

WNIOSEK
O WSZCZĘCIE POSTĘPOWANIA HABILITACYJNEGO

Załącznik 2a

Autoreferat
(W języku polskim)

Dr Rafał Tyszk

Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska
ul Grunwaldzka 53, 50-357 Wrocław

Wrocław 2019

Handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Tyszk' followed by a stylized monogram or initials.

I. Życiorys Naukowy

Dane osobowe:

Imię i nazwisko: Rafał Tyszka

Wykształcenie:

2003 – 2008	Uniwersytet Wrocławski - Studia doktoranckie na kierunku geologia (specjalizacja Mineralogia i Petrologia)
1998 – 2003	Uniwersytet Wrocławski - Studia dzienne na kierunku geologia (specjalizacja Mineralogia i Petrologia)
1993 – 1998	Technikum im. Józefa Piłsudskiego w Łomży - (specjalizacja teleinformatyka)

Zatrudnienie i doświadczenie zawodowe:

2008 – obecnie (adiunkt)	Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, Wydział Przyrodniczo Technologiczny, Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska, Zakład Geologii i Gleb Górskich.
2003 – 2008 (doktorat)	Uniwersytet Wrocławski, Wydział Nauk o Ziemi, Instytut Nauk Geologicznych, Zakład Petrologii.

Staż:

- 2015** - 3 miesięczny pobyt na Uniwersytecie w Portsmouth jako Research Associate, finansowany z projektu Opus NCN
- 2012** - 6 miesięczny staż naukowy na Uniwersytecie Karola w Pradze, Czechy. Analizy chemiczne gleb zanieczyszczonych obecną i historyczną działalnością hutniczą.
- 2006** - Stypendium naukowe CEEPUS na miesięczny pobyt w Wiedniu (Austria) badanie morfologii cyrkonów przy użyciu mikroskopu elektronowego, analizy geochemiczne cyrkonów przy użyciu mikroskopy elektronowej i inkluzji w cyrkonach przy użyciu spektroskopii ramanowskiej.
- 2006** - Stypendium naukowe CEEPUS na miesięczny pobyt w Budapeszcie (Węgry) badanie morfologii cyrkonów przy użyciu mikroskopu elektronowego.
- 2005** - Stypendium naukowe CEEPUS na miesięczny pobyt w Grazu (Austria) analizy geochemiczne minerałów akcesorycznych przy użyciu mikroskopy elektronowej.
- 2004** - Stypendium naukowe CEEPUS na miesięczny pobyt w Salzburgu (Austria) analizy geochemiczne minerałów akcesorycznych przy użyciu mikroskopy elektronowej.

Uzyskane granty:

- 1) Grant Komitetu Badań Naukowych: „Łupki radzimowickie (kompleks kaczawski, Sudety): minerały akcesoryczne jako wskaźnik genezy”, Kierownik Grantu 05.10.2004 - 05.04.2006 grant na kwotę 26 000 PLN
- 2) „Granty badawcze dla doktorantów zwiększające potencjał innowacyjny Dolnego Śląska” II edycja Konkursu Grantów: „Mineralizacja w kopalni złota w Złotym Stoku”, Kierownik Grantu, 01.04.2006 - 31.01.2007, grant na kwotę 10 000 PLN
- 3) "Charakterystyka fazowa i chemiczna historycznych żużli z Miedzianki i Janowic Wielkich (Dolny Śląsk) oraz ich wpływ na otaczające środowisko", Wykonawca w granicie- finansowany ze środków MNiSW - 2009 - 2012r.
- 4) Grant Narodowego Centrum Nauki: „Procesy prowadzące do intensywnego wietrzenia hałd żużlowych (hałda po wytopie rud Zn i Pb w Świętochłowicach”, Kierownik Grantu, grant na kwotę 313 170 PLN zakończony w lutym 2019.

II. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA WYNIKAJĄCEGO Z ART.16 UST.2 USTAWY Z DNIA 14 MARCA 2003R. O STOPNIACH NAUKOWYCH I TYTULE NAUKOWYM ORAZ O STOPNIACH I TYTULE W ZAKRESIE SZTUKI (DZ.U.03.65.595 ZE ZM.):

TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO:

Źródła i mobilność metali potencjalnie toksycznych w żużlach i glebach silnie zanieczyszczonych antropogenicznie na podstawie badań mineralogicznych, chemicznych i izotopowych.

CYKL PUBLIKACJI POWIĄZANYCH TEMATYCZNIE STANOWIĄCYCH OSIĄGNIĘCIE NAUKOWE:

[1] **Tyszka, R.**; Pietranik, A.; Kierczak, J.; Ettler, V.; Michalievic, M.; Weber, J. (2012) Anthropogenic and lithogenic sources of lead in Lower Silesia (Southwest Poland): An isotope study of soils, basement rocks and anthropogenic materials Applied Geochemistry, 27, 6

Mój wkład: 50%, IF 2012: 1,708; ilość cytowań bez autocytowań (WoS): 11

Mój wkład w publikację (50%) polegał na (1) rozpoznaniu i zdefiniowaniu problemu badawczego, (2) zaplanowaniu badań, (3) uczestnictwie w pobraniu prób w terenie (4) przygotowaniu prób do analiz chemicznych i izotopowych, (5) interpretacji wyników, (6) napisaniu publikacji i korekcie jej zrecenzowanej wersji.

[2] **R Tyszka**, J Kierczak, A Pietranik, V Ettler, M Mihaljevič (2014) Extensive weathering of zinc smelting slag in a heap in Upper Silesia (Poland): Potential environmental risks posed by mechanical disturbance of slag deposits Applied Geochemistry, 40, 70-81

Mój wkład: 65%, IF 2014: 2,268; ilość cytowań bez autocytowań (WoS): 15

Mój wkład w publikację (65%) polegał na (1) rozpoznaniu i zdefiniowaniu problemu badawczego, (2) zaplanowaniu badań, (3) uczestnictwie w pobraniu prób w terenie (4) przygotowaniu prób do

analiz chemicznych i izotopowych, (5) interpretacji wyników, (6) napisaniu publikacji i korekcie jej zrecenzowanej wersji.

[3] **Tyszka R**, Pietranik A, Kierczak J, Ettler V, Mihaljevič M, Medyńska-Juraszek A. 2016, Lead isotopes and heavy minerals analyzed as tools to understand the distribution of lead and other potentially toxic elements in soils contaminated by Cu smelting (Legnica, Poland). *Environmental Science and Pollution Research* 23: 24350-24363.

Mój wkład: 60%, IF 2016: 2,741; ilość cytowań bez autocytowań (WoS): 2

Mój wkład w publikację (60%) polegał na (1) rozpoznaniu i zdefiniowaniu problemu badawczego, (2) zaplanowaniu badań, (3) uczestnictwie w pobraniu prób w terenie (4) przygotowaniu prób do analiz chemicznych i izotopowych, (5) separacji minerałów ciężkich i ich wstępnej identyfikacji, (6) interpretacji wyników, (7) napisaniu publikacji i korekcie jej zrecenzowanej wersji.

[4] **R. Tyszka**, A. Pietranik, J. Kierczak, G. Zieliński, J. Darling, 2018 Cadmium distribution in Pb-Zn slags from Upper Silesia, Poland: Implications for cadmium mobility from slag phases to the environment *Journal of Geochemical Exploration* 186, 215-224

Mój wkład: 55%, IF 2018: 2,858; ilość cytowań bez autocytowań (WoS): 6

Mój wkład w publikację (55%) polegał na (1) rozpoznaniu i zdefiniowaniu problemu badawczego, (2) zaplanowaniu badań, (3) interpretacji wyników, (4) napisaniu publikacji i korekcie jej zrecenzowanej wersji.

[5] A. Pietranik, J. Kierczak, **R. Tyszka**, B. Schulz, 2018 Understanding Heterogeneity of a Slag-Derived Weathered Material: The Role of Automated SEM-EDS Analyses *Minerals* 2018, 8(11), 513;

Mój wkład: 30%, IF 2018: 1,835; ilość cytowań bez autocytowań (WoS): 0

Mój wkład w publikację (30%) polegał na (1) separacji i wstępnej identyfikacji faz ciężkich, (2) uczestnictwie w interpretacji wyników analizy uwolnienia minerałów, (3) uczestnictwie w napisaniu publikacji i wykonaniu ilustracji.

Wstęp

Od zarania dziejów ludzkość łączy się w grupy i dąży do stworzenia cywilizacji. Czynnikiem decydującym o przetrwaniu i rozwoju tak zorganizowanej grupy społecznej jest stopień opanowania środowiska i wykorzystania jego zasobów. Ciągły postęp technologiczny ma jednak swoją cenę. W miarę rozwoju cywilizacji zwiększa się jej zapotrzebowanie na surowce i jednocześnie zwiększa się ilość produkowanych odpadów. Przemysł wydobywczy i przetwórczy, będące nieodzownym narzędziem rozwoju, popychają jednocześnie ludzkość ku dobrobytowi i samozniszczeniu, któremu zapobiec może jedynie właściwa i rozsądna gospodarka surowcami i odpadami.

Produkcja metali pociąga za sobą konieczność wytworzenia znacznej ilości odpadów w trakcie wydobywania ale także w trakcie przetwarzania samej rudy. Odpady po przetopieniu metali w dużej mierze stanowi żużel – zestalony stop krzemianowy, który należy w jakiejś formie składować. Nawet przy obecnych, zaawansowanych metodach pozyskanie całego metalu z rudy jest niemożliwe – należy się liczyć z pewnymi stratami, dlatego żużle, szczególnie po przetopieniu rud metali nieżelaznych są wzbogacone w metale (Piatak i inni, 2015; Mikoda i inni, 2019). Dawniej procesy wytopu były jeszcze mniej efektywne i żużle zawierały więcej metali w swoim składzie (Kierczak i Pietranik, 2011; Kądziołka i inni, 2019). Liczne z składników metalicznych żużli są również metalami potencjalnie szkodliwymi dla środowiska i co za tym idzie człowieka (Ettler i

inni, 2001; Kierczak i inni, 2009). Kluczowa jest tu postać w jakiej metale te znajdują się już po przeróbce, wewnątrz żuźla. Co prawda obecnie stosowane procesy pozwalają nam na wytworzenie żuźla o relatywnie bezpiecznym składzie, w którym metale znajdują się w postaci związanej lub jako inkluzje (w postaci nodul) w obrębie innych minerałów, głównie krzemianowych (Potysz i inni, 2018a; Mikoda i inni, 2019), nie należy jednak zapominać o żużlach z minionych epok w obrębie których materiał jest znacznie bardziej zróżnicowany (Lottermoser 2002; Kierczak i Pietranik, 2011). Takie historyczne żużle zawierają często wkładki materiału, który nie uległ przetopieniu, czy to ze względu na niedoskonały proces technologiczny, czy też ze względu na pośpiech wynikający z konieczności wykazania się jak najlepszymi wynikami (jak największe ilości przetopionego materiału były przykładowo priorytetem w polityce wydobywania lat powojennych w Polsce). Na hałdach historycznych żużli często można w ich fragmentach znaleźć zupełnie nieprzetopioną rudę złożoną pierwotnych siarczaków (Kierczak i inni, 2013; Morrison i inni, 2016). Oczywiście jest więc fakt bezpośredniego zagrożenia środowiska związanego ze składowaniem tak powstałego „niedoskonałego” żuźla. Jednak może umykać uwadze to fakt, że żużle składowane obecnie na składowiskach są tylko teoretycznie nieszkodliwym materiałem. Co prawda żużel ten składa się w dużej mierze z materiału znacznie bardziej odpornego na wietrzenie (zazwyczaj minerały krzemianowe) niż siarczki czy tlenki, jednak jest to tylko bezpieczeństwo pozorne. Skomplikowane fazy metaliczne są ciągle obecne w obrębie żużli jako wielofazowe inkluzje w minerałach krzemianowych (Mikoda i inni, 2019), a uwolnienie się metali potencjalnie szkodliwych do środowiska jest jedynie odłożone w czasie do momentu zwietrzenia „minerału gospodarza”. Symulacje wietrzenia żużli w różnych warunkach pokazują, że pewne fazy krzemianowe mogą ulegać szybkiemu rozpadowi, na przykład w charakterystycznych warunkach pH lub w roztworach wytwarzanych w glebie przez wydzieliny korzeniowe, a także przy udziale bakterii (Potysz i inni, 2018a; Potysz i inni, 2018b). Podsumowując, zarówno żużle historyczne jak i te będące produktem ubocznym obecnie zawierają wystarczające ilości metali toksycznych, że stanowią zagrożenie dla otaczającego środowiska (Ettler, 2015; Piatak i inni, 2015). Należy jednak pamiętać, że mobilność metali z żużli jest zależna od ich składu fazowego, a zrozumienie ich interakcji z otaczającym środowiskiem wymaga szczegółowej charakterystyki fazowej, często w mikroskali.

Równie niebezpieczne, co same żużle, mogą być popioły emitowane przez huty w trakcie procesu przetapiania rudy. Co prawda rosnące wymogi ochrony środowiska narzuciły stosowanie filtrów, które znacząco zmniejszają ich ilość, proces ten jednak nadal zachodzi (Jaworek et al 2019). Popioły lotne zawierają mikrocząsteczki żużli z całym ich inwentarzem metali i mogą z wiatrem przemieszczać się na duże odległości przedostając się do gleb i cieków wodnych tym samym stwarzając zagrożenie przedostania się do łańcucha pokarmowego lub rozproszone w powietrzu do dróg oddechowych (Buchet i inni, 1995; Ettler i inni, 2014). Istotną różnicą między popiołami, a żużlami jest fakt, że cząsteczki, które wchodzi w skład popiołów, są często monomineralne i wśród nich znajdują się czyste siarczki i tlenki metali nie związane wewnątrz żadnego innego minerału, tak jak ma to miejsce w żużlach (Vítková i inni, 2013). Co za tym idzie popioły są bardziej podatne na interakcje z glebą, czy wodami. Jednym z procesów stosowanych do powstrzymania migracji pierwiastków szkodliwych zawartych w żużlach jest zmiana pH gleby (zazwyczaj podniesienie pH), należy jednak pamiętać o tym, że jest to zmiana relatywnie krótkotrwała i umożliwia tylko chwilowe zatrzymanie procesów. Dodatkowo nie ma fizycznie możliwości zmiany, czy też stałego kontrolowania pH gleby na całym możliwym obszarze depozycji popiołów pochodzących z opadu atmosferycznego. Dlatego, aby zrozumieć mobilność metali związaną z dawnym i obecnym przetwórstwem metali ważne jest aby określić potencjalne zagrożenie biorąc pod uwagę możliwe silnie zróżnicowanie składowanego (żuźla) i emitowanego materiału (popiołu) – produktów ubocznych przetwórstwa metali oraz ich zmienne rozprzestrzenienie w zagrożonych obszarach.

Cel badań

Celem badań wchodzących w skład niniejszego opracowania było określenie potencjalnych zagrożeń związanych z przemysłem przetwórstwa rud metali nieżelaznych, a w szczególności zagrożeń związanych ze składowaniem odpadów pchutniczych. W swoich badaniach posługiwałem się warsztatem geochemicznym – mineralogicznym z szczególnym uwzględnieniem izotopów ołowiu [1, 2, 3], których wykorzystanie nie jest jeszcze szeroko rozpowszechnione w badaniach geośrodowiskowych Polski. Z tego powodu w początkowej fazie wykonaliśmy charakterystykę zróżnicowania izotopów Pb w szerokim spektrum skał, gleb i materiałów antropogenicznych [1]. W szczególności wykonane zostały analizy izotopów Pb zróżnicowanych gleb o możliwie jak najmniejszym wpływie zanieczyszczeń antropogenicznych, a także ich skał macierzystych. Wykonaliśmy również analizy izotopów Pb węgla, popiołów i żużli aby ustalić potencjalne źródła kontaminacji gleb. Bardziej szczegółowo przeanalizowane zostały gleby o wyraźnym zanieczyszczeniu antropogenicznym [3]. Aby dobrze zrozumieć trwający w czasie proces kontaminacji gleb przez bogaty w metale opad atmosferyczny wybrane zostały gleby w okolicach huty miedzi, a próbki pobrane zostały w różnym oddaleniu od potencjalnego źródła (komin huty), co wraz z danymi izotopowymi daje pewność pochodzenia zanieczyszczenia i jednocześnie pokazało jego zmienność w przestrzeni [3].

Następnym etapem była charakterystyka typowo antropogenicznego źródła zanieczyszczeń jakim jest hałda żużli pokutniczych [2, 4, 5]. Do tych badań wybrano hałdę z przetopu rud ołowiu, na której materiał był deponowany od ponad stu lat, co dało możliwość obserwacji materiału o dość długim czasie przebywania na hałdzie, a więc materiału, w którym mogły już zajść intensywne procesy wietrzeniowe [2, 5]. Badania hałdy miały na celu wykrycie i scharakteryzowanie ewentualnych zmienności w rozprzestrzenieniu pierwiastków w obrębie hałdy, a także charakterystykę fazową (w tym badanie minerałów ciężkich). Ponieważ w trakcie badań wykryto znaczące różnice między materiałem zewnętrznym i znajdującym się w głębszych partiach hałdy (noszącym znamiona takiego samego materiału jednak o znacznym stopniu zwietrzenia [2, 5]), za cel obrane zostało określenie procesów, które mogły doprowadzić do takich przemian. Została wykonana dogłębna charakterystyka materiału wewnątrz hałdy, a w szczególności paragenez mineralnych i ich stopnia zwietrzenia. Pozwoliło to określić trwałość materiału żużlowego pozostawionego „in situ”, a także (głównie ze względu na postępującą w owym czasie rozbiórkę hałdy) oszacować możliwe reperkusje środowiskowe związane z potencjalnym uruchomieniem metali szkodliwych w trakcie narażania materiału zwietrzałego na bezpośrednie działanie warunków atmosferycznych. Szczegółowej charakterystyce zostały poddane też żużle bogate w Cd, dające możliwość zbadania rozdziału tego szkodliwego pierwiastka pomiędzy poszczególne fazy żużlowe [4].

Całość badań pozwoliła na zweryfikowanie następujących hipotez:

- (1) Analizy izotopów Pb w glebach pozwalają wykryć różne źródła zanieczyszczeń, oszacować ilościowo proporcje pomiędzy składową antropogeniczną i naturalną w glebach oraz wstępnie scharakteryzować ścieżki przemieszczania się zanieczyszczeń w glebach. Analizy gleb powinny być interpretowane w oparciu o bazę danych izotopowych jak najszerszego spektrum skał oraz materiałów antropogenicznych. Hipoteza została zweryfikowana pozytywnie w artykułach [1, 3]
- (2) W obszarach silnie zanieczyszczonych dane z izotopów Pb są niewystarczające z powodu dominacji jednego źródła zanieczyszczenia lub podobieństw izotopowych pomiędzy źródłami, zostało to pokazane w artykule [2]
- (3) Odtworzenie procesów prowadzących do wietrzenia pierwotnych faz żużlowych powinno być oparte na kompleksowym podejściu analitycznym obejmującym analizy chemiczne całych próbek, odcieków, analizy rentgenowskie składu fazowego oraz analizy w mikroobszarze. W szczególności analizy faz ciężkich mogą dostarczyć informacji na temat przemian wtórnych, co pozwala na interpretację warunków w jakich te przemiany zachodziły, fazy ciężkie pochodzenia antropogenicznego zostały wykorzystane do rekonstrukcji procesów wietrzenia w pracach [2, 3, 5]

- (4) Wykorzystanie nowych technik w analizie żużli (ablacja laserowa sprzężona z spektrometrem mas, analiza uwolnienia minerałów) pozwala na szczegółowe rekonstrukcje mobilności pierwiastków toksycznych z żużla do otoczenia. Techniki te zostały opisane w pracach [4, 5]

Omówienie poszczególnych prac wchodzących w skład cyklu publikacji

Tyszka, R.; Pietranik, A.; Kierczak, J.; Ettler, V.; Michalievic, M.; Weber, J.(2012) Anthropogenic and lithogenic sources of lead in Lower Silesia (Southwest Poland): An isotope study of soils, basement rocks and anthropogenic materials *Applied Geochemistry*, 27, 6

Pierwszym etapem badań nad zanieczyszczeniem antropogenicznym środowiska metalami potencjalnie szkodliwymi była próba możliwie jak najbardziej logicznego i czytelnego rozgraniczenia co jest zanieczyszczeniem antropogenicznym, a co nim nie jest. Ten aspekt znajduje swoje odzwierciedlenie w omawianej pracy, gdzie zaproponowaliśmy podejście oparte na analizach izotopów Pb i zawartości Pb w glebach, które pozwoliło scharakteryzować rozprzestrzenienie Pb w glebach pochodzenia naturalnego i antropogenicznego.

W celu charakterystyki źródeł zanieczyszczeń konieczne było wytypowanie pierwiastka szkodliwego i jednocześnie jak najbardziej uniwersalnie występującego w przyrodzie, tak żeby można go było w łatwy sposób oznaczyć w szerokim wachlarzu skał i gleb. Najlepiej spełniającym tą rolę i jednocześnie posiadającym trzy łatwo mierzalne stabilne izotopy jest ołów. Jest on jednocześnie obecny w wielu rudach metali, węglach, jak również jest wydobywany jako rudy Pb, choć obecnie, ze względu na jego wpływ na środowisko i człowieka istnieje presja na jego zastępowanie mniej szkodliwymi materiałami (np. proszki wolframowe, termoplastiki, stopy Cu-Zn).

Do analiz wybrane zostało dziesięć profili glebowych. Sześć z nich usytuowano z dala od terenów zurbanizowanych, w możliwie jak najbardziej nieskontaminowanych antropogenicznie lokalizacjach. Cztery ostatnie profile zostały dla kontrastu wykonane w pobliżu potencjalnych źródeł kontaminacji. Dwa pierwsze w okolicy huty miedzi w dwóch odległościach od komina (0,5 i 2 km, dla zobrazowania różnego wpływu źródła ze zmianą odległości) i dwa kolejne w pobliżu historycznych hałd żużla po wytopie niklu i miedzi.

Dla pełnego zobrazowania charakterystyki izotopowej materiału naturalnego i zanieczyszczonego antropogenicznie, do badań wybrano również 21 próbek skalnych (granitoidy, bazalty, metamułowce, amfibolity, łupki chlorytowe, serpentynity, gnejsy i kwarc żyłowy), dziesięć próbek żużli, trzy próbki popiołów lotnych, a także traktowane jako swego rodzaju „corpus delicti”: trzy próbki węgla, trzy próbki rudy miedzi i ruda ołowiu ze względu na wykorzystanie tych materiałów w przemyśle i potencjalnie mających duże powinowactwo izotopowe do zanieczyszczeń. Dodatkowo z dala od zanieczyszczeń pobrane zostały również trzy próbki piasków pochodzenia glacialnego.

Już na podstawie samej koncentracji pierwiastków w badanych próbkach dało się ustalić, że profile w nieskontaminowanych lokalizacjach były wzbogacone w Pb w częściach przypowierzchniowych (poziom A) ale było to wzbogacenie mniej więcej dwukrotne (rzadziej trzykrotnie) w stosunku do wartości obserwowanych w dolnych częściach profili glebowych. Odminną sytuację obserwowano natomiast w profilach zanieczyszczonych antropogenicznie, tutaj koncentracja Pb w poziomach przypowierzchniowych była albo nieznacznie wyższa albo nawet kilkudziesięciokrotnie wyższa niż w poziomach głębszych, maksymalne wzbogacenie zaobserwowane w profilu glebowym dla gleby z okolic huty Legnica wynosiło 38 (Rycina 1). Analiza izotopów Pb pozwoliła oszacować, że w glebach zanieczyszczonych ołów antropogeniczny może stanowić nawet 90-95% całego bilansu ołowiu w glebie.

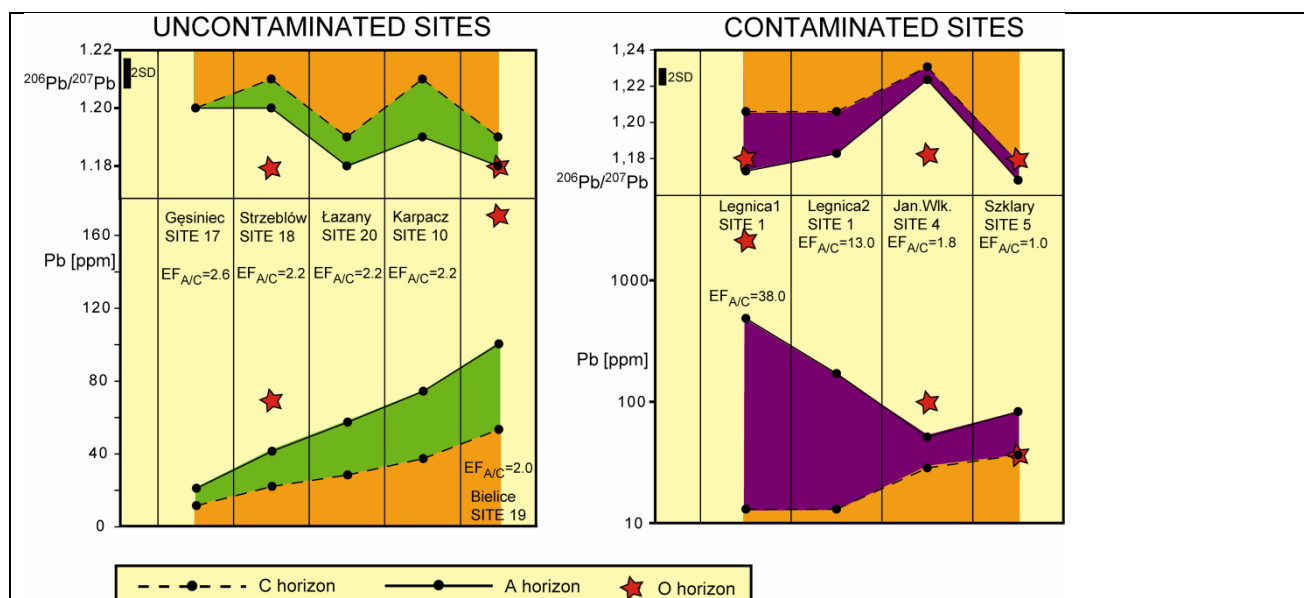
Omawiana praca była pierwszą wykorzystującą analizy izotopów Pb do oszacowania proporcji pomiędzy Pb naturalnym i pochodzącym z zanieczyszczeń w glebach Dolnego Śląska (i Polski). Izotopy Pb mogą rozróżnić Pb pochodzący z różnych źródeł, ale tylko pod warunkiem, że będzie

się on różnił izotopowo (Komarek i inni, 2008). Analiza izotopowa Pb w skałach macierzystych przyniosła zadowalające rezultaty i wykazała, że większość badanych skał podłoża ma zdecydowanie odmienny stosunek izotopowy niż materiał zaklasyfikowany jako marker pochodzenia antropogenicznego zanieczyszczeń (popioły, żużle, węgle i rudy). Stosunek izotopowy $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ w glebach niezanieczyszczonych okazał się wyższy, a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ niższy niż w materiale antropogenicznym. Wyjątkiem okazały się serpentyny i amfibolity, które charakteryzowały się stosunkami $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ niższymi niż w zanieczyszczeniach, jednak w związku z niewielką zawartością Pb w tych skałach, nie stanowią one znaczącego wkładu w ogólny bilans Pb.

Niestety analiza „źródeł antropogenicznych” (węgle, rudy, żużle i popioły) w omawianej pracy wykazała, że ich stosunki izotopowe są na tyle zbliżone, że nie jest możliwe rozróżnienie ich, a tym samym precyzyjne podanie źródła zanieczyszczeń.

Mimo tego, niewątpliwym atutem analizy izotopowej profili na podstawie izotopów Pb okazała się, oprócz rozgraniczania materiału naturalnego i zanieczyszczonego możliwość odróżnienia materiału glebowego powstałego *in situ* i naniesionego w postaci powierzchniowych ruchów masowych, a w niektórych przypadkach również materiału eolicznego. Idealnym przykładem możliwości wykorzystania izotopów Pb do śledzenia takiego procesu były profile wykonane na skale ultramaficznej (Wzgórze Popiel, Sudety).

Naszą uwagę w trakcie analizy wspomnianych profili zwróciła również ogólna homogeniczność obserwowana w stosunku izotopowym ołowiu $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ w poziomach O (przypowierzchniowych, Rycina 1). Niezależnie czy dany profil uznawany był za zanieczyszczony antropogenicznie czy nie, stosunki te niewiele się od siebie różniły. Co wydaje się jeszcze bardziej zastanawiające, stosunki te nie wydają się być powiązane z sytuacją w poziomach znajdujących się bezpośrednio poniżej (A) i czasem stosunek ołowiu $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ był wyższy, a czasem niższy niż w głębszych warstwach gleby (Rycina 1). Zaistniała sytuacja nasuwa więc przypuszczenie, że poziomy przypowierzchniowe znajdują się pod wpływem bliżej nieokreślonego procesu prowadzącego do homogenizacji ich składu izotopowego. Można przypuszczać, iż jest to proces związany z kontaminacją ołowiem pochodzenia atmosferycznego (Klaminder et al 2011), choć część autorów podnosi również możliwość homogenizacji związanej z interakcją litosfery i biosfery (Reimann et al 2007).



Rycina 1 (modyfikacja za artykułem [1]) pokazująca stosunki izotopów Pb oraz zawartości Pb w glebach oddalonych od punktowych źródeł zanieczyszczeń i umiejscowionych w okolicy takich źródeł. Na uwagę zasługują analizy izotopowe poziomów O (gwiazdki), charakteryzujące się homogenicznym stosunkiem $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ niezależnym od niżej leżących gleb, ani od zawartości Pb w tych glebach.

Podsumowując całościowy bilans przeprowadzonych badań utwierdził nas jednak w przekonaniu, że analizy izotopowe mogą być użytecznym narzędziem w rozgraniczaniu zanieczyszczeń

antropogenicznych od materiału pochodzenia naturalnego, jednak dla lepszego i bardziej całościowego podejścia do tematu dobrym rozwiązaniem byłoby pozyskanie materiału nie tylko z badanych profili glebowych ale również materiału będącego potencjalnym źródłem zanieczyszczenia. Również jednym z ważniejszych końcowych wniosków powyższych badań jest fakt bardzo szerokiego spektrum stosunków izotopowych Pb skał na Dolnym Śląsku (ołów $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ w granicach 1,17-1,38), a co za tym idzie możliwość wystąpienia podobnych stosunków izotopowych również w glebach. W tym kontekście wysoce problematyczne jest stosowanie standardowego stosunku izotopowego dla znormalizowanej skorupy ziemskiej jako wartości progowej w modelach określania udziału antropogenicznego Pb w całościowym udziale Pb, gdyż modelowanie to tym samym może nawet o połowę zaniżyć ilość antropogenicznego Pb w glebie.

Niewątpliwym minusem okazało się znaczne podobieństwo izotopowe możliwych antropogenicznych źródeł zanieczyszczeń, co jest jako takie problemem lokalnym i wiąże się z wykorzystywaniem zarówno w przypadku węgla, jak i rud głównie miejscowego materiału (pochodzących z Polski rud Pb, Cu i węgla). Sytuacja jaką w tym wypadku obserwujemy jest zbliżona do wyników opracowywanych przez naszych południowych sąsiadów, z tą tylko różnicą, że w Czechach oprócz wyraźnych sygnałów pochodzących od węgla i rud (stosunek izotopowy ołowiu $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ w granicach 1,17-1,18), bardzo czytelny jest również sygnał zanieczyszczeń spowodowanych stosowaniem benzyny ołowiowej (stosunek izotopowy ołowiu $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ poniżej 1,17). Zaistniałe okoliczności skłaniają do konkluzji, iż pomimo stosowania przez wiele lat benzyny ołowiowej w naszym kraju zanieczyszczenie nią spowodowane nie znajduje jasnego odzwierciedlenia w ogólnym obrazie zanieczyszczeń antropogenicznych. Alternatywnie, co jest niestety bardziej prawdopodobne, sygnał ów jest w większości przypadków po prostu zagłuszany w generalnym kontekście skażenia środowiska. Badania przeprowadzone dla gleb w rejonach bardziej zurbanizowanych wskazują na dodatkowe źródło zanieczyszczenia, którym może być benzyna (Tyszka i inni, 2013), a bezsprzeczne skażenie Pb pochodzącym z benzyny ustalono dla gleb pobranych w odległości kilku metrów od drogi krajowej 98 (Gmochowska i inni, po recenzji). Kontynuując jednak rozważania na temat wyżej wspomnianego problemu rozdzielania zanieczyszczeń powodowanych przetopem rud metali od tych powstałych na skutek spalania węgla jedynym wyjściem wydaje się połączenie analizy izotopowej Pb z analizą zawartości innych metali. Dobrym przykładem mogła by być wzrastająca zawartość Cu w kierunku powierzchni profilu, co byłoby wskaźnikiem kontaminacji spowodowanej emisjami zanieczyszczeń związanymi z przetopem rudy Cu.

Tyszka R, Pietranik A, Kierczak J, Ettler V, Mihaljevič M, Medyńska-Juraszek A. 2016, Lead isotopes and heavy minerals analyzed as tools to understand the distribution of lead and other potentially toxic elements in soils contaminated by Cu smelting (Legnica, Poland). *Environmental Science and Pollution Research* 23: 24350-24363.

Tereny wokół huty w Legnicy znalazły się w centrum naszego zainteresowania z kilku powodów. Pilotażowe badania wykonane na tym obszarze w trakcie poprzedniego projektu [1] pokazały duże skażenie gleb. Jednak obszar ten został wybrany głównie z powodu możliwości zbadania obszaru silnie skażonego przez pojedyncze źródło zanieczyszczeń, czyli opad atmosferyczny pochodzący z wieloletniej działalności huty. Również dla lepszego testowania modeli mobilności metali pochodzenia naturalnego i tych z zanieczyszczeń nie bez znaczenia pozostaje fakt, że huta zlokalizowana jest na obszarze o małym zróżnicowaniu skał podłoża. Zminimalizowanie zróżnicowania izotopów Pb w tym kontekście spowodowało, że wybrany obszar był znakomitym terenem doświadczalnym, który pomógł w zrozumieniu zróżnicowania stosunków izotopowych Pb z głębokością w profilach glebowych i pozwolił na interpretację wyników w kontekście dominującego źródła zanieczyszczeń oraz procesów przemieszczania się pierwiastków toksycznych w głąb gleby. Prosty schemat typu „homogeniczna izotopowo gleba – homogeniczne izotopowe punktowe źródło zanieczyszczeń” pozwolił na bardziej szczegółowe wykorzystanie izotopów Pb do modelowania proporcji pomiędzy Pb pochodzenia antropogenicznego, a Pb pochodzącym z

źródeł naturalnych. Połączenie wyników izotopowych z obserwacjami wykonanymi na minerałach ciężkich pozwoliło na lepsze zrozumienie sposobów rozmieszczenia Pb w profilach glebowych.

Do analiz wybrane zostało jedenaście profili glebowych zlokalizowanych w różnych odległościach (od 100m do 2km) od komina huty, który jak wyżej wspomniano traktowany jest jako emitent zanieczyszczeń. W miarę możliwości profile pobierane były parami: jeden na terenach uprawnych/łąkach i jeden w terenie zalesionym. W każdym z profili pobrano od 3 do 5 próbek, w zależności od skomplikowania sytuacji w profilu glebowym ale zawsze pierwsza próbka na głębokości 0-10cm (O), druga 10-20cm (A) i kolejne (co najmniej jedna) poniżej do 1 metra. Jako materiał referencyjny do charakterystyki składu źródeł zanieczyszczeń wykorzystano cztery próbki żużla i trzy popiołów lotnych wspomniane już w artykule [1].

W zebranych w ten sposób materiale wykonane zostały analizy izotopowe $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Dla lepszego zobrazowania mobilności zanieczyszczeń, wykonane zostały również analizy chemiczne, ze szczególnym uwzględnieniem pierwiastków potencjalnie toksycznych (ICP-MS) oraz analizy ekstraktów z EDTA (na zawartość pierwiastków i izotopy Pb). Z czterech próbek wykonano również preparaty nasypowe minerałów ciężkich, które następnie poddano analizie LSU-SEM z obrazowaniem BSE i zebrano spektra EDS. Dodatkowo w żużlach dokonano dokładnej analizy faz na mikrosondzie elektronowej Cameca SX100.

Ogólny wniosek z przeprowadzonych badań nie przyniósł większego zaskoczenia i przeanalizowany teren wykazał, tak jak początkowo zakładano, typowy obraz obszarów zanieczyszczonych przez opad atmosferyczny, to jest wysokie zanieczyszczenie poziomów przypowierzchniowych i relatywnie szybki spadek zawartości pierwiastków toksycznych w głąb profilu. Podobne charakterystyki poziomów glebowych zaobserwowane zostały w wielu miejscach na świecie i są one wiązane z opadem atmosferycznym produkowanym przez np. hutnictwo (Chopin and Alloway 2007), czy np. zanieczyszczeniami związanymi z korzystaniem z benzyn ołowiowych (Kuang et al 2013). Co znamienne dla tego typu zanieczyszczeń zawartość PTE (pierwiastków potencjalnie szkodliwych) spada w profilach glebowych wraz ze wzrastającą odległością od źródła zanieczyszczeń (Medyńska and Kabała 2010). To oczywiście pozwala w rozwiązać wątpliwości co do potencjalnego źródła kontaminacji bez uciekania się do tak zaawansowanych badań jak analiza izotopowa. Sama analiza zawartości pierwiastków jest wystarczająca i dla źródeł liniowych, jak drogi (w przypadku gdy główne zanieczyszczenie stanowiły benzyny ołowiowe) rozkład zawartości pierwiastków (w planie poziomym) jest zupełnie inny niż dla źródeł punktowych jak np. komin huty, czy elektrowni. Jednak nasza praca pokazała, że w tak oczywistych sytuacjach można wykorzystać modelowanie izotopowe do potwierdzenia, nie tylko co było źródłem zanieczyszczeń, ale także do określenia w jakich formach następuje migracja ołowiu i w jakich formach zanieczyszczenia mogą być rozprzestrzenione w glebach. Analizy izotopowe ołowiu potwierdzają antropogeniczne pochodzenie zanieczyszczeń w górnych partiach profili glebowych. Ponadto na podstawie analiz izotopowych stwierdzono, że gleby w których znajdowano fragmenty żużli (o wysokiej zawartości ołowiu) w obrębie profilu miały generalnie wysokie zawartości ołowiu i niskie stosunki izotopowe $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. W stosunku do powyższych, gleby zanieczyszczone przez opad atmosferyczny miały niższe zawartości ołowiu i również niskie stosunki izotopowe $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, a gleby zanieczyszczone roztworami powstałymi w skutek wietrzenia żużli i pyłów atmosferycznych miały najniższe zawartości ołowiu i podobnie niskie stosunki $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Rycina 2). Również modelowanie pozwoliło na szczegółową analizę ilościową i pokazało, że zawartość ołowiu antropogenicznego waha się w zależności od odległości od źródła zanieczyszczenia i, że w górnych trzydziestu centymetrach profili glebowych stanowi ona od kilku do nawet stu procent. W głębszych warstwach profili wartości te są generalnie niższe i sięgają maksymalnie sześćdziesięciu pięciu procent. Niestety wartości te oznaczają, że część ołowiu antropogenicznego przemieszcza się (bądź przemieszczała) w głąb profilu glebowego wraz z roztworami glebowymi. Implikuje to, że ołów i prawdopodobnie inne pierwiastki toksyczne ulegają w ten sposób mobilizacji, co może nieść poważne skutki dla środowiska.

Dla sprawdzenia informacji uzyskanych z modelowania izotopów Pb przeprowadziliśmy identyfikację faz odpowiedzialnych za wiązanie ołowiu i innych zanieczyszczeń w badanych

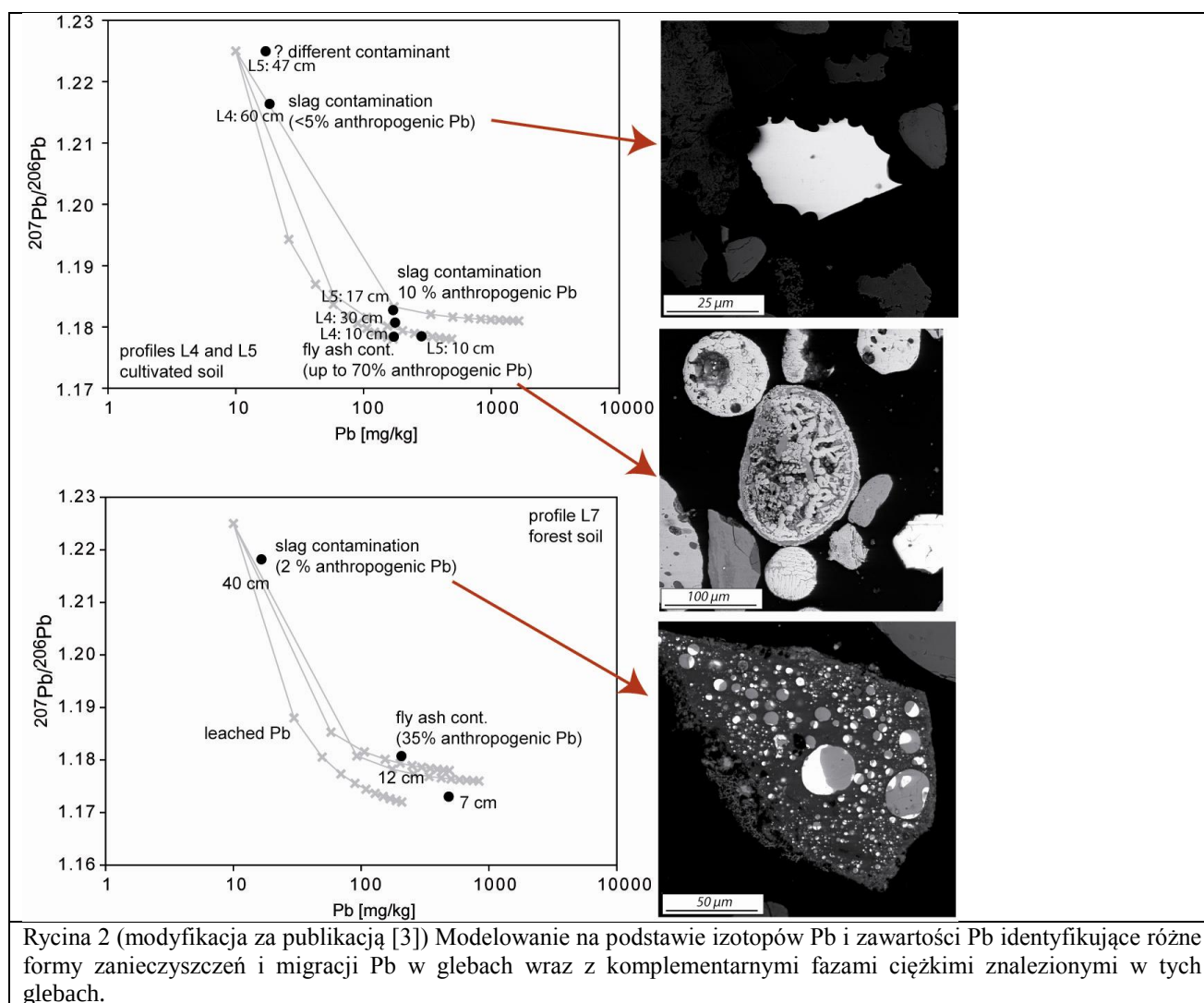
profilach glebowych (Rycina 2). Patrząc na zróżnicowanie możliwych ścieżek migracji Pb w glebach, oczekiwaliśmy potwierdzenia tego procesu w występowaniu zróżnicowanych faz wiążących Pb na różnych etapach wietrzenia. Wyszliśmy z założenia, że skoro pierwiastki potencjalnie szkodliwe w zanieczyszczonych glebach pochodzą z cząsteczek emitowanych przez znane źródło zanieczyszczeń to najprostszym sposobem analizy faz transportujących te pierwiastki będzie przyjrzenie się wyżej wspomnianym cząsteczkom. W przypadku huty Legnica są to popioły emitowane przez komin. Co ciekawe, większość cząsteczek lotnych zawierających metale ciężkie i metaloidy ma dużą gęstość właściwą, co oznacza że można je bardzo łatwo odseparować nawet w próbkach glebowych przez separację frakcji minerałów ciężkich. Cechą charakterystyczną jest również forma występowania faz w pyłach: w dużej części są to sferule, krople i wszelkiego rodzaju formy owalne. Warto również nadmienić, że nawet formy wtórne powstające w trakcie wietrzenia faz pierwotnych nadal posiadają wysoką gęstość właściwą i pozostają we frakcji ciężkiej.

Na potrzeby tego badania przeanalizowane zostały dwa profile glebowe: jeden usytuowany na łące, a drugi w terenie zalesionym. W próbkach znalezione liczne formy kuliste. W badanych nodulach zaobserwowano między innymi ołów w postaci metalicznej, który jest zazwyczaj rzadkością w takich warunkach, gdyż na ogół szybko ulega wietrzeniu (Cao et al 2003), jednak w badanych fazach ołów był w większości wypadków okludowany przez siarczki miedzi lub szkliwo krzemianowe, które izolują go od bezpośredniego wpływu środowiska. Taka forma występowania Pb powoduje, że wietrzenie ziaren ogranicza się zazwyczaj do zewnętrznych części nodul, a faza Pb nie zostaje zwietrzała. Podobna sytuacja widoczna jest w przypadku sferul zawierających miedź. Jest to miedź w postaci siarczków i ziarna te są zwietrzałe na ogół w najbardziej zewnętrznej części (prawdopodobnie jeszcze w czasie przemieszczania się w atmosferze) w przeciwieństwie do ziarn okludowanych np. szkliwem krzemianowym, w których siarczek ten pozostaje nienaruszony. W przypadku wietrzenia faz pierwotnych zaobserwowano, że Pb i inne metale/metaloidy przechodzą do faz wtórnych, w których formują własne kryształy lub krystalizują na obrzeżach faz wtórnych i w ich spękaniach. Ogólna obserwacja zastanych w minerałach ciężkich faz pierwotnych i wtórnych nasuwa wniosek, że mobilizacja metali/metaloidów do środowiska jest kontrolowana głównie przez szybkość postępującego wietrzenia. Nie wszystkie fazy jednak ulegają wietrzeniu w tym samym stopniu i na przykład krzemiany ołowiu (również występujące w frakcji ciężkiej) zdają się nie poddawać temu procesowi.

W przypadku analiz minerałów ciężkich pochodzenia atmosferycznego warto nadmienić również, że ich ziarna były znajdowane w badanych profilach również poniżej głębokości 30 cm, co ze względu na wielkość cząstek może być trudne do wytłumaczenia zwykłą migracją w głąb profilu. Taka sytuacja może być zatem wynikiem zabiegów agronomicznych (np. głęboka orka) i dotyczy również próbek uzyskanych z profili pobranych w terenie zalesionym, gdyż teren ten był również głęboko przeorany po nawiezieniu dużej dawki obornika i silnym zwapnowaniu. Dopiero potem teren ten zalesiono. Co ciekawe próbki gleb z obszarów zalesionych zawierają jedynie niezwietrzałe cząsteczki pyłów (frakcja odporna na wietrzenie), natomiast próbki gleb z terenu uprawianego rolniczo zawierają cząsteczki niezwietrzałe i zwietrzałe. Taki stan należy wiązać z ciągłym użytkowaniem terenów rolniczych, co w efekcie powoduje stały dopływ cząstek w głębsze partie profilu glebowego. W terenach zalesionych ze względu na brak takich zabiegów materiał antropogeniczny ulega rozpadowi i cząsteczki nieodporne na wietrzenie ulegają z czasem zanikowi. Podsumowując w artykule pokazaliśmy dużą zgodność między zaproponowaną przez nas metodą modelowania wyników izotopów Pb, a obserwacjami przeprowadzonymi na podstawie minerałów ciężkich (Rycina 2).

Tereny wokół huty Legnica są silnie skontaminowane pierwiastkami potencjalnie szkodliwymi, jednak realny problem zagrożenia ze strony tych zanieczyszczeń rozpatrywano już wiele lat temu i w celu zapobieżenia rozprzestrzenieniu się tego zagrożenia zastosowano zabiegi alkalizujące okoliczne gleby (Medyńska-Juraszek and Kabała 2012). Analizując obecny chemiczny skład gleby można dojść do wniosku, że zabieg ten przyniósł generalnie zamierzony skutek i większość pierwiastków potencjalnie szkodliwych została zatrzymana w górnych jej warstwach.

Jednak ogólny bilans przeprowadzonych badań nie niesie niestety pozytywnego przekazu. Ponad trzydzieści procent ołowiu, miedzi i kadmu zawartego w badanych glebach można wyekstrahować z gleby przy pomocy EDTA, co oznacza ich znaczną mobilność i sugeruje, że możliwa jest migracja tych pierwiastków w głąb profilu. Dodatkowo analiza izotopowa ołowiu wskazuje na to, że większość tych metali jest pochodzenia antropogenicznego (stosunki izotopowe plasują się w zakresie typowym dla popiołów lotnych emitowanych z huty Łegnica oraz żużli z wytopu rud miedzi). Co ciekawe duża zawartość metali ciężkich w glebie pomimo znacznego zmniejszenia emisji z komina huty wskazuje na to, że zabiegi alkaliczowania gleby przyniosły zakładany skutek i większość metali/metaloidów pozostała związana w glebie. Niestety taki stan (pozostawanie pierwiastków w stanie związanym w sztucznie zalkalizowanej glebie) należy traktować jako metastabilny i liczyć się z możliwością uruchomienia potencjalnie szkodliwych pierwiastków w przyszłości. Analizy ekstraktów EDTA wskazują też na znacznie większą zawartość ołowiu antropogenicznego w głębszych warstwach profili w próbkach pochodzących z gleb wykorzystywanych rolniczo, co można wiązać z ciągłym przemieszczaniem zanieczyszczeń podczas zabiegów agronomicznych, które nie zachodzi obecnie (od kilkudziesięciu lat) w przypadku gleb zalesionych.



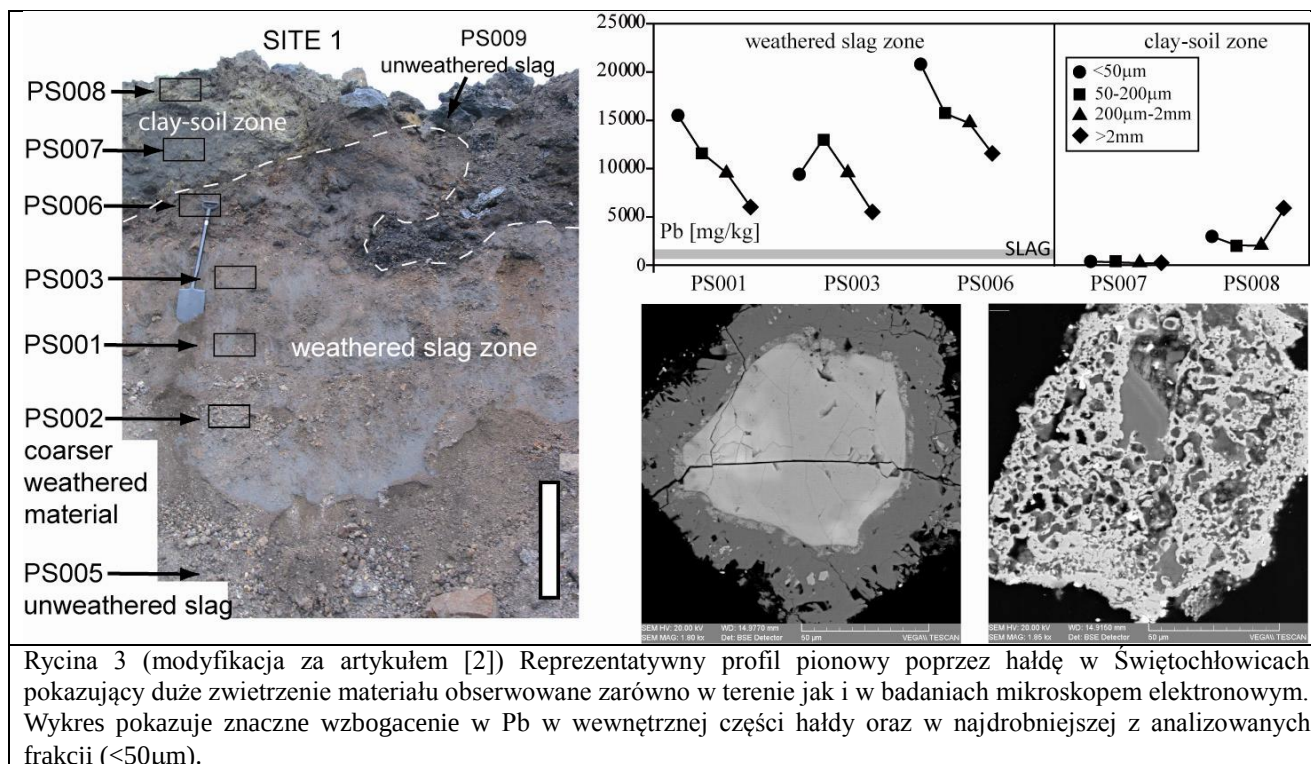
Tyszka R, J Kierczak, A Pietranik, V Ettler, M Mihaljevič (2014) Extensive weathering of zinc smelting slag in a heap in Upper Silesia (Poland): Potential environmental risks posed by mechanical disturbance of slag deposits Applied Geochemistry 40, p 70-81

Badania objęły hałdę żużli po wytopie rud cynku, na której materiał składowano od ponad stu lat. Materiał ten uznaliśmy za szczególnie interesujący przede wszystkim ze względu na długość czasu ekspozycji na czynniki zewnętrzne ale również ze względu na relatywnie duży rozmiar hałdy i możliwy dostęp do w miarę pełnego profilu od powierzchni do spodu hałdy. W momencie rozpoczęcia prac badawczych hałda znajdowała się w trakcie procesu usuwania i rekultywacji, co spowodowało odsłonięcie wcześniej niedostępnych fragmentów znajdujących się we wnętrzu hałdy i rzuciło nowe światło na procesy mogące mieć miejsce we wnętrzu takiego składowiska. Już rozpoczynając badania wychodziliśmy z założenia, że analizując zewnętrzne warstwy hałdy można mieć mylne wyobrażenie o procesach zachodzących we wnętrzu składowiska. Standardowa odkrywka terenowa przy badaniach geologicznych, czy gleboznawczych rzadko sięga poniżej głębokości 1,5-2 metry, co jest często podyktowane względami praktycznymi, czy po prostu uciążliwością takiego przedsięwzięcia. Tymczasem w tak dużym obiekcie procesy zachodzące we wnętrzu mogłyby hipotetycznie, przekształcać składowany materiał w znacznym stopniu, co jednakże nie byłoby widoczne w zewnętrznych jego częściach.

Ponieważ hałda Świętochłowicka ma już ponad sto lat pierwotny żużel był deponowany na powierzchni przez długi czas bez żadnych barier separujących go od środowiska, a więc możliwa była jego interakcja z otoczeniem. W trakcie pierwotnych oględzin i typowania miejsc poboru prób stwierdziliśmy znaczne różnice między zewnętrznymi częściami hałdy i jej wnętrzem. Materiał wewnętrzny nosił znamiona znacznie większego wpływu wietrzenia chemicznego, zaobserwowaliśmy również warstwy mogące odpowiadać próbom rekultywacji na pewnym etapie składowania żużli (Rycina 3, zdjęcie).

Do szczegółowych badań wytypowaliśmy trzy profile (Rycina 3 przedstawia przykładowy profil), a pobrane próbki poddane zostały między innymi analizom chemicznym (pierwiastki główne i śladowe), analizom izotopów Pb, analizom odcieków z EDTA, analizom XRD, a także wyseparowano z nich minerały ciężkie i rozdzielono na frakcję magnetyczną i niemagnetyczną. Oprócz tego z profili pobrane zostały fragmenty żużli, które również poddano analizom chemicznym na zawartość pierwiastków głównych i śladowych, a także analizom izotopowym Pb.

W trakcie analiz stwierdziliśmy, że strefa zwietrzała (we wnętrzu) zawiera głównie materiał wtórny i niewielkie fragmenty rozdrobnionego i zwietrzałego żużla. Głównymi minerałami wtórnymi jakie zaobserwowano w wewnętrznych częściach hałdy był gips i hematyt i były to również minerały widoczne w niewielkich ilościach na powierzchniach spękań w żużlach zewnętrznych części składowiska. Fazy takie jak siarczki, willemity, melilit, oliwin czy pirokseny w większości lub częściowo uległy zwietrzeniu (Rycina 3, obrazy SEM). Dodatkowo żużle, widoczne w zewnętrznych partiach jako dobrze zdefiniowane fragmenty różnych rozmiarów (nawet do kilku metrów), we wnętrzu występowały jako nieliczne i niewielkie (do kilku centymetrów) i zwietrzałe fragmenty. Taka sytuacja pozwala zakładać, że materiał obserwowany we wnętrzu hałdy uległ silnemu wietrzeniu związanemu z oddziaływaniem czynników nie występujących w częściach zewnętrznych lub mających zdecydowanie mniejsze natężenie. Materiał żużlowy w partiach zewnętrznych był do tej pory opisywany jako niezwieterzały lub noszący słabe oznaki wietrzenia (Puziewicz et al 2007, Bril et al 2008), natomiast procesy zachodzące we wnętrzu hałdy doprowadziły do silnego zwietrzenia składowanego materiału i w dużej mierze do jego homogenizacji. Proces ten był na tyle intensywny, że pomimo iż stwierdzono różniące się typy żużli w różnych częściach hałdy, to materiał w jej wnętrzu jest zwietrzały w mniej więcej tym samym stopniu, a ewentualne różnice można uznać za niewielkie.



Materiał zwietrzały wykazuje duży stopień homogeniczności, można zatem domniemywać, że na etapie wietrzenia materiału dochodziło tu do mobilizacji i przemieszczania się pierwiastków, a także do późniejszego ich wytrącania w postaci faz wtórnych o bardziej homogenicznym składzie niż materiał pierwotny. Bliższa analiza nowo powstałych faz i próba korelowania ich z możliwymi warunkami panującymi we wnętrzu hałdy przynosi zaskakujące rezultaty. Minerale takie jak jarosyt, który krystalizuje w warunkach pH poniżej 3 i kalcyt, który preferuje pH bardziej neutralne, wskazują na to, że warunki wewnątrz hałdy nie były stałe i prawdopodobnie zmieniały się w czasie. Większość minerałów pierwotnych obserwowanych w częściach zewnętrznych, we wnętrzu po prostu zanika lub jest porowata i znajduje się w otoczce minerałów wtórnych, jedynie spinele, które są odporne na szeroki zakres warunków wietrzenia chemicznego są dobrze reprezentowane w dolnych partiach hałdy. Ponieważ wietrzenie i zanik w dolnych partiach dotyczy również krzemianów, należy domniemywać, że wietrzenie chemiczne odbywało się w warunkach kwaśnych (Ettler et al 2002), co pozostaje w zgodzie z warunkami panującymi na tym obszarze jeszcze kilkanaście/kilkadziesiąt lat temu (większość dwudziestego wieku), kiedy to występowały tam kwaśne deszcze. Krystalizację węglanów i siarczanów należy natomiast wiązać z późniejszym epizodycznym podniesieniem się pH. Możliwe jest, że zmiany pH wewnątrz hałdy odbywały się cyklicznie i mogły być powiązane z cyklem rocznym, co w efekcie doprowadziło do tak intensywnego wietrzenia. Z czasem, ze względu na drobniejszy materiał we wnętrzu hałdy, proces ten, ze względu na powolną infiltrację wód opadowych i dłuższą ekspozycję materiału na czynniki chemiczne, ulegał intensyfikacji. W tych warunkach nowo krystalizujące fazy blokowały kierunki przepływu wody doprowadzając do spotęgowania procesu wietrzenia.

Obserwowana sytuacja skłoniła nas zatem do zaproponowania następującego modelu wietrzenia na hałdzie:

- ”świeży” materiał składowany na hałdzie jest infiltrowany przez kwaśne wody opadowe, co powoduje rozpad faz pierwotnych (zwłaszcza we wnętrzu hałdy gdzie przepływ wody jest spowalniany przez samą strukturę hałdy, jak też słabą przepuszczalność gruntów znajdujących się pod hałdą),

- krystalizujące fazy wtórne dodatkowo blokują ścieżki przepływu wody intensyfikując procesy zachodzące we wnętrzu hałdy,

-w trakcie zachodzących procesów materiał wnętrza hałdy buforował odczyn wody opadowej podwyższając jej pH, natomiast kolejne opady powodowały ponowne obniżenie pH i proces ten odbywał się cyklicznie (sezonowo?)

Ze względu oczywiście na relatywnie długi czas składowania wyżej wymienionego materiału, wietrzenie chemiczne było długotrwałe.

Należy zwrócić uwagę, że analizy chemiczne pokazały znaczne wzbogacenie faz wtórnych we wnętrzu składowiska w potencjalnie szkodliwe pierwiastki, uruchomione prawdopodobnie w trakcie wietrzenia faz pierwotnych. Minerale, z którymi pierwiastki te obecnie są powiązane, to głównie gips i hematyt, a zatem fazy silnie narażone na wietrzenie w przypadku ekspozycji wewnętrznych części składowiska na warunki atmosferyczne. Co ciekawe, z analizy zastanego materiału można wysnuć wniosek, że hałda w stanie nienaruszonym stanowiła składowisko relatywnie bezpieczne, gdyż metale uruchamiane w trakcie wietrzenia trafiały do jej wnętrza, gdzie były zatrzymywane przez krystalizujące fazy wtórne (minimalizujące tym samym wpływ hałdy na środowisko). Zastana w trakcie badań próba mechanicznego usuwania części hałdy mogła zatem doprowadzić do uruchomienia wielu szkodliwych pierwiastków (między innymi Pb, As, Cu, Cd, Sb, Sn i Ag). Co trzeba podkreślić, największe koncentracje wyżej wymienionych pierwiastków zaobserwowane zostały we frakcjach najdrobniejszych, co oznacza, że materiał ten z łatwością może być przenoszony przez wiatr, wodę, czy po prostu ulec wietrzeniu chemicznemu (Rycina 3, wykres).

W omawianej pracy wykorzystane zostały również izotopy Pb, ale z powodu dominacji Pb pochodzącego z przetopu galeny z złóż polskich, nie wykazaliśmy zróżnicowania izotopowego, a większość stosunków izotopowych $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ oscylowała wokół 1,18, czyli wartości podobnych do sygnału izotopowego pochodzącego od zanieczyszczeń zanalizowanego w zróżnicowanych materiałach z Dolnego Śląska [1,3]. Jedynie wyższe $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ zaobserwowano w tzw. „strefie ilasto-glebowej” (clay-soil zone, Rycina 3) co zainspirowało nas do dalszych, bardziej szczegółowych badań tej strefy w ramach projektu NCN [5].

R. Tysza, A. Pietranik, J. Kierczak, G. Zieliński, J. Darling, 2018 Cadmium distribution in Pb-Zn slags from Upper Silesia, Poland: Implications for cadmium mobility from slag phases to the environment, *Journal of Geochemical Exploration* Vol. 186, March 2018, Pages 215-224

W celu bliższego przyjrzenia się procesom kontrolującym uruchamianie pierwiastków potencjalnie szkodliwych zaobserwowanych już w trakcie badań opisanych w artykule [2] (powyżej), naszą uwagę skierowaliśmy na jeden z nich. Kadm jest uznawany za szczególnie niebezpieczny dla zdrowia (Witeska et al 2014) i łatwo ulegający uruchamianiu w warunkach naturalnych (Cabala and Teper 2007), jednak słabo poznane jest jego zachowanie w trakcie procesu przetopu rudy. Wiadomym jest, że kadm w trakcie przetopu, przechodzi częściowo do wytapianego metalu, a częściowo do żużla, jednak wewnątrz żużla jego zachowanie jest niejasne. Badania rozprzestrzenienia Cd w żużlach nie były dotąd prowadzone, gdyż zawartości Cd są niewielkie i trudne do pomiarzenia *in situ*. Jednak obecność materiału o bardzo wysokich zawartościach Cd w żużlach ze Świętochłowic (do 575 mg/kg) pozwoliła na uzyskanie materiału, który mógł być zbadany szczegółowo np. za pomocą mikrosondy elektronowej. Uważamy, że dane na temat rozprzestrzenienia Cd w fazach żużlowych uzyskane w ramach tego artykułu mogą być użyte do zrozumienia procesów zachowania Cd również w innych żużlach, gdyż rozdział Cd między różne fazy i reszkowy stop żużlowy jest prawdopodobnie podobny.

W celu prześledzenia procesów jakie mogą mieć wpływ na zachowanie kadmu w żużlach do niniejszych badań wybraliśmy próbki żużli wcześniej wspomniane w artykule [2]. Żużle przeanalizowane zostały przy użyciu mikrosondy elektronowej Cameca SX100 (mapowanie pierwiastków BSE, obrazy EDS, analizy ilościowe WDS), a także zbadaliśmy w ich obrębie zawartości pierwiastków śladowych przy użyciu ablacji laserowej sprzężonej z spektrometrem mas (LA-ICP-MS - Laser Ablation Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometer, metoda ta pozwala na zbadanie zawartości metali szkodliwych *in situ*, które są poniżej progu wykrywalności mikrosondy elektronowej).

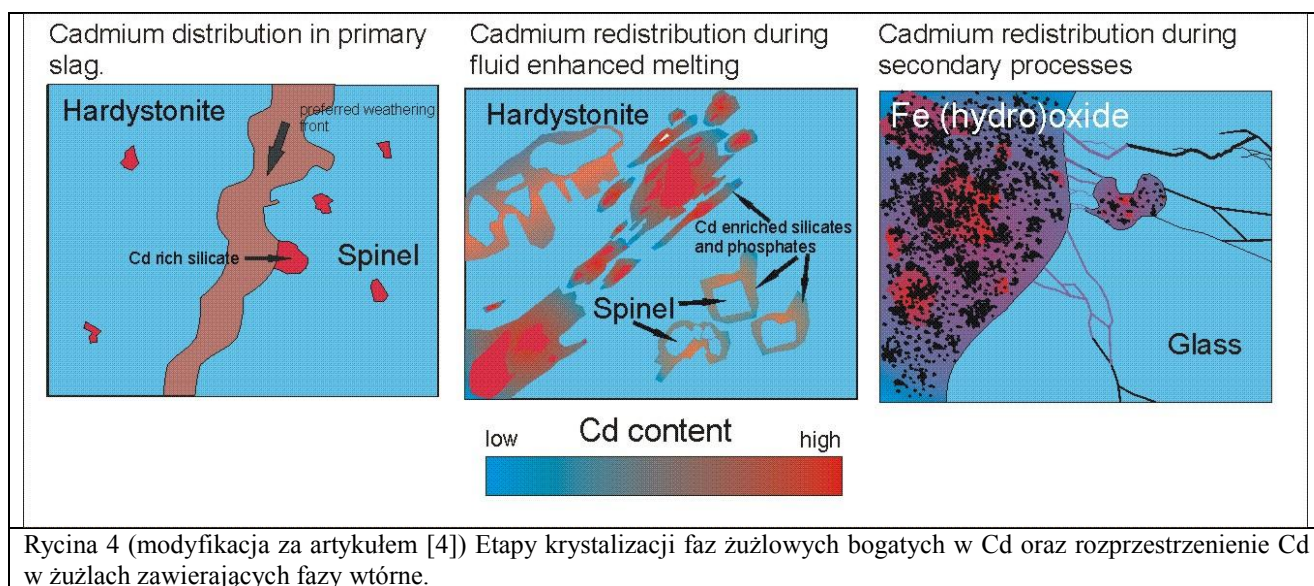
Na podstawie wyżej wymienionych analiz zaobserwowaliśmy wystąpienia kadmu w zewnętrznych obwódkach Pb-hardystonitu, jak również w inkluzjach i zatokach ziaren alamosytu, a czasem larsenitu i fosforanów. Podobne zachowanie kadmu było już sygnalizowane przez innych naukowców np. w Penn Mine w Kalifornii (Parsons et al 2001), a zaskakująco podobne struktury uzyskano w eksperymentach (Holz and Johannes 1992, czy Harlov et al 2005) w trakcie rozpuszczania minerałów z udziałem fluidów i ich ponownej krystalizacji.

Spodziewanym zachowaniem w obrębie żużli byłoby podstawianie przez Cd pierwiastków o zbliżonym promieniu jonowym np. cynku w spinelu cynkowym, czy wapnia w hardystonicie ołowiowym, jednak nasze obserwacje pokazały, że Cd występuje w tych fazach tylko w znikomym stopniu. Kadm powinien preferencyjnie wchodzić w strukturę cynkowego spinelu, gdyż jak wynika z eksperymentów (Otero-Arean et al 1988) istnieje szereg o pełniej mieszalności ZnFe_2O_4 - CdFe_2O_4 . Natomiast z naszych badań wynika, że kadm jest silnie niekompatybilny, co powoduje, że jest wzbogacony wyłącznie w obwódkach faz głównych w żużlu (Pb hardystonit) i krystalizuje w późnych krzemianach (alamozyt) i fosforanach pod sam koniec krystalizacji stopu żużlowego. Zadziwiające jest wzbogacenie w kadm Pb-alamozytu, gdyż ta faza nie posiada w strukturze pierwiastków, które kadm mógłby podstawiać z powodu podobnego promienia jonowego lub ładunku. Również plamiste rozmieszczenie faz wzbogaconych w Cd, podobne do tego obserwowanego w eksperymentach z udziałem fluidów może świadczyć o wtórnym uruchomieniu Cd podczas interakcji żużla z gorącymi fluidami. Może to implikować, że na rozmieszczenie kadmu w ogólnej strukturze żużla miały również wpływ procesy zachodzące w trakcie depozycji żużla na hałdzie, a dokładniej fluidy związane z depozycją kolejnych zrzutów żużla w postaci płynnej na hałdę. To implikuje, że cały proces krystalizacji faz wzbogaconych w kadm może być wiązany z kilkoma etapami w czasie krystalizacji stopu żużlowego (Rycina 4).

ETAP 1: krystalizacja stopu żużlowego, silnie niekompatybilny Cd podstawia się dopiero w obwódkach głównych krzemianów (Pb-hardystonit).

ETAP 2: stop resztkowy silnie wzbogacony w metale, w tym w Cd krystalizuje jako fazy bogate w Cd, głównie alamozyt

ETAP 3: w procesie częściowego przetopienia w wyniku kontaktu żużla z gorącymi fluidami na hałdzie, w żużlu krystalizowałby wzbogacony w Cd Pb hardystonit i fosfohedyfanhedyfan. Trzeba tu również wspomnieć, że fazy powstałe w wyniku ostatniego procesu są uboższe w kadm od tych powstałych wcześniej.



Rycina 4 (modyfikacja za artykułem [4]) Etapy krystalizacji faz żużlowych bogatych w Cd oraz rozprzestrzenienie Cd w żużlach zawierających fazy wtórne.

Taka charakterystyka (obecność w późnych fazach i obwódkach minerałów) oznacza, że Cd jest łatwo dostępny dla fluidów, a co za tym idzie może łatwo przedostać się do środowiska. Badania ablacją laserową pozwoliły na analizę zawartości Cd w żużlu zawierającym tylko około 30 mg/kg tego pierwiastka i pokazały tylko nieznacznie wyższe zawartości Cd w obrębie zwiertzałego

siarczku niż w szkliwie. Wynika z tego, że pierwiastek ten jest słabo reprezentowany w fazach wtórnych oraz dodatkowo świadczy to o jego łatwym uruchomieniu podczas procesów wtórnych. Podsumowując Cd w analizowanych żużlach wykazuje wysoką niekompatybilność. Jego rozdział między poszczególne fazy żużlowe jest złożony i wieloetapowy. Kadm ulega łatwo wtórnemu uruchomieniu zarówno w wyższych temperaturach związanych z depozycją gorącego materiału na hałdzie jak i w wyniku niskotemperaturowych procesów wtórnych. Możliwość łatwego uruchomienia Cd jest związana z jego mocno podatną na wietrzenie pozycją (w wodorotlenkach Fe zastępujących siarczki), jego koncentracją w niewielkich obszarach, a także z jego położeniem przy krawędziach większych ziaren miejscach łatwego dostępu dla krążących w hałdzie roztworów.

Anna Pietranik, Jakub Kierczak, **Rafał Tyszka**, Bernard Schulz, 2018 Understanding Heterogeneity of a Slag-Derived Weathered Material: The Role of Automated SEM-EDS Analyses *Minerals* 2018, 8(11), 513;

Wcześniejsze badania hałdy w Świętochłowicach [2, 4] były skupione na procesach prowadzących do wietrzenia żużla. Jednak już w wczesnych badaniach zauważyliśmy skomplikowaną budowę hałdy czego szczególnym przykładem jest profil 1 (Rycina 3) złożony z warstw o różnym składzie i genezie. Analizy w artykule [2] pozwoliły nam na wysnucie hipotezy, że materiał występujący we wnętrzu badanej hałdy w Świętochłowicach jest w rzeczywistości mocno zwietrzałym żużlem jednak nie tłumaczy to do końca budowy obserwowanego profilu, a szczególnie jego trójdzielności na zwietrzały żużel i strefę ilasto-glebową i warstwę powierzchniową o odmiennej charakterystyce. Dlatego by to wyjaśnić zastosowaliśmy w naszych badaniach złożoną analizę minerałów ciężkich. Materiał znajdujący się na hałdzie, ze względu na sam charakter składowania odpadów (na otwartym terenie, w ciągłej interakcji ze środowiskiem naturalnym), podlega procesowi wietrzenia, tworząc strefy zwietrzałego materiału, strefy niezwiertzałe i strefy wzbogacenia w metale/metaloidy poprzez ich podkoncentrowanie w krystalizujących fazach wtórnych. Takie przemiany powinny naszym zadaniem znajdować dobre odzwierciedlenie we frakcji minerałów ciężkich, które to są zazwyczaj dobrymi nośnikami, a często jedynymi nośnikami, metali i metaloidów, czy innych potencjalnie toksycznych pierwiastków w obrębie badanego materiału. Taką hipotezę potwierdzają nasze wcześniejsze badania minerałów ciężkich omówione w artykułach [2, 3] (Rycina 2, Rycina 3). Jednak w poprzednich analizach zawsze pojawiał się problem selektywnego wyboru ziaren do analizy i obrazowania i pod znakiem zapytania była reprezentatywność obserwowanych reakcji. Innymi słowy przy analizach pojedynczej fazy za pomocą mikroskopu elektronowego trudno określić, czy obserwowane w mineralu przemiany są odzwierciedleniem typowego procesu zachodzącego w hałdzie na większą skalę.

Wykorzystując do analizy minerałów ciężkich skaningowy mikroskop elektronowy z oprogramowaniem do analizy uwolnienia minerałów (MLA-SEM) udało nam się ilościowo określić zależności pomiędzy różnymi grupami ziaren w trzech warstwach profilu z hałdy (Rycina 3: próbki PS006, PS007, PS008). Należy zaznaczyć, że analizowany przez nas materiał był sporym wyzwaniem i wymagał utworzenia bazy danych w programie MLA-SEM dla ponad setki faz, często o nietypowych składach, wzbogaconych w pierwiastki metaliczne w porównaniu do ich naturalnych odpowiedników.

Analizowany w tym badaniu profil hałdy miał trójdzielną budowę i był wcześniej analizowany za pomocą kompleksowych metod mineralogiczno-geochemicznych w pracy [2]. Wnioski wyciągnięte w tej pracy wskazywały, że dwie zewnętrzne warstwy reprezentowały materiał naniesiony na hałdę w trakcie prób jej rekultywacji, natomiast najbardziej wewnętrzną warstwę stanowił zwietrzały żużel. Za taką argumentacją przemawiały wcześniejsze analizy EDTA i analiz chemicznych badanego materiału, na podstawie których stwierdzono, że próbki z wnętrza hałdy zawierają największą koncentrację metali, natomiast koncentracje metali w próbkach zewnętrznych są co najmniej dwukrotnie mniejsze, a do tego próbki te zawierają znacznie więcej krzemionki. Badania wykazały najwyższą koncentrację metali w najdrobniejszych frakcjach próbki wewnętrznej, natomiast pozostałe próbki nie wykazywały zróżnicowania zawartości metali ze względu na

wielkość frakcji. Takie cechy sugerowały odmienne pochodzenie materiału w zewnętrznych warstwach [2].

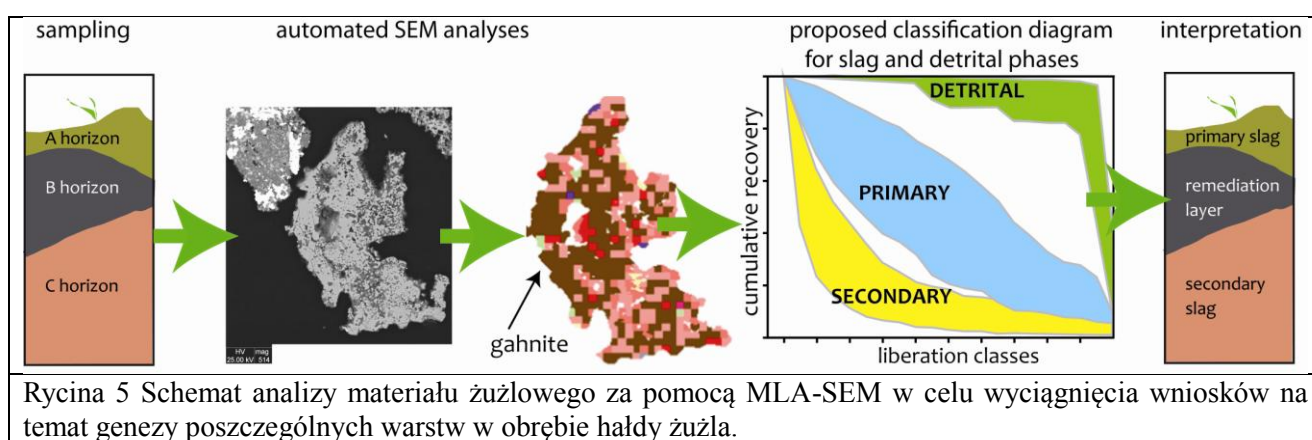
Dla potrzeb nowego projektu z każdej z warstw pobrane zostały próbki materiału, z których wyseparowana została frakcja ciężka, a następnie wykonane zostały preparaty nasypowe do badań. Wykonane zostały analizy MLA-SEM (pozwalające między innymi na ustalenie typowych „paragenez mineralnych” oraz rozmiaru, morfologii i ilości konkretnych ziaren), które wykazały nieco odmienny obraz od tego sugerowanego w artykule [2]. Materiał z warstwy wewnętrznej, tak jak przypuszczaliśmy, w całości składał się z żużla, warstwa środkowa stanowiła materiał naniesiony/zewnętrzny, natomiast warstwa najbardziej zewnętrzna okazała się mieszaniną materiału żużlowego i naniesionego spoza hałdy (takiego jak w warstwie środkowej). Dodatkowo porównanie fragmentów pochodzących z żużli z warstw dolnej i górnej ujawniło różnicę w stopniu zwietrzenia tego materiału, przy czym w przypadku warstwy dolnej przeważały fazy wtórne, natomiast w warstwie górnej pierwotne.

Analiza uwolnienia minerałów pozwoliła również na szczegółową charakterystykę poszczególnych faz. Analiza taka pozwala na podstawie kształtu, wielkości, budowy wewnętrznej i składu chemicznego pojedynczych ziaren wysnuć wnioski na temat ich pochodzenia i zachodzących w ich wnętrzu przemian. Dodatkowo, ze względu na swoją relatywnie dużą odporność na wietrzenie chemiczne i/lub mechaniczne większość minerałów ciężkich jest stosowana do korelacji stratygraficznych, a więc świetnie nadaje się do badania stopnia powinowactwa sąsiadujących warstw. Analizując powyższe czynniki zaobserwowaliśmy, że poziomy dolny i górny mają podobne charakterystyki we frakcji magnetycznej i niemagnetycznej. Poziom środkowy jest jedynym, który zawiera prawie jedynie materiał pochodzący spoza hałdy (wykorzystany do remediacji). Poziom ten zawiera także duże ilości popiołów atmosferycznych, pochodzących prawdopodobnie z czasu działalności pobliskiej huty (wielkość ziaren popiołu nie pozwoliłaby na jego długi transport atmosferyczny). To oznacza, że poziom środkowy znajdował się kilka dekad temu na powierzchni, w czasach działalności huty. Poziom górny również zawierał niewielkie ilości popiołów pochodzenia atmosferycznego, jednak w tym wypadku ziarna były znacznie mniejsze, co sugeruje depozycję ze znacznie bardziej oddalonego źródła, a więc prawdopodobnie już po zamknięciu huty w 1974r.

Badania przeprowadzone na minerałach ciężkich potwierdziły również wcześniejszą obserwację: materiał wewnętrzny hałdy, to w rzeczywistości silnie zwietrzały żużel. Obraz ten jest odzwierciedlony w „paragenezach” minerałów ciężkich. W poziomach dolnym i górnym duża część minerałów jest identyczna, z tą różnicą, że w poziomie dolnym minerały te występują razem z fazami wtórnymi (np. posiadają fazy wtórne na obwódkach lub występują w zrostach), a w poziomie górnym razem z innymi fazami pierwotnymi (reprezentujące pierwotne fragmenty żużla). Większy stopień wietrzenia głębszych warstw jest prawdopodobnie związany z fluidami krążącymi we wnętrzu hałdy, wniosek podobny do tego zaproponowanego w pracach [2, 4]. Natomiast słabe oznaki wietrzenia zaobserwowane w warstwie górnej związane są prawdopodobnie również z łatwym usuwaniem zwietrzałego materiału np. podczas opadów. Taki proces był już zaobserwowany w pracy Bril i inni (2008), gdzie autorzy zauważyli usuwanie faz wtórnych z powierzchni żużli po obfitych opadach. Dodatkowym argumentem potwierdzającym silnie zwietrzenie materiału jest rozmiar poszczególnych faz -fazy pierwotne są zazwyczaj mniejsze w poziomie dolnym i występują w nim rzadziej, natomiast fazy wtórne są często spotykane i jest ich proporcjonalnie więcej niż w poziomie górnym. W poziomie dolnym zwiększa się również zawartość procentowa faz bardziej odpornych na wietrzenie chemiczne w stosunku do minerałów obecnych w poziomie górnym.

Reasumując, analizy SEM-EDS z wykorzystaniem techniki MLA pozwoliły nam uzyskać odpowiedź na pytanie dotyczące pochodzenia poszczególnych warstw w profilu widocznym na hałdzie (warstwa bogata w pierwotny żużel, warstwa pochodząca z remediacji, warstwa zwietrzałego żużla). Omawiane badania potwierdziły również hipotezę dotyczącą chemicznego wietrzenia wnętrza hałdy dostarczając dowodów w postaci konkretnych przemian mineralnych widocznych we frakcji ciężkiej dla dużej ilości ziaren (ilość przeanalizowanych ziaren to około

5000 do 50000 ziaren na próbkę). Dodatkowo udało się również zaobserwować procesy nieczytelne lub słabo widoczne w świetle innych badań, jak ekspozycja warstwy środkowej na czynniki atmosferyczne i późniejsze jej przykrycie, prawdopodobnie mechaniczne, przez warstwę górną. Bardziej ogólnym aspektem artykułu było zaproponowanie nowej metodyki do analiz skomplikowanych hałd żużlowych, gdyż wynikiem artykułu był również diagram klasyfikacyjny oparty na analizie paragenez fazowych, który pozwala szybko zidentyfikować pierwotne fazy żużlowe, wtórne fazy żużlowe i naturalne minerały detrytyczne (Rycina 5). Szybkie rozpoznanie, która z tych grup dominuje w materiale na hałdzie pozwala na względnie proste ustalenie genezy materiału. Zaproponowane przez nas podejście opiera się na 3 prostych analizach, gdy chcemy szybko ustalić z jakim materiałem mamy do czynienia na hałdzie (1- analiza MLA, 2 – wyliczenie parametru I_{MLA} zaproponowanego w artykule i 3- klasyfikacja grup mineralnych). Takie podejście może znaleźć zastosowanie w monitoringu środowiska i planowaniu technik rekultywacyjnych. Bardziej złożone podejście 5-stopniowe zakłada wyciągnięcie szczegółowych wniosków na temat genezy materiału składowanego na hałdzie (Rycina 5).



Podsumowanie

Prowadzone przeze mnie badania dotyczące źródeł i mobilności metali ciężkich w glebach i materiale antropogenicznym udzieliły istotnych odpowiedzi na temat pochodzenia metali i ich zachowania w glebie i na składowiskach antropogenicznych (hałdach), a także przemian jakie zachodzą podczas składowania takiego materiału na hałdzie, jego wietrzenia i późniejszej potencjalnej interakcji ze środowiskiem. Najistotniejsze osiągnięcia poparte wyżej wymienionymi publikacjami to:

1. Opracowanie charakterystyki izotopowej Pb dla szerokiego spektrum skał i materiałów antropogenicznych oraz gleb. W tym czasie były to pierwsze tego typu opracowania na terenie Polski. [1,2,3]
2. Wykazanie istotnych różnic w charakterystyce izotopowej Pb zanieczyszczeń antropogenicznych i naturalnego tła (naturalnych stosunków izotopowych dla gleb), pozwalających na relatywnie łatwe wykrywanie zróżnicowanych zanieczyszczeń antropogenicznych i form ich mobilności w profilach glebowych. [1,3]
3. Wykorzystanie minerałów ciężkich do charakterystyki rozmieszczenia metali w materiałach antropogenicznych takich jak żużło i popioły lotne oraz określenie i interpretacja zachodzących w tych minerałach procesów wtórnych w różnych warunkach składowania. [2,3,5]
4. Prześledzenie i udokumentowanie procesu tworzenia się faz bogatych w kadm w trakcie krystalizacji, składowania i przemian wtórnych w obrębie materiału żużlowego. Wykorzystanie techniki ablacji laserowej do analiz śladowych zawartości metali w materiale żużlowym [4].

5. Udokumentowanie przemian zachodzących w trakcie wieloletniego składowania materiału żuźlowego na hałdzie, w tym migracji metali/metaloidów w głąb hałdy oraz ich sekwestracji w metastabilnej formie w minerałach wtórnych. [2,4,5]
6. Wykorzystanie techniki analizy uwolnienia minerałów do interpretacji pochodzenia i ewolucji materiału składowanego na hałdzie. [5]

Badania naukowe wykonywane poza osiągnięciem habilitacyjnym

Badania związane z doktoratem

Mój doktorat pt. „Korelacja osadów na podstawie minerałów ciężkich na przykładzie skał metaosadowych kompleksu kaczawskiego” nie był związany z geochemią i mineralogią środowiskową, którym to tematem zająłem się dopiero po moim zatrudnieniu na Uniwersytecie Przyrodniczym we Wrocławiu. W czasie doktoratu moje zainteresowanie naukowe dotyczyły odtwarzania źródeł materiału osadowego na podstawie analiz minerałów ciężkich i datowania cyrkonów, a także wpływu różnych czynników na kształtowanie się minerałów akcesorycznych we frakcji ciężkiej jak również ustalenie reżimu wietrzenia skał źródłowych i pośrednio klimatu w jakim to się odbywało. Badania wykazały, że materiał budujący skały kompleksu kaczawskiego ma zróżnicowane pochodzenie i jego źródłami są między innymi granity typu S lub felzytowe granity typu I, a także w mniejszym stopniu skały ultramaficzne. Ze względu na dużą zawartość minerałów nieodpornych na wietrzenie chemiczne (takich jak apatyt, pirokseny, czy amfibole) można uznać, że w miejscu rozpadu skał będących materiałem źródłowym dla osadów budujących kompleks kaczawski przeważało wietrzenie mechaniczne, a transport tego materiału był relatywnie krótki, a także pośrednio można wywnioskować, że klimat był suchy i chłodny. Dodatkowym czynnikiem wskazującym na niedaleki transport przynajmniej części materiału detrytycznego i mały wpływ abrazji na kształtowanie się jego składu jest obecność takich minerałów jak monacyt, apatyt, czy piroksen, często w automorficznej, czy też hipautomorficznej formie. Minerale akcesoryczne wskazują również na szybką depozycję materiału detrytycznego, a następnie pogrążenie materiału na głębokość około 4km, a także na nieznaczny wpływ fluidów na kształtującą się skałę. Analiza wieku cyrkonów ze skał kompleksu kaczawskiego wskazała na jego powinowactwo do północnej części Gondwany, a także na podobny wiek do uzyskanego z datowań piaskowców z Gackowej, co może sugerować te same źródła materiału detrytycznego. Skład minerałów akcesorycznych frakcji ciężkiej wskazuje na to, że skały metaosadowe, z których został pobrany materiał do badań (łupki radzimowickie) mogą być melanżami, na co wskazywali już wcześniejsi badacze (np. Haydukiewicz 1987).

Wyniki doktoratu opublikowane zostały częściowo w artykule Kryza et al (2004) i Tyszka et al (2006). Po zakończeniu doktoratu uczestniczyłem jeszcze w projekcie, którego celem było wykorzystanie minerałów akcesorycznych do odtwarzania procesów magmowych, a wyniki zostały opublikowane w Lithos w artykule Pietranik i inni (2011), a także w mniejszym projekcie mającym na celu ustalenie/interpretację genezy pokryw stokowych i gleb w Karkonoszach na podstawie składu minerałów frakcji ciężkiej. Ostatni projekt zakończył się komunikatem konferencyjnym (Waroszewski i in. 2010).

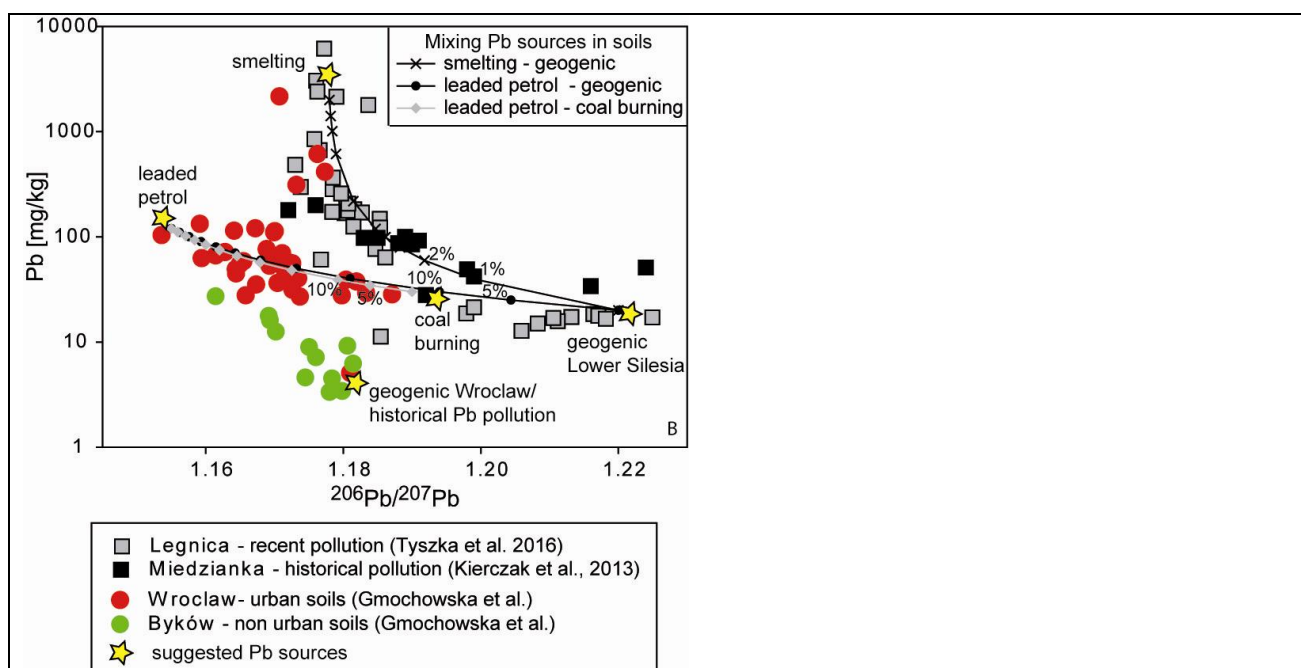
Badania nad mobilnością metali i metaloidów w środowisku

Swoje pierwsze kroki w analizie materiału żuźlowego stawiałem przy współpracy z dr hab. Jakubem Kierczakiem, w czasie wspólnych analiz historycznych hałd z okolic Miedzianki. Efektem tego projektu jest artykuł Kierczak i inni, (2013), którego jestem współautorem. W artykule pokazane zostały formy składowania historycznych żużli oraz przemiany wtórne, którym mogą podlegać. Szczegółowo określone zostały formy przemian żużli zachodzące w materiale glebowym i w wodach powierzchniowych. Uczestniczyłem w badaniach laboratoryjnych tych żużli podczas mojego stażu na Uniwersytecie Karola w Pradze. Ostatnio byłem też współautorem artykułu Ciężka i inni (2018), w którym badaliśmy możliwości zastosowania porostów jako wskaźnika jakości powietrza, a ja byłem odpowiedzialny za analizę i interpretację zawartości metali/metaloidów w

porostach. Wstępne badania pokazały, że podwyższone zawartości Cu, Zn i Pb charakteryzowały porosty pobrane na najwyższych wysokościach nad poziomem morza, co świadczy, że są one wskaźnikami ogólnego zanieczyszczenia atmosfery, a w mniejszym stopniu zapisują lokalne źródła zanieczyszczeń.

Badania nad zróżnicowaniem izotopów Pb w glebach Dolnego Śląska

Oprócz badań wykorzystujących izotopy Pb ściśle powiązanych z określaniem zagrożeń związanych z przetopem metali nieżelaznych, uczestniczyłem w badaniach nad charakterystyką zróżnicowania izotopów Pb w glebach Dolnego Śląska. Szczegółowa charakterystyka izotopów Pb w glebach wraz z określeniem stosunków izotopowych typowych dla konkretnych źródeł zanieczyszczeń pozwoli w przyszłości na coraz pełniejsze wykorzystanie stosunków izotopów Pb do określania jakościowego źródeł zanieczyszczeń oraz do coraz lepszego modelowania ilościowego proporcji Pb pochodzących z różnych źródeł. Badania dla gleb zurbanizowanych zostały opublikowane w Tyszka i inni (2014), a podsumowanie dotychczasowych badań w Bińczycki i inni (2015). Obecnie jestem współautorem artykułu po recenzjach w *Chemie der Erde* (Gmochowska i inni) opisującego stosunki izotopów Pb w glebach Wrocławia. Model będący efektem tego artykułu pokazuje, że baza danych izotopów Pb jest coraz lepiej rozpoznana i może być wykorzystywana z sukcesem do modelowania źródeł zanieczyszczeń (Rycina 6).



Rycina 6 (modyfikacja za Gmochowska i inni) Model tłumaczący zróżnicowanie izotopów Pb w glebach Wrocławia. Skład izotopowy sugerowanych źródeł Pb (oprócz benzyny ołowiowej) jest kompilacją danych uzyskanych w publikacjach [1,2,3].

Badania gleboznawcze

Pracując na Uniwersytecie Przyrodniczym we Wrocławiu uczestniczyłem też w projektach innych pracowników, których celem była charakterystyka właściwości chemicznych i fizykochemicznych zwiertzelin i gleb górskich wykształconych na skałach magmowych (bazalt, gabro, tonalit, granodioryt, granit, fonolit), a także w projekcie którego celem było porównanie i charakterystyka minerałów ilastych w glebach wytworzonych na fonolitach i bazaltach. Wyniki badań zostały opublikowane w materiałach konferencyjnych.

Ciekawym aspektem tych badań był fakt, że w zasadzie, tak jak zakładano głównym czynnikiem kontrolującym skład mineralny frakcji ilastej badanych gleb była za każdym razem skała macierzysta, jednak w żadnym wypadku nie udało się znaleźć gleby w której byłby to jedyny

czynnik (poza klimatem) determinujący ten skład. W każdym z przeanalizowanych profili w mniejszym lub większym stopniu zaznaczał się wpływ materiału eolicznego (pokryw lessowych). Pomimo braku wyraźnego poziomu genetycznego w górnej części profili glebowych, w trakcie analiz zawsze natrafialiśmy na oznaki domieszek takiego materiału, co implikuje znaczny zasięg oddziaływania czynników eolicznych powiązanych ze zlodowaceniami.

W ramach badań prowadzonych pod kierunkiem budowy obwodnicy Wrocławia, pracowałem w zespole osób zajmujących się charakterystyką gleb obszaru „pól irygacyjnych” będących częścią kompleksu naturalnego oczyszczania mechaniczno-biologicznego ścieków miejskich. Projekt ten zakończył się publikacją Licznar i in. (2010).

Przeanalizowane w ramach badań gleby wykazywały, że irygacja ściekami miejskimi ma znaczny wpływ na zwiększenie się zawartości materii organicznej, ale także na kumulację związków lipidowych i wzrost zawartości kwasów huminowych. Niestety irygacja ściekami miejskimi przyczyniła się również do znacznej degradacji środowiska. W niektórych przypadkach intensywne nawadnianie doprowadziło do koncentracji Zn i Pb w stopniu przekraczającym dopuszczalne normy. Zaobserwowano również, że gleby, na których zaprzestano nawadniania ściekami ulegają intensywnej mineralizacji.

Kolejny projekt miał na celu charakterystykę frakcji ilastej gleb wytworzonych na granitoidach sudeckich i bloku przedsudeckiego i jego wyniki zostały opublikowane w artykule Weber i inni (2012).

W ramach tych badań obserwowano wpływ skały macierzystej na takie cechy gleby jak pH, kwasowość hydrolityczna czy zawartość węgla organicznego. Badania przeprowadzone zostały na różnych granitoidach (tonalitach granodiorytach granitach i leukogranitach) w tych samych warunkach klimatycznych, wysokościowych i o zbliżonej pokrywie roślinnej w celu wyeliminowania jak największej ilości zmiennych. Analizowany materiał wskazywał na silny wpływ skały macierzystej na tworzące się w procesie pedogenezy minerały ilaste, zwłaszcza w przypadku gleb inicjalnych, nie zaobserwowano natomiast wpływu skały macierzystej na pozostałe badane właściwości gleby. W obserwowanych profilach granodiorytów, granitów i leukogranitów dominującymi minerałami ilastymi były illit i/lub kaolinit, natomiast w tonalicie był to wermikulit. Ten ostatni minerał był również obserwowany w pozostałych granitoidach, jednak znajdowano go jedynie w dolnych częściach profili, bliżej skały macierzystej. Na tej podstawie wysnuto wniosek, że w klimacie umiarkowanym wermikulit może przekrystalizowywać w illit.

W tym samym czasie zakończył się również eksperyment dotyczący efektów nawożenia gleb piaszczystych przy pomocy stałych odpadów komunalnych, a jego wyniki zostały opublikowane w artykule Weber i inni (2014).

Trzyletni eksperyment miał na celu porównanie nawożenia gleb przy pomocy nawozów mineralnych i stałych odpadów komunalnych i związanego z tym poboru azotu przez rośliny. Wyniki wykazały, że nawożenie gleby stałymi odpadami komunalnymi może poprawiać ogólne parametry gleby, względem gleby nienawożonej, jednak w przypadku porównania nawożenia mineralnego i nawożenia odpadami stałymi uzyskiwane wyniki są niezadowalające. Pomimo zbliżonej ogólnej zawartości azotu w nawozach mineralnych i stałych odpadach komunalnych, rośliny pobierają azot w ograniczonym stopniu z tych drugich i większość azotu trafia do atmosfery (pobór azotu przez rośliny nie przekraczał 7%). Prawdopodobnie związane jest to z intensywną mineralizacją materii organicznej w odpadach komunalnych.

Aktualnie prowadzone badania

Obecnie moje prace skupiają się na interpretacji wyników długoterminowych eksperymentów symulujących wietrzenie żużli w różnych warunkach (wpływ kwaśnego deszczu, wpływ roztworów glebowych, wpływ bakterii), które zostały przeprowadzone podczas trwania projektu NCN, którego byłem kierownikiem. Przygotowuję również artykuł na temat wpływu hałdy w Świętochłowicach na środowisko na podstawie kompleksowej analizy okolicznych gleb.

Literatura

- Bril, H., Zainoun, K., Puziewicz, J., Courtin-Nomade, A., Vanaecker, M., & Bollinger J-C. (2008). Secondary phases from the alteration of a pile of zinc-smelting as indicators of environmental conditions: an example from Świętochłowice, Upper Silesia, Poland. *The Canadian Mineralogist*, 46, 1235-1248.
- Buchet J. P., Lauwerys R. R., Yager J. W., 1995: Lung retention and bioavailability of arsenic after single intratracheal administration of sodium arsenite, sodium arsenate, fly ash and copper smelter dust in the hamster. *Environ Geochem Health*. 1995 Dec;17(4):182-8. doi: 10.1007/BF00661330
- Cabala, J., Teper, L., 2007. Metalliferous constituents of rhizosphere soils contaminated by Zn–Pb mining in southern Poland. *Water Air Soil Pollut.* 178, 351–362
- Cao X, Ma LQ, Chen M, Hardison DW, Harris WG (2003) Lead trans-formation and distribution in the soils of shooting ranges in Florida, USA. *Sci Total Environ* 307:179–189
- Chopin EIB, Alloway BJ (2007) Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Water Air and Soil Pollution* 182:245–261
- Cieźka, M.M., Górka, M., Modelska, M., Tyszka, R., Samecka-Cymerman, A., Lewińska, A., Łubek, A., Widory, D., 2018: The coupled study of metal concentrations and electron paramagnetic resonance (EPR) of lichens (*Hypogymnia physodes*) from the Świętokrzyski National Park—environmental implications *Environmental Science and Pollution Research* Volume 25, Issue 25, 25348-25362
- Ettler V, Mihaljevič M, Piantone P, Touray JC (2002) Leaching of polished sections: an integrated approach for studying the liberation of heavy metals from lead–zinc metallurgical slags. *Bulletin de la Société Géologique de France* 173:161–169
- Ettler V., Legendre O., Bodénan F., Touray J.C., 2001. Primary phases and natural weathering of old lead–zinc pyrometallurgical slag from Příbram, Czech Republic. *Can. Mineral.* 39, 873-888.
- Ettler V., Vítková M., Mihaljevič M., Sebek O., Klementová M., Veselovsky F., Vybíral P., Kríbek B., 2014 Dust from Zambian smelters: mineralogy and contaminant bioaccessibility. *Environ Geochem Health* DOI 10.1007/s10653-014-9609-4
- Ettler, V., (2015) Soil contamination near non-ferrous metal smelters: A review, *Applied Geochemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.020>.
- Gmochowska W., Pietranik A., Tyszka R, Ettler V, Mihaljevic M, Długosz M, Walenczak K (moderate revision) Sources of pollution and distribution of Pb, Cd and Hg in Wrocław soils: chemical and Pb isotope composition of bulk soils and BCR leachates. *Chemie der Erde*.
- Harlov, D.E., Wirth, R., Förster, H.J., 2005. An experimental study of dissolution–reprecipitation in fluorapatite: fluid infiltration and the formation of monazite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 150, 268–286
- Haydukiewicz A., 1987b - Melanże Gór Kaczawskich. *Przew. 48 Zjazdu Pol. Tow. Geol.*, 17-19.09.1987, Wałbrzych: 106-112. Wyd. AGH, Kraków.
- Holtz, F., Johannes, W., 1992. Melting of plagioclase in granite and related systems: composition of coexisting phases and kinetic observations. *Geol. Soc. Spec. Pap.* 272, 417–422
- A. Jaworek, A.T. Sobczyk, A. Krupa, A. Marchewicz, T. Czech, L. Śliwiński., 2019. Hybrid electrostatic filtration systems for fly ash particle emission control. A review *Separation and Purification Technology* Volume 213, 15 April 2019, Pages 283-302
- Katarzyna Kądziołka, Jakub Kierczak, Anna Pietranik, 2019, Charakterystyka mineralogiczna faz metalicznych z miedziowych żużli hutniczych Starego Zagłębia Miedziowego. *Przegląd Geologiczny*, 67, 164-166.
- Kierczak J., Neel C., Puziewicz J., Bril H., 2009. The Mineralogy and weathering of slag produced by the smelting of Ni – ores, Szklary, southwestern Poland. *Can. Mineral.* 47, 557-572.
- Kierczak, J., Potysz, A., Pietranik, A., Tyszka, R., Modelska, M., Neel, C., Ettler, V., and Mihaljevič, M. (2013). Environmental impact of the historical Cu smelting in the Rudawy Janowickie Mountains (south-western Poland). *J. Geochem. Exploration* 124, 183–194.
- Klaminder, J., Farmer, J.G., Mackenzie, A.B., 2011. The origin of lead in the organic horizon of tundra soils: atmospheric deposition, plant translocation from the mineral soil or soil mineral mixing? *Sci. Total Environ.* 409, 4344–4350.
- Komárek M, Ettler V, Chrastný V, Mihaljevic M., 2008 Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environ Int.* 2008 May;34(4):562-77. Epub 2007 Dec 11.

- Kryza R., Zalasiewicz J., Charnley N., Milodowski A.E, Kostylew J., Tyszka R. 2004. In situ „IN SITU growth of monazite in anchizonal to epizonal mudrocks: first record from the Variscan accretionary prism of the Kaczawa Mountains, West Sudetes, SW Poland” *Geologia Sudetica*, 36, 39-51
- Kuang Y, Zhu X, Xi D, Li J (2013) Distribution of anthropogenic lead estimated by Pb isotopic composition in the upper layers of soil from a mixed forest at Dinghushan, southern China. *J Soils Sediments* 13:394–402
- Licznar M. Drozd J., Licznar S.E., Weber J., Bekier J., Tyszka R., Walenczak K., Szadorski J., Pora E (2010): Wpływ wieloletniego stosowania ścieków komunalnych na wybrane właściwości gleb pól irygacyjnych. *Woda, Środowisko, Obszary Wiejskie, IMUZ Falenty*, 139 – 152.
- Lottermoser, B.G. (2002). Mobilization of heavy metals from historical smelting slag dumps, north Queensland, Australia. *Mineralogical Magazine* 66(4), 475–490.
- Medyńska A, Kabała C (2010) Heavy metals concentration and extract-ability in forest litters in the area impacted by copper smelter near Legnica. *Ecological Chemistry and Engineering A* 17:981–989
- Medyńska-Juraszek A, Kabała C (2012) Heavy metal pollution of forest soils affected by the copper industry. *J Elem* 17:441–451
- Mikoda B., Potysz A., Kmiecik E., 2019 Bacterial leaching of critical metal values from Polish copper metallurgical slags using *Acidithiobacillus thiooxidans*, *J Environ Manage.* 2019 Apr 15;236:436-445. doi: 10.1016/j.jenvman.2019.02.032. Epub 2019 Feb 12.
- Anthony L. Morrison, Zofia Swierczek, Brian L. Gulson, 2016, Visualisation and quantification of heavy metal accessibility in smelter slags: The influence of morphology on availability. *Environmental Pollution*, 210, 271-281.
- Otero-Arean, C., Gracia-Diaz, E., Rubio Gonzalez, J.M., Villa Garcia, M.A., 1988. Crystalchemistry of cadmium-zinc ferrites. *J. Solid State Chem.* 77, 275–280.
- Parsons, M.B., Bird, D.K., Einaudi, M.T., Alpers, C.N., 2001. Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. *Appl. Geochem.* 16, 1567–1593
- Piatak N. M., Parsons, M. B., and Seal, R. R. (2015). Characteristics and Environmental Aspects of Slags: A review. *Appl. Geochem.* in press doi:10.1016/j.apgeochem.2014.04.009.
- Pietranik, Anna; Storey, Craig; Dhuime, Bruno; Tyszka, Rafał; Whitehouse Martin (2011) Decoding whole rock, plagioclase, zircon and apatite isotopic and geochemical signatures from variably contaminated dioritic magmas *LITHOS* 2011, Vol: 127, Nr: 3-4
- Potysz A., J. Kierczak, E.D. van Hullebusch Perspectives regarding the use of metallurgical slags as secondary metal resources – a review of bioleaching approaches *J. Environ. Manag.*, 219 (2018)a, pp. 138-152
- Potysz A., J. Kierczak, M. Grybos, A. Pędziwiatr, E.D. van Hullebusch Weathering of historical copper slags in dynamic experimental system with rhizosphere-like organic acids. *J. Environ. Manag.*, 222 (2018)b, pp. 325-337
- Puziewicz J., Zainoun K., Bril H. (2007): Primary phases in pyrometallurgical slags from a zinc-smelting waste dump, Świętochłowice, Upper Silesia, Poland. *The Canadian Mineralogist*, 45: 1189-1200.
- Reimann, C., Arnoldussen, A., Englmaier, P., Filzmoser, P., Finne, T.E., Garrett, R.G., Koller, F., Nordgulen, Ø., 2007. Element concentrations and variations along a 120 km long transect in south Norway – anthropogenic vs. geogenic vs. biogenic element sources and cycles. *Appl. Geochem.* 22, 851–871.
- Tyszka R., Ryszard Kryza, Alexander N. Larionov 2006 „SHRIMP zircon ages and source areas of metasedimentary rocks in the Central European Variscides: the Radzimowice Slates, Kaczawa Complex (Sudetes, SW Poland). *Mineralogia Polonica – Special Papers*, 29: 220-223.
- Tyszka R. 2006. Micro-nodules in Quaternary sediments of the Kaczawa Mountains, Sudetes, SW Poland: features and origin. *Mineralogia Polonica – Special Papers*, 29: 216-219.
- Vítková M., Hyks J., Ettler V., Astrup T., 2013: Stability and leaching of cobalt smelter fly ash. *Applied Geochemistry* Volume 29, February 2013, Pages 117-125
- Waroszewski J., Tyszka R., Kabała C., 2010 Interpretacja genezy pokryw stokowych i gleb w Karkonoszach w oparciu o skład mineralny frakcji ciężkiej. *Gleby Górskie* p.76
- Weber J., Tyszka R., A. Kocowicz, J. Szadorski, M. Debicka & E. Jamroz (2012) Mineralogical composition of the clay fraction of soils derived from granitoids of the Sudetes and Fore-Sudetic Block, southwest Poland *European Journal Of Soil Science*, Vol: 63, Nr: 5
- Weber J., Kocowicz A., Bekier J., Jamroz E., Tyszka R., Debicka M., Parylak D., Kordas L. (2014) The effect of a sandy soil amendment with municipal solid waste (MSW) compost on nitrogen uptake efficiency by plants, *European Journal of Agronomy*, 54, 54– 60

Witeska, M., Sarnowski, P., Ługowska, K., Kowal, E., 2014. The effects of cadmium and copper on embryonic and larval development of *Leuciscus idus* L. *Fish Physiol. Biochem.* 40, 151–163.

Witeska E