej. Moja rola w tej pracy polegała na wykorzystaniu metody Rietvela do obliczenia parametrów komórki elementarnej minerału. Przydatność takiej informacji strukturalnej wiąże się ze wzbogaceniem badanego minerału w ołów; mój udział: 15%.

Dalsza współpraca z doktorem Rafałem Siudą zaowocowała przeprowadzeniem eksperymentów termicznych w komorze termicznej na próbkach arsenianów żelaza. Interesujące wyniki tych eksperymentów, w tym przybliżenie możliwego charakteru bliżej nieokreślonej substancji znanej jako „pitticyt”, opisano w publikacji wysłanej do redakcji czasopisma *American Mineralogist* (w trakcie recenzji).

(3) Spektroskopia Ramana w trybie mikroskopowym dla obrazowania zróżnicowania chemicznego domen w minerałach

- Słaby et al. 2014 – „Protomylonite...”. Mój wkład w powstanie tej pracy (udział: 5%) polegał na opisanu wyników mapowania sprzężonego z techniką spektroskopii Ramana, poprzez przypisanie

pasem do rodzajów drgań. Udział w tej pracy pozwolił mi rozpoznać metodę mikroramanowską jako istotną w badaniach materii mineralnej. Jest to także kolejne spotkanie autora z tematyką geochemii materiałów pozaziemskich. Współpraca w tej tematyce (praca Słaby et al. 2012, „Composition and growth morphology...”, oraz Słaby et al. 2014 – „TEM and chemical composition study of phosphates from NWA 2795 shergottite...”, z moimi udziałami na poziomie 5%) pozwoliła mi także zapoznać się z techniką obróbki obrazów o charakterze geochemicznym.

(4) Mineralogia skał alkalicznych z naciskiem na nowe gatunki mineralne i grupę eudialitu

- Czukanow et al. 2018 – „Siudaite...”. Publikacja jest owocem odkrycia przeze mnie siudaitu – nowego minerału z grupy eudialitu oraz współpracy z rosyjskimi specjalistami w dziedzinie grupy eudialitu (Ramiza Rascwietajewa, Siergiej Aksienow) oraz spektroskopii w podczerwieni (Nikita Czukanow). Mój wkład w w/w pracy polegał na zebraniu materiału badawczego, wykonaniu proszkowej analizy rentgenodyfrakcyjnej i opisanu wyników (w tym indeksowanie refleksów), udziale w wykonaniu wstępnych analiz mikrochemicznych, przedstawieniu współautorom pomysłu dalszych badań, dostarczeniu materiału badawczego, i wreszcie zaangażowaniu w pisanie i edycję powiązanego artykułu. Odkrycie siudaitu jest znaczące z punktu widzenia wiedzy nt. krystalochemii grupy eudialitu, ponieważ siudait (1) jest pierwszym reprezentantem grupy z manganem ulokowanym na części pozycji metali alkalicznych; (2) jest najsilniej uwodnionym reprezentantem grupy (w znaczeniu wody krystalizacyjnej), (3) zawiera puste (wakansowe) pozycje nominalnie obsadzone przez krzem. Mój udział w tej pracy oceniam na 15%.

Odkrycie siudaitu, wpisujące się w problem nowych faz mineralnych dotknięty już w poprzednich moich pracach (głównie [2], w ramach głównego osiągnięcia naukowego) zachęciło mnie do zaangażowania się w dalsze prace w temacie nowych minerałów. Rozpocząłem w tym celu współpracę z Kjellem Gatedalem (Szwecja) oraz Michaelem Michajlukiem (Nowy Meksyk, USA). Poddałem także wstępny analizom potencjalnie nowe minerały ze środowiska płonących hałd (w tym fazy z szeregu $(\text{NH}_4)_3(\text{Zn,Cu,Mn,Mg})\text{Cl}_5$); jestem także współautorem zgłoszonego do komisji IMA potencjalnie nowego minerału badanego przez doktora Rafała Siudę.

(5) Krystalochemia minerałów z nadgrupy ałunitu

Problem krystalochemicznego zróżnicowania minerałów reprezentujących nadgrupę ałunitu, o wzorze ogólnym $AB_3(\text{TO}_4)_2(\text{OH})_6$ – gdzie A to głównie K^+ , Na^+ , H_3O^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , REE^{3+} , B – głównie Fe^{3+} , Al^{3+} , T – głównie S , P , As – został przeze mnie podjęty już na etapie doktoratu. Stwierdzone w badanym materiale podstawienia Cl^- a także niepełne obsadzenie pozycji B stały się podstawą do prowadzonych przeze mnie obecnie eksperymentów sorpcyjnych na tym materiale. Wpisują się one w problematykę immobilizacji pierwiastków toksycznych i strategicznych.

Nadgrupa ałunitu to nie tylko związki siarczanowe. Kolejna publikacja w temacie – Kruszewski & Dec (2018) – dotyczy już minerałów fosforanowych, zaliczanych do grupy plumbogummitu. Mój wkład w badania, który szacuję na 90%, polegał na opisanu wyników rentgenodyfrakcyjnych, obliczeniu parametrów komórek elementarnych metodą Rietvelda (program TOPAS), ustaleniu wzorów krystalochemicznych na podstawie analiz chemicznych z mikroobszarów oraz przeprowadzeniu syntezy i dyskusji wyników. Niektóre opisane w pracy minerały (gorceixyt, goyazyt, oraz podrzędne crandallit i florencyt-(Ce)) były na etapie tworzenia publikacji znane z innego wystąpienia w Polsce, z tego samego obszaru (Góry Świętokrzyskie), ale z wiekowo i litologicznie innych utworów. Fosforany scharakteryzowane przeze mnie wytworzyły się kosztem szczątków kostnych w piaskowcach plakodermowych, najprawdopodobniej w wyniku interakcji bioapatytu jako źródła REE, fosforu, wapnia oraz częściowo strontu, z roztworami bogatymi w bar i niekiedy krzemionkę. W pracy oznaczyłem kilka różniących się chemicznie generacji grupy plumbogummitu i wytypowałem przeławiczone z piaskowcami tufity jako możliwe źródło baru. Materiał jest interesujący ze względu na znaczące, nawet kilkunastoprocentowe (w odniesieniu do %wag. sumy tlenków) wzbogacenie w REE (pierwiastki o charakterze strategicznym). Ze względu na możliwość wykorzystania REE do wnioskowania na temat genezy badanych utworów (środowisko sedymentacji)

wykonałem krok w kierunku uzyskania tzw. diagramów pajęczych (mikrosonda elektronowa w trybie śladowym), jednak niepowodzenie analiz wskazuje na potrzebę kontynuacji badań w trybie analiz metodą ablacji laserowej (LAICPMS).

(6) Metody badania strukturalne faz mineralnych i geochemiczne faz gazowych z użyciem modelowania i innych technik zaawansowanych

- Kruszewski, 2013 – „Możliwości i ograniczenia metody Rietvelde...”. W tej konferencyjnej publikacji starałem się wskazać problemy, jakie napotkałem podczas kilkuletniej nauki metody Rietvelde w programie TOPAS (modelowanie strukturalne)
- Kruszewski, 2013a – „Komora termiczna jako narzędzie do zrozumienia...” oraz „Synthesis of diverse chemically and structurally unique substances...”. Są to również prace konferencyjne o charakterze metodycznym, powiązane z publikacją [1].

(7) Popularyzacja badań nad zjawiskiem pożarów paliw kopalnych

- Kruszewski 2010 – „Wulkany Śląska”. Jest to zwięzłe przedstawienie procesów zachodzących na płonących hałdach górnictwa węglowego oraz ich produktów.

(8) Krystalochemia minerałów z grupy mik

- Majka et al. 2016 – „Ba- and Ti-enriched dark mica...”. Praca opisuje badania nad bogatą w bar i tytan miką z wysokociśnieniowych skał Szwecji. W micy tej określiłem udziały hipotetycznych członów „oksyannitu” i „oksy-ferrokinoshitalitu” oraz z domieszki rzadkiego, bogatego w siarkę, członu anandytowego (obliczenie przez autora referatu). Praca cieszy się zainteresowaniem innych badaczy. Istnieje także jej powiązanie z moją główną tematyką badawczą: podobne miki stwierdziłem w szlakach metawęglanowych jednej z hałd GZW.