

## AUTOREFERAT

1. Imię i nazwisko

**Beata Smieja-Król**

2. Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

2005 stopień **doktora nauk o Ziemi** w zakresie geologii, Wydział Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego w Sosnowcu; tytuł rozprawy: *Zastosowanie Oksyreaktywnej Analizy Termicznej (OTA) w badaniach uranonośnej materii organicznej*, pod kierunkiem prof. dr hab. Janusza Janeczka.

1999 tytuł **magistra geologii** w zakresie geochemii i mineralogii, Wydział Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego w Sosnowcu; tytuł pracy: *Oksyreaktywna Analiza Termiczna proterozoicznej materii organicznej z naturalnych reaktorów jądrowych w Gabonie*, pod kierunkiem prof. dr hab. Janusza Janeczka.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu i doświadczeniu zawodowym

2006 - obecnie Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi w Sosnowcu, stanowisko: adiunkt.

2003 - 2006 Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi w Sosnowcu, stanowisko: asystent.

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. nr 65, poz. 595 ze zmianami):

- a) Osiągnięciem naukowym, będącym podstawą do ubiegania się przeze mnie o stopień doktora habilitowanego jest monotematyczny cykl sześciu publikacji naukowych, zatytułowany:

**Rola składników mineralnych w obiegu potencjalnie toksycznych pierwiastków (PTP) w torfowiskach narażonych na depozycję zanieczyszczeń z powietrza**

- b) Publikacje składające się na osiągnięcie naukowe (dla publikacji podano impact factor czasopisma w roku publikacji oraz liczbę punktów MNiSW obowiązujących w roku opublikowania)

- [1] **SMIEJA-KRÓL B.**, FIAŁKIEWICZ-KOZIEŁ B., SIKORSKI J., PALOWSKI B. (2010): Heavy metal behaviour in peat – A mineralogical perspective. *Science of the Total Environment* 408, 5924–5931.  
(IF: 3,190; MNiSW: 35 pkt)
- [2] **SMIEJA-KRÓL B.**, FIAŁKIEWICZ-KOZIEŁ B. 2014. Quantitative determination of minerals and anthropogenic particles in some Polish peat occurrences using a novel SEM point-counting method. *Environmental Monitoring and Assessment* 186, 2573–2587.  
(IF: 1,679; MNiSW: 25 pkt)
- [3] **SMIEJA-KRÓL B.**, JANECZEK J., WIEDERMANN J. 2014. Pseudomorphs of barite and biogenic ZnS after phyto-crystals of calcium oxalate (whewellite) in the peat layer of a poor fen. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 7227–7233.  
(IF: 2,828; MNiSW: 30 pkt)
- [4] **SMIEJA-KRÓL B.**, BAUEREK A. 2015. Controls on trace-element concentrations in the pore waters of two Sphagnum-dominated mires in southern Poland that are heavily polluted by atmospheric deposition. *Journal of Geochemical Exploration* 151, 57–65.  
(IF: 2,147; MNiSW: 30 pkt)
- [5] FIAŁKIEWICZ-KOZIEŁ B., **SMIEJA-KRÓL B.**, OSTROVNAYA T.M., FRONTASYEVA M., SIEMIŃSKA A., LAMENTOWICZ M. 2015. Peatland Microbial Communities as Indicators of the Extreme Atmospheric Dust Deposition. *Water Air and Soil Pollution* 226, 97 (1–7).  
(IF: 1,551; MNiSW: 25 pkt)
- [6] **SMIEJA-KRÓL B.**, JANECZEK J., BAUEREK A., THORSETH I.H. 2015. The role of authigenic sulfides in immobilization of potentially toxic metals in the Bagno Bory wetland, southern Poland. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 15495–15505.  
(IF: 2,760; MNiSW: 30 pkt)

- c) Omówienie celu naukowego w/w prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Torfowiska, których podstawowym wyróżnikiem wśród ekosystemów podmokłych jest nagromadzenie materii organicznej pochodzącej z obumarłych szczątków roślin o miąższości przynajmniej 0,3 m (Ilnicki, 2002), pełnią ważną rolę w obiegu pierwiastków, w tym pierwiastków, które mogą być toksyczne dla żywych organizmów. Ze względu na duże zdolności sorpcyjne torfu, rozwiniętą powierzchnię właściwą zgromadzonych szczątków organicznych i warunki w przewodzie beztlenowe, torfowiska wykazują dużą zdolność zatrzymywania różnych zanieczyszczeń, zarówno w formie stałej jak i rozpuszczonej. Stąd w środowisku często pełnią rolę naturalnej bariery geochemicznej, która oczyszcza i chroni zasoby wody, takie jak rzeki, jeziora i wody gruntowe. Niektóre potencjalnie toksyczne pierwiastki (PTP), jak ołów i rtęć są unieruchamiane na tyle skutecznie, że zmiany ich koncentracji w profilach pionowych torfowisk wysokich, wykorzystuje się do rekonstrukcji zmian zanieczyszczenia powietrza na przestrzeni wieków (np. Martinez-Cortizas et al., 1999; Shotyk 2002). Przykładowo, wzrost zanieczyszczenia powietrza ołowiem z okresu rzymskiego jest wyraźnie widoczny w profilach koncentracji ołowiu wielu torfowisk europejskich jako tzw. pik rzymski (np. De Vleeschouwer et al., 2010). Mobilność większości PTP (m.in. Zn, Cd, Cu, Cr, Ni, Sb i As), chociaż ograniczona, jest jednak zależna od wielu czynników i pozostaje przedmiotem dyskusji (Monna et al., 2004; Rausch et al., 2005; Weiss et al., 2007; Allan et al., 2013).

Badania procesów mających wpływ na zachowanie PTP w torfowiskach są istotne również w kontekście możliwości ich remobilizacji i wtórnego skażenia wód nawet wiele dziesiątków lat po zaprzestaniu emisji zanieczyszczeń przez zakłady przemysłowe. Ekstremalnie duże ilości PTP są skumulowane w torfowiskach znajdujących się w bliskim sąsiedztwie historycznych oraz współczesnych ośrodków wydobywania i przeróbki metali (Jones i Hao, 1993; Nieminen et al., 2002; Linton et al. 2007). Stąd istnieje uzasadniona obawa, że na skutek np. obniżenia poziomu wody, erozji, zmiany sposobu użytkowania torfowisk, zawarte w torfie zanieczyszczenia zostaną uwolnione. Problem staje się szczególnie istotny w kontekście prognozowanych znacznych wahań w ilości opadów w Europie, związanych z ociepleniem klimatu.

Pomimo znacznej liczby szczegółowych badań dotyczących (bio)geochemii torfowisk i wpływu człowieka na zawartość PTP w torfie, w zasadzie brak opracowań poświęconych roli minerałów i cząstek pochodzenia antropogenicznego w obiegu pierwiastków w torfowiskach. Nieliczne publikacje traktujące o mineralogii torfowisk opisują cząstki naturalne, w tym przede wszystkim minerały detrytyczne i przebieg ich wietrzenia (Bennett et al., 1991; Steinmann i Shotyk, 1997; Le Roux et al., 2006; López-Buendía et al., 2007; Rydelek, 2011). Ponadto w torfowiskach są opisywane wystąpienia pirytu framboidalnego i biogenicznej krzemionki (Rydelek, 2011) oraz, niezwykle rzadko znajdowane, mikrometeority (Franzen, 2006). Daje to dosyć nieskomplikowany obraz mineralogii torfowisk, w zasadzie nieistotny z punktu widzenia zachowania PTP.

Z drugiej strony wiadomo, że obszary położone blisko ośrodków przemysłowych i dużych aglomeracji miejskich są istotnie wzbogacone w pierwiastki śladowe na skutek

depozycji atmosferycznej (np. Lis, Pasieczna, 1995). W depozycji PTP duży udział mają cząstki pyłu, a w pobliżu zakładów przemysłowych dominują one nad PTP deponowanymi w formie rozpuszczonej (np. Batonneau et al., 2004; Raush et al., 2005). Skład fazowy zanieczyszczeń emitowanych przez zakłady przemysłowe jest bardzo złożony i zróżnicowany, często charakterystyczny dla danego źródła emisji. Cząstki antropogeniczne znacznie różnią się od cząstek naturalnych (minerałów) pod względem struktury, morfologii i składu chemicznego (Querol et al., 1996; Jabłońska, 2003; Magiera et al., 2011).

Celem podjętych badań było poznanie zróżnicowania składników mineralnych torfowisk zanieczyszczonych depozycją atmosferyczną oraz identyfikacja faz będących nośnikami PTP w torfie. Kolejnym ważnym celem było określenie reaktywności cząstek antropogenicznych w torfowiskach, poznanie procesów rozpuszczania i krystalizacji składników mineralnych oraz wpływ tych procesów na mobilność PTP w torfowiskach. Jako cel postawiłam sobie również uzupełnienie wyraźnej luki w wiedzy na temat roli składników mineralnych (zarówno cząstek antropogenicznych jak i faz powstających w sposób naturalny) w biogeochemii torfowisk. Prezentowane osiągnięcie naukowe jest pierwszym wszechstronnym i szczegółowym wkładem w wiedzę o mobilności PTP z uwzględnieniem składu mineralnego zanieczyszczonych torfowisk.

Na prezentowane osiągnięcie naukowe złożyły się wyniki badań prowadzonych w latach 2009-2012 w ramach projektu badawczego MNiSW *”Wpływ procesów biogeochemicznych na obieg pierwiastków śladowych w torfowiskach zanieczyszczonych pyłami atmosferycznymi”* (N N304 319136), którego byłam kierownikiem. Badaniami zostały objęte torfowiska przejściowe, położone w obszarze leśnym otaczającym od północy konurbację górnośląską. Niewielkie półnaturalne torfowisko zlokalizowane we wschodniej części konurbacji i narażone na wieloletnią depozycję dużych ładunków zanieczyszczeń było przedmiotem badań prowadzonych przeze mnie w trakcie trzymiesięcznego stypendium w Centrum Geobiologii Uniwersytetu w Bergen, który realizowałam w ramach projektu Funduszu Stypendialnego i Szkoleniowego (FSS) nr FSS/2008/V/D3/W/0012 *”Wpływ procesów geobiochemicznych na obieg pierwiastków toksycznych w środowisku”*. Torfowisko wysokie z kotliny orawsko-nowotarskiej, posłużyło jako przykład torfowiska narażonego na niewielki ładunek zanieczyszczeń pochodzących z dalekiego transportu. Od 2011, w ramach projektu badawczego NCN *”Depozycja metali ciężkich i zmiany paleośrodowiskowe w wybranych torfowiskach z południowo-zachodniej Polski”*, w którym jestem wykonawcą, we współpracy z Zakładem Biogeografii i Paleoekologii Uniwersytetu A. Mickiewicza w Poznaniu, prowadzimy szeroko zakrojone badania nad zanieczyszczeniem torfowisk sudeckich. Pierwsze wyniki tych prac, wskazujące na zmianę składu mikroorganizmów na skutek depozycji pyłów w torfowisku na Hali Izerskiej zostały również ujęte w osiągnięciu. Cechą wspólną badanych torfowisk jest atmosferyczne pochodzenie występujących w nich zanieczyszczeń, deponowanych na powierzchni torfowiska zarówno w formie stałej jak i rozpuszczonej.

W prezentowanym osiągnięciu naukowym udokumentowałam obecność w torfowiskach dużej ilości cząstek charakteryzujących się znacznym zróżnicowaniem pod względem składu

chemicznego, morfologii i rozmiarach nie przekraczających dziesiątych części milimetra. Potwierdziłam, że składniki mineralne są nośnikami wielu PTP, m.in. Zn, Cd, Ba, Mn, Ni, Cu, Pb, Sn, Sb, W oraz prawdopodobnie Tl i As. PTP są obecne zarówno w cząstkach deponowanych z atmosfery, jak i często stanowią podstawowy składnik minerałów, które powstały na skutek procesów biogeochemicznych zachodzących w torfowiskach.

Ponieważ brak jest szczegółowych badań z zakresu mineralogii torfowisk zanieczyszczonych PTP, własne badania rozpoczęłam od zaproponowania klasyfikacji i kryteriów podziału składników mineralnych występujących w torfowiskach, wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową (SEM), jako główne narzędzie badawcze. W pracy [1] przedstawiłam podział uwzględniający pochodzenie składników mineralnych. Obserwowane w torfie cząstki zaklasyfikowałam do dwóch głównych kategorii: cząstki pyłu atmosferycznego ze źródeł naturalnych i antropogenicznych oraz minerały powstałe w torfowisku. Podziału dokonałam w oparciu o mikroanalizę EDS (spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego) pojedynczych cząstek oraz ich morfologię. Przy wyodrębnianiu minerałów autigenicznych, często najważniejszym wyróżnikiem była ich przestrzenna relacja względem części organicznej torfu. W torfie często obserwowałam składniki mineralne o tym samym lub bardzo zbliżonym składzie chemicznym, które jednak miały różną genezę. Np. w torfowiskach lokalizacyjnie związanych z konurbacją górnośląską występowały siarczki metali z opadu pyłu atmosferycznego jak i takie, które na skutek procesów mikrobiologicznych wytrącały się bezpośrednio w torfowisku (publikacje [1], [2], [3] i [6]).

W publikacji [2] przedstawiłam opracowaną przez siebie ilościową metodę zliczania składników mineralnych w torfie. Metoda polega na zliczaniu cząstek w siatce punktów rozmieszczonych w stałej odległości, dobranej do rozmiarów cząstek będących przedmiotem analizy. Zastosowanie detektora EDS pozwala przeprowadzić mikroanalizę składu chemicznego składników mineralnych w kolejnych punktach siatki i wyróżnić składniki różniące się składem pierwiastkowym. Metoda pozwala udokumentować zróżnicowanie ilości cząstek w rozkładzie pionowym torfowisk oraz pokazać różnice w ilości cząstek pomiędzy torfowiskami, np. różniącymi się odległością od źródła emisji. Proces homogenizacji próbek, niezbędny do przeprowadzenia analizy, powoduje jednak utratę części informacji, zwłaszcza tych dotyczących genezy niektórych składników mineralnych. Stąd biorąc pod uwagę skład chemiczny i w ograniczonym stopniu morfologię, podzieliłam składniki mineralne na grupy. Dla torfowiska z kotliny orawsko-nowotarskiej wyróżniłam pięć grup składników mineralnych: nierozdzielone glinokrzemiany (głównie minerały ilaste, oraz glinokrzemiany, których dokładniejsza identyfikacja z racji ich niewielkich rozmiarów była niemożliwa), skalenie, glinokrzemiany porowate i/lub o kształcie kulistym, faza SiO<sub>2</sub> (kwarc oraz biogeniczna krzemionka), (hydroksy)tlenki żelaza. Ilość grup wynika z możliwości przeprowadzenia identyfikacji wszystkich analizowanych cząstek, często bardzo małych ( $\geq 1 \mu\text{m}$ ) i ilości i rodzaju cząstek występujących w torfowisku. Na podstawie wstępnych wyników uzyskanych dla innych torfowisk wysokich (np. syberyjskich) wydaje się, że jest to podział, który odzwierciedla podstawowe zróżnicowanie składników mineralnych w torfowiskach, niezależnie od stopnia ich zanieczyszczenia. Dla torfowisk północnego obrzeżenia konurbacji wyróżniłam dwie dodatkowe grupy dla nich specyficzne ze względu na sąsiedztwo huty cynku: ZnS (występujący w ilości do 1,1%) i baryt (w ilości do 0,6%). Metoda jest przeznaczona dla

torfowisk o zawartości popiołu  $> \sim 4\%$ . Większość faz zawierających PTP znalazła się poniżej granicy oznaczalności metody, tj. poniżej 0,05% i została zaliczona do składników akcesorycznych. Jest to ważne wyróżnienie z tego względu, że obserwacje torfu, jak również innych próbek środowiskowych prowadzi się przy użyciu detektora BSE (wstecznie rozproszonych elektronów). Bardzo łatwo o subiektywne przeszacowanie ilości cząstek zawierających metale ciężkie w stosunku do faz charakteryzujących się słabym kontrastem w obrazie BSE.

Na chwilę obecną jest to jedyna metoda ilościowa pozwalająca określić zawartość składników mineralnych różniących się składem chemicznym w torfach ze zdefiniowaną precyzją i granicą oznaczalności określoną przez przyjęte założenia metody. Alternatywną metodą może być dyfrakcja rentgenowska, jednak dla torfowisk wysokich i przejściowych można ją przeprowadzić dopiero po usunięciu części organicznej, co skutkuje przeobrażeniem lub zniszczeniem części składników mineralnych. Ponadto metoda dyfrakcji rentgenowskiej nie pozwala na określenie ilości składników amorficznych, w tym np. kulistych glinokrzemianów.

Wykorzystując opracowaną metodę ilościowego zliczania cząstek mineralnych za pomocą SEM w pracy [2] pokazałam, że górne warstwy torfu cechuje duża różnorodność cząstek, których ilość wyraźnie maleje poniżej pewnej głębokości, charakterystycznej dla danego torfowiska. Mniejsze zróżnicowanie i ilość cząstek w warstwach głębszych jest skutkiem nakładania się dwóch procesów. Zmiany zanieczyszczenia atmosfery skutkują zmianami w ilości i rodzaju cząstek, które są deponowane na powierzchni torfowiska i ich ilość była zazwyczaj dużo mniejsza w okresie przedindustrialnym. Ponieważ cząstki nieorganiczne cechuje różna odporność na warunki panujące w torfowisku, część z nich ulega rozpuszczeniu, przy czym tempo rozkładu jest zależne zarówno od rodzaju cząstki jak i torfowiska ([1] i [2]).

Kolejnym ważnym kryterium, które wyróżniłam podejmując się analizy składników mineralnych występujących w torfowiskach jest ich trwałość. Szczególnie istotna z punktu widzenia mobilności PTP jest trwałość cząstek antropogenicznych. Najpełniej ten problem został scharakteryzowany w pracy [1]. Określając trwałość cząstek antropogenicznych brałam pod uwagę stopień zwietrzenia ich powierzchni i krawędzi, postępujące zmiany ilościowe w profilu pionowym oraz historię rozwoju przemysłu w regionie. Składniki mineralne obserwowane w profilu pionowym porównałam ze składem fazowym cząstek pyłu zatrzymanych na częściach zielonych roślin porastających torfowisko oraz z wynikami wieloletnich badań składu fazowego pyłu atmosferycznego konurbacji górnośląskiej. Wiek torfu na danej głębokości oraz tempo akumulacji torfu zostały określone metodą  $^{210}\text{Pb}$ . Warstwa zanieczyszczona została wyznaczona w oparciu o koncentracje wybranych pierwiastków śladowych i zawartość popiołu. W zakresie głębokości 0-28 cm torf zawierał podwyższone koncentracje Zn, Pb, Cd i Cu.

Do cząstek niestabilnych w warunkach torfowiska zaliczyłam występujące licznie w górnej warstwie (0 – 8 cm) (wodoro)tlenki żelaza, wzbogacone powszechnie w Zn, a rzadziej w Mn, Mg i Sn. Powolnemu rozpuszczaniu ulegają również ZnS i PbS oraz znacznie rzadsze chlorki Pb i złożone tlenki metali. Brak siarczku Fe w torfie przy jednoczesnej jego obecności na powierzchni torfowiska wskazuje na niestabilność tej fazy w torfowiskach przejściowych i

wysokich. Natomiast bardzo porowate na skutek rozpuszczania fragmenty PbS obserwowałam do głębokości 32 cm, co wskazuje, że relikty galeny mogą przetrwać w torfowisku nawet 150 lat, pod warunkiem, że ich przemieszczanie w profilu jest ograniczone. Rozpuszczaniu zarówno form tlenkowych jak i siarczków sprzyjają specyficzne warunki panujące w torfowisku, w którym można wyróżnić powierzchniową warstwę (akrotelm) o warunkach utleniających i odczynie pH mniejszym niż niżej położona warstwa (katotelm) charakteryzująca się warunkami w przewodzie redukcyjnymi. Mierzony przez okres ponad dwóch lat poziom wody w zmeliorowanym torfowisku pozwolił wykazać znaczne sezonowe wahania (do 50 cm) poziomu wody, co ma decydujący wpływ na kształtowanie się warunków oksydacyjno-redukcyjnych w skali roku i sprzyja uwalnianiu metali z cząstek pyłu. Zwłaszcza, że w przesuszanych na skutek zabiegów melioracyjnych torfowiskach, warstwa zanieczyszczona metalami okresowo w całości znajduje się powyżej lustra wody [1].

W kolejnej publikacji [4] przedstawiłam wpływ depozycji zanieczyszczeń na stan chemiczny wody porowej torfowisk. Przeprowadzone przeze mnie analizy fizyko-chemiczne wody w dwóch zakresach głębokości i różnych porach roku potwierdziły, że niestabilność cząstek antropogenicznych ma istotny wpływ na stężenie PTP w wodzie. Wykazałam, że Pb, Cu, Tl, Cd i Zn występują w ilościach porównywalnych do ich średniorocznego stężenia w wodzie opadowej w roku wykonania pomiarów. Porównując stężenia metali pomiędzy wodzą opadową, wodą porową torfowiska a koncentracją metali w torfie pokazałam, że metale związane w torfie nie wpływają na stan chemiczny wody porowej. Warunkiem koniecznym zaistnienia tej zależności jest wysoki stan wody. Przy wysokim poziomie wody w torfowisku stężenia Fe, Mn, As i Ba w wodzie porowej są wielokrotnie większe niż w opadzie atmosferycznym, co jest spowodowane rozpadem zawierających te metale cząstek pyłu w obrębie torfowiska. Oprócz występujących w dużej ilości (wodoro)tlenków żelaza, których rozpuszczanie jest odpowiedzialne za uwolnienie Fe, Mn, Zn i As, o rząd wielkości większa koncentracja Ba w wodzie porowej względem opadowej jest skutkiem rozpuszczania barytu, również pospolitego składnika pyłów atmosferycznych. Niestabilność barytu w warunkach panujących w torfowisku potwierdziłam obserwacjami SEM. Zaproponowałam, że rozpuszczaniu barytu, oprócz warunków redukcyjnych, sprzyja również duża ilość rozpuszczonej materii organicznej, której wysokie koncentracje udokumentowałam w badanych torfowiskach. Stąd brak barytu w mocno zawodnionym torfowisku, natomiast w torfowisku zmeliorowanym, które charakteryzuje się znacznymi wahaniami lustra wody, występuje baryt autigeniczny [2]. Uwalniany z (wodoro)tlenków żelaza cynk jest wiązany w formie siarczków cynku utrzymując stężenia cynku w wodzie porowej na poziomie stężeń wody opadowej [1].

Opisane w pracy [4] wielomiesięczne pomiary parametrów wody porowej pozwoliły mi zaobserwować znaczne wahania stężeń PTP w wodzie torfowiska, korelujące ze spadkiem wartości pH, a następujące po dłuższych okresach suchych, charakteryzujących się niskim poziomem wody gruntowej. W tym samym czasie w torfowisku, które utrzymywało wysoki stan wody przez cały czas trwania pomiarów, stężenia metali pozostawały na stałym poziomie. Wykazałam, że obniżenie poziomu wody skutkuje gwałtownym uwolnieniem PTP związanych w torfie. Jest to zjawisko sezonowe, występujące zazwyczaj w okresie jesiennym. Dla jednego z torfowisk udokumentowałam ok. 13-krotny wzrost stężenia Cd i Tl, sześciokrotny wzrost

stężenia Mn, Zn i Ba i ok. dwukrotny wzrost Pb, Fe i Al w stosunku do średnich wartości z okresu wysokiego poziomu wody. Ponadto pokazałam, że wahania poziomu wody mogą przyczyniać się do trwale podwyższonych koncentracji Pb, Zn, Ba i Al.

Niestety przy znacznym stopniu zmeliorowania większości torfowisk w Europie, przesuszenie torfowisk oraz znaczne wahania wody w torfowiskach są dla nich stanem typowym a uzyskanie wysokiego poziomu wody bez ingerencji człowieka wymaga wystąpienia wyjątkowych warunków meteorologicznych. W przypadku prowadzonych badań była to powódź w roku 2010. Wieloletnie badania pozostawionych w stanie naturalnym torfowisk białowieskich również wskazują na powolne obniżanie poziomu wody w torfowiskach, w tym przypadku spowodowane zmianami klimatycznymi (Czerepko, 2011). Przeprowadzone przeze mnie badania wskazują na niebezpieczeństwo występowania cyklicznych uwolnień zanieczyszczeń z torfowisk na skutek wystąpienia susz. Potwierdzają potrzebę zrównoważonego gospodarowania torfowiskami również pod kątem mobilności pierwiastków śladowych w celu ochrony biotopów wodnych.

Spośród składników mineralnych pyłów atmosferycznych, niektóre są charakterystyczne dla określonego rodzaju źródła emisji (np. spalanie węgla, hutnictwo metali kolorowych, transport). Stanowią zatem mineralne wskaźniki źródeł emisji (Jabłońska, 2013). Ich identyfikacja w torfie pozwoliła mi wykazać, że można określić czasowy i przestrzenny zasięg występowania zanieczyszczeń ze znanego źródła emisji. Prowadzone przeze mnie badania pokazały (publikacje [1], [2] i [5]), że torfowiska południowej Polski zawierają glinokrzemiany o kulistym kształcie (ang. *spheroidal aluminosilicate particles*, SAP), często puste wewnątrz lub porowate. Ich pochodzenie należy wiązać z opadem pyłów emitowanych przez elektrownie węglowe. Choć uważa się, że są nośnikami wielu PTP, zwłaszcza lotnych, które kondensują na ich powierzchni, ich podstawowy skład chemiczny jest prosty. Są glinokrzemianami Na, K, Mg, czasami z domieszką Fe i Ca. Częstym dodatkiem, rzędu kilku procent wagowych, jest Ti. Nieliczne SAP zawierają Mn, Pb, Zr i Zn [2]. W przeciwieństwie do kulistych tlenków Fe, o również jednoznacznie przemysłowej genezie, są trwałe w torfowisku. Stąd w profilach torfowych stanowią doskonały wskaźnik przemysłowego pochodzenia zanieczyszczeń. Mogą być szczególnie przydatne do wyznaczenia początku wpływu przemysłu na zmiany koncentracji metali, dla których określenie mobilności lub jej braku jest niejednokrotnie najtrudniejszym wyzwaniem przy interpretacji zmian paleośrodowiskowych w oparciu o analizę profili torfu.

W pracy [2] wykazałam, że w każdym torfowisku można wyznaczyć początek występowania SAP oraz maksimum, po którym w młodszych warstwach następuje znaczne ograniczenie ich ilości. Pokazałam, że ich obecność w torfowiskach jest powszechna. W torfowisku kotliny orawsko-nowotarskiej stanowią 17% wszystkich analizowanych cząstek przy maksimum koncentracji. W torfowiskach położonych blisko konurbacji górnośląskiej stanowią do 39% cząstek, dominując ilościowo nad SiO<sub>2</sub>. W torfowiskach sudeckich, zanieczyszczonych pyłem pochodzącym ze spalania węgla brunatnego, ich ilość osiąga 66% cząstek obecnych w torfie, co pokazałam w publikacji [5]. W przypowierzchniowej warstwie (0-4 cm) analizowanych torfowisk jest ich już znacznie mniej i mieszczą się w granicach 0-5% ([2] i [5]).



Analizując rozmiary SAP pokazałam w pracy [2], że odległość od źródła emisji jest głównym czynnikiem determinującym ich wielkość. Najmniejsze występowały w torfowisku w kotlinie orawsko-nowotarskiej a największe w torfowiskach wokół konurbacji górnośląskiej. Brak zróżnicowania wielkości w rozkładzie pionowym potwierdza tę zależność. Zmniejszenie ilości SAP w przypowierzchniowych warstwach torfu, związane z ograniczeniem ich emisji na skutek zastosowania elektrofiltrów w elektrowniach węglowych, nie uwidacznia się w wielkości cząstek – podobnej w całym zakresie ich występowania.

W torfowisku w Górach Izerskich, zlokalizowanym w granicach rezerwatu „Torfowiska Doliny Izery”, a które jednocześnie znajduje się w obrębie tzw. Czarnego Trójkąta, najbardziej zanieczyszczonego regionu w Europie Środkowej, depozycja pyłów z elektrowni węgla brunatnego przyczyniła się do zmian ilościowych i gatunkowych ameb skorupkowych. W pracy [5], we współpracy z laboratorium w Dubnej i wykorzystaniu metody ENAA (neutronowa analiza aktywacyjna z zastosowaniem neutronów epitermicznych), udało się pokazać, że przy stosunkowo niewielkich koncentracjach PTP (np. Cu, Ni i Cr), torf zawiera bardzo duże koncentracje Al i Ti. Wykorzystując SEM i opracowaną metodę ilościowego zliczania cząstek udokumentowałam obecność dużych (>50 µm) porowatych cząstek o wysokiej zawartości glinu ( $Al_2O_3 > SiO_2$ ) oraz SAP o średniej wielkości 2,6 µm. Szczególnie ciekawej obserwacji dokonałam analizując skład mineralny skorupki budowanej przez amebę z rodzaju *Diffugia sp.* i *Phryganella sp.* SAP stanowiły podstawowy składnik budulcowy skorupki tych ameb. Z kolei zanik ameb o skorupkach krzemionkowych można wiązać z toksycznym działaniem glinu, który przy bardzo dużych koncentracjach tego pierwiastka w pyłach opadowych i kwaśnym odczynie torfowiska uwalniał się prawdopodobnie do wody porowej torfowiska.

Analiza ilości i składu chemicznego SAP pozwoliła mi również zauważyć, że tytan – uważany za konserwatywny, litogeniczny pierwiastek, wykorzystywany standardowo do obliczania współczynników wzbogacenia, jest w górnych partiach torfu częściowo pochodzenia antropogenicznego. Tytan jest typowym składnikiem SAP, w ilości do kilku procent wagowych, stąd nie powinien być używany do szacowania składowej pochodzenia geogenicznego w koncentracji pierwiastków w torfowiskach ([2]).

Kolejnym ważnym osiągnięciem było udokumentowanie procesu wytrącania biogenicznych siarczków metali w torfowiskach. Chociaż w wielu publikacjach dotyczących biogeochemii torfowisk wskazuje się na możliwość zachodzenia tego procesu, ilość szczegółowych badań z zakresu mineralogii siarczków tworzących się w osadach bogatych w materię organiczną, jest niewielka. Prowadzone przeze mnie badania należą do jednych z pierwszych pokazujących, że zanieczyszczenia deponowane z atmosfery mogą być unieruchomione w autigenicznych siarczkach metali. Z całą pewnością są to pierwsze badania, które proces charakteryzują zarówno pod kątem mineralogicznym jak i biogeochemicznym.

Pierwsze obserwacje autigenicznych siarczków cynku opisałam w publikacji [1]. Kontynuując badania, w celu określenia mechanizmów tworzenia się siarczków i zdefiniowania warunków sprzyjających ich krystalizacji i stabilności w torfowisku, wykonałam modelowania geochemiczne na bazie prowadzonych sezonowo analiz własności fizyko-chemicznych wody porowej. Wyniki zostały opisane w pracy [3] i [6]. Obserwacje potwierdzające udział

mikroorganizmów w krystalizacji siarczków Zn, Pb i Cd przeprowadziłam podczas trzymiesięcznego pobytu w Centrum Geobiologii Uniwersytetu w Bergen za pomocą wysokorozdzielczego mikroskopu SEM, dedykowanego badaniom interakcji pomiędzy mikroorganizmami a minerałami ([6]).

Najczęściej obserwowanym przeze mnie siarczkiem biogenicznego pochodzenia był siarczek cynku, często z domieszką Cd (do ~4% wag.). Występuje w torfowiskach znajdujących się pod wpływem zanieczyszczeń emitowanych w konurbacji górnośląskiej, przy czym w torfowiskach przejściowych położonych na północ od konurbacji jest głównym siarczkiem, który wytrąca się w torfie. Ponadto, w tych torfowiskach stwierdziłam obecność niewielkich inkluzji galeny, brak natomiast autigenicznego pirytu, pomimo tego, że zarówno w wodzie porowej jak i w torfie Fe przeważa ilościowo nad Zn. Obszerną dyskusję poświęconą temu zagadnieniu zamieściłam w [1]. Wykorzystując wysoko rozdzielczy SEM z emisją polową (FESEM) pokazałam, że siarczki cynku są rozmieszczone w torfie w sposób niejednorodny, wewnątrz tkanek szczątków roślinnych budujących torf, w formie najczęściej luźnych skupień złożonych z dziesiątków bądź setek kulistych agregatów o rozmiarach pomiędzy 0,3 a 3,0  $\mu\text{m}$ . Obserwowałam również agregaty półsferyczne, świadczące o wzroście agregatu na powierzchni organicznej lub puste w środku. Poszczególne agregaty zbudowane były ze ściśle przylegających ziaren wielkości dziesiątków nanometrów. Ponadto siarczki Zn często były pokryte lub przytwierdzone do podłoża bakteryjnym biofilmem. Interesującą obserwacją był fakt, że nigdy nie występowały w tkankach torfowca, który jest podstawowym składnikiem torfu i posiada dużą powierzchnię właściwą. Interpretując przeprowadzone obserwacje, zaproponowałam mechanizmy, które prowadzą do powstania siarczków cynku [6]. Kolonizacja torfu przez mikroorganizmy redukujące siarczany (SRM, ang. *sulfate-reducing microorganisms*), przebiega niejednorodnie i jest zależna od odporności szczątków organicznych na mikrobiologiczną degradację. Np. torfowce zawierają szereg związków organicznych chroniących je przed rozkładem bakteryjnym (Hájek et al. 2011). Niejednorodna kolonizacja przez mikroorganizmy powoduje powstanie gradientów stężeń oraz gradientów redoks pomiędzy wnętrzem a zewnątrz tkanek roślin. Lokalizacja wewnątrz tkanek jak i pokrycie biofilmem chroni siarczki przed utlenieniem w czasie obniżonego poziomu wody w torfowiskach. Rozmiary kulistych agregatów ZnS zależą prawdopodobnie od stabilności warunków redukcyjno-oksydacyjnych; były wyraźnie mniejsze w torfowisku o niewielkiej miąższości torfu [6].

W publikacji [6] wykazałam, że nawet względnie cienka warstwa torfu (ok. 30 cm) jest wystarczająca do unieruchomienia PTP w biogenicznych siarczках. Dwuletnie pomiary fizyczno-chemicznych parametrów wody porowej (m.in. temperatury, pH, Eh, koncentracji rozpuszczonego tlenu, metali oraz koncentracji anionów siarczkowych i siarczanowych), prowadzone w okresie letnim i wczesno-wiosennym pokazały, że warunki panujące w takim osadzie są w przewadze utleniające. Jest to istotna obserwacja ponieważ zazwyczaj uważa się, i stosuje przy konstrukcji sztucznych mokradeł do oczyszczania wody z PTP, że powstanie siarczków metali wymaga utrzymania warunków całkowicie beztlenowych. Nawet utlenione mikrośrodowiska pojawiające się wokół korzeni roślin pobierających tlen z atmosfery uważa się za szkodliwe dla precypitacji siarczków (np. Dvorak et al., 1992; Johnson and Hallberg, 2005). Zaproponowałam, że kluczową rolę w wytrącaniu siarczków odgrywają SRM poprzez

obniżenie potencjału redoks w mikroobszarach i podtrzymywanie warunków nierównowagi w wodzie porowej pomiędzy głównymi parami redoks. W takich warunkach ulegają wytrąceniu w ilości malejącej: piryt, głównie w formie framboidów, galena, ZnS, (Cd,Zn)S i prawdopodobnie baryt. Wg wiedzy autorki, jest to pierwszy opis biogenicznej galeny wytrącającej się w warunkach hipergenicznych. W przeciwieństwie do niezmiennie kulistych siarczków Zn i Cd-Zn, wytrącenia galeny są bardzo zróżnicowane pod względem morfologii. Obserwowałam idealnie wykształcone sześciiany wielkości do 0,3  $\mu\text{m}$ , jak również nieregularne skupienia ziaren nanometrycznej wielkości, o zarysie sześciennym lub oktaedrycznym. Stosunkowo duże (do 2,6  $\mu\text{m}$ ) kuliste skupienia PbS występujące w obrębie strzępków grzybni lub inkrustujące spory grzybów, wskazują na enzymatyczny mechanizm precypitacji siarczków, prawdopodobnie zachodzący w warunkach utleniających.

Z przeprowadzonych korelacji koncentracji PTP w badanym torfowisku [6] wynika również, że Tl, występujący w ilości do 3 mg/kg, ulega współwytrąceniu z Cd w ZnS, natomiast Cu w takich warunkach koncentruje się w biogenicznych siarczkach Pb. Tą ostatnią korelację udało się również potwierdzić analizami EDS w mikroobszarze.

Ciekawym odkryciem, opisanym w pracy [3], było stwierdzenie występowania pseudomorfoz siarczku Zn i barytu po whewellicie ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) zaobserwowane za pomocą SEM w jednym z torfowisk północnego obrzeżenia konurbacji, w obrębie warstwy zanieczyszczonej PTP. Najprawdopodobniej jest to pierwsze stwierdzenie powstawania minerałów wtórnych po szczawianach Ca pochodzenia roślinnego. W tym przypadku szczawian Ca występował w korze sosny zwyczajnej, która pierwotnie rosła na torfowisku. Obserwacja kompletnych pseudomorfoz ZnS, barytu i inkluzji galeny w nich zawartych, oraz pseudomorfoz, w których proces wypełniania pustek po szczawianach nie został ukończony, pozwolił zaproponować sekwencję procesów, które doprowadziły do ich powstania. Wykonałam modelowania geochemiczne pokazujące zmiany indeksu saturacji w zależności od wartości pH i Eh, dla stężeń form siarki ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ), Ba i Zn zmierzonych w wodzie porowej torfowiska. Pokazałam, że istnieje zakres wartości potencjału redoks, w którym obydwa minerały są stabilne, pomimo że powstanie skupień ZnS wymaga warunków redukcyjnych, a barytu – utleniających. Zakres Eh, w którym obie fazy są stabilne jest tym większy im wyższe wartości pH. Ponieważ pH torfowiska jest niskie (3,5-3,8), zaproponowałam, że degradacja szczawianu przez bakterie oksalotroficzne, może spowodować podwyższenie pH, a tym samym przyczynić się do wytrącenia barytu i ZnS w obrębie pustek po szczawianach, z idealnie zachowanym kształtem kryształów whewellitu.

Podsumowując, prezentowane osiągnięcie jest szczegółową charakterystyką procesów biogeochemicznych zachodzących w torfowiskach obciążonych wieloletnią depozycją zanieczyszczeń atmosferycznych. Osią przewodnią osiągnięcia jest rola jaką odgrywają składniki mineralne, głównie pochodzenia antropogenicznego i minerały biogeniczne, w obiegu pierwiastków potencjalnie toksycznych dla środowiska. Ponieważ większość badanych torfowisk lokalizacyjnie była związana z konurbacją górnośląską, najbardziej szczegółowo zbadałam biogeochemię i mineralogię ołowiu, kadmu, cynku i baru a także arsenu, talu i miedzi. Badania mineralogiczne wykonałam wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową i, w

mniejszym zakresie, metodę dyfrakcji rentgenowskiej. Analizowałam również całkowite zawartości wybranych pierwiastków w profilach torfowych. Duży udział w badaniach miały analizy fizykochemiczne wody porowej torfowisk prowadzone sezonowo.

Do najważniejszych moich osiągnięć naukowych zaliczam udowodnienie, że w badaniach geochemii torfowisk należy uwzględnić ich mineralogię, ponieważ składniki mineralne, jeśli są obecne w torfie, odgrywają istotną rolę w obiegu PTP. Zaproponowałam klasyfikację i kryteria podziału składników mineralnych występujących w zanieczyszczonych torfowiskach biorąc pod uwagę ich pochodzenie, trwałość oraz skład chemiczny, w tym zawartość PTP.

Istotnym osiągnięciem było wskazanie użyteczności mikro-kulek szkliska glinokrzemianowego (ang. *spheroidal aluminosilicate particles*, SAP) pochodzących ze spalania węgla jako mineralnego markera zanieczyszczeń pochodzenia przemysłowego. Wykazałam, że SAP stanowią istotny składnik torfu, przeważając nawet ilościowo nad pyłem geogenicznym w niektórych torfowiskach. Ze względu na charakterystyczny kształt i potwierdzoną obserwacjami trwałość pozwalają jednoznacznie określić czasowy i przestrzenny zasięg występowania PTP z danego źródła emisji w profilach torfowych. Ciekawym przejawem powszechnej obecności SAP w torfie było ich wykorzystanie do budowy pancerzyków przez ameby skorupkowe.

Kolejnym ważnym osiągnięciem było udokumentowanie procesu unieruchamiania części zanieczyszczeń deponowanych z atmosfery w siarczku metalu na skutek procesów biochemicznych zachodzących w torfowiskach. Najliczniej reprezentowanym minerałem biogenicznym w badanych torfowiskach był siarczek cynku z domieszką kadmu, występujący w postaci kulistych skupień wewnątrz obumarłych szczątków roślin. W jednym z torfowisk odkryłam biogeniczną galenę o zróżnicowanej morfologii. Na podstawie badań inicjalnego torfowiska o niewielkiej miąższości torfu wykazałam, że wytrącanie siarczku metalu nie wymaga utrzymania warunków całkowicie beztlenowych, a brak równowagi termodynamicznej pomiędzy głównymi parami redoks sprzyja powstawaniu minerałów siarczkowych. Złożoność procesów zachodzących w środowisku w mikroskali pokazałam na przykładzie powstawania w torfie pseudomorfoz siarczku cynku i barytu po whewellicie ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), w korze sosny zwyczajnej zachowanej w torfowisku.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

### a) Omówienie osiągnięć naukowo-badawczych uzyskanych przed doktoratem

W trakcie studiów magisterskich rozpoczęłam badania kopalnej materii organicznej, zawierającej podwyższone koncentracje uranu. W 1999 roku obroniłam pracę magisterską p.t.: *Oksyreaktywna Analiza Termiczna (OTA) proterozoicznej materii organicznej z naturalnych reaktorów jądrowych w Gabonie*. W pracy wykorzystałam unikalny materiał badawczy ze złóż uranu Oklo-Okelobondo w Gabonie, gdzie 2 miliardy lat temu w obrębie skupień uraninitu zachodziły spontanicznie reakcje jądrowe. Część próbek do badań pobrałam osobiście w składnicy rdzeni wiertniczych Naturalnych Reaktorów Jądrowych z Centrum Geochemii Powierzchni CNRS w Strasburgu, we Francji. Celem badań było sprawdzenie użyteczności

oksyreaktywnej analizy termicznej (OTA), opracowanej z początkiem lat 90. (Cebulak i Langier-Kuzniarowa, 1997) do badania silnie zmineralizowanej i przeobrażonej materii organicznej. Potwierdziłam hipotezę, że wynik analizy OTA pozwala na wyróżnienie typów materii organicznej zależnych od jej budowy, wskazujących na różnice genetyczne oraz stopień przeobrażenia.

Badania uranonośnej materii organicznej kontynuowałam podczas studiów doktoranckich. Do badań, oprócz materiału z Oklo-Okelobondo, wykorzystałam uranonośną (1.2-15% wag. U) materię organiczną z proterozoicznego złoża złota i uranu Witwatersrand w RPA. Głównym celem badań było określenie stopnia i rodzaju przeobrażeń zachodzących w strukturze i składzie chemicznym materii organicznej pod wpływem długotrwałego napromieniowania, którego źródłem są minerały promieniotwórcze. Uranonośna materia organiczna została potraktowana jako nadzwyczajny układ eksperymentalny z czasem naświetlania ponad dwa miliardy lat, który może dostarczyć wiarygodnych informacji na temat użyteczności bituminów do unieruchamiania odpadów radioaktywnych.

W badaniach wykorzystałam nowoczesną metodykę badawczą. Niektóre z metod zostały zastosowane po raz pierwszy w badaniach uranonośnej materii organicznej, w tym metoda OTA. Uzyskany w 2004 roku grant promotorski (KBN 2 PO4D 012 26 „Wykorzystanie Oksyreaktywnej Analizy Termicznej (OTA) w badaniach uranonośnej materii organicznej”) umożliwił mi poszerzenie zakresu badań o obserwacje mikroskopowe materii organicznej w wysokiej zdolności rozdzielczej techniką *lattice fringe* z wykorzystaniem HRTEM (wysokorozdzielczy elektronowy mikroskop transmisyjny). Badania te wykonałam w ośrodku badawczym Centre de Recherche sur la Matière Divisée, CRNS w Orleanie, we Francji (11-12.2004), we współpracy z J-N. Rouzaud, specjalistą od materiałów węglowych. Łącznie z mikroskopią optyczną i analizą rentgenowską pozwoliły scharakteryzować strukturę i teksturę części organicznej próbek. Mineralizacja uranowa została scharakteryzowana z wykorzystaniem SEM i dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej.

W obronionej w 2005 roku pracy doktorskiej p.t.: „Zastosowanie Oksyreaktywnej Analizy Termicznej (OTA) w badaniach uranonośnej materii organicznej” potwierdziłam, że promieniowanie jądrowe powoduje odwodornienie i względny wzrost udziału pierścieni (płaszczyzn) aromatycznych w strukturze materii organicznej. Wzrost aromatyzacji struktury postępujący od minerału promieniotwórczego powoduje powstanie aureoli radiacyjnej, która w materii organicznej słabo uwęglonej charakteryzuje się podwyższonymi wartościami refleksyjności. Wczesne odwodornienie zmniejsza podatność materii organicznej w najbliższym sąsiedztwie minerałów uranu na reorganizację na skutek wzrostu ciśnienia i temperatury. Stwierdziłam po raz pierwszy dla zmineralizowanych wystąpień bituminów, że mogą one przejawiać złożoną i zróżnicowaną symetrię optyczną będącą efektem promieniowania jonizującego i oddziaływania nacisków tektonicznych, różnych od ciśnienia litostatycznego.

Wykazałam, że promieniowanie jądrowe emitowane przez minerały promieniotwórcze nie powoduje utlenienia materii organicznej, jak do tej pory sądzono (m.in. Hofmann, 1993). Część materii organicznej towarzyszącej naturalnym reaktorom jądrowym jest utleniona, ale na skutek oddziaływania utleniających roztworów powstałych w efekcie radiolizy wody w związku z działalnością reaktorów jądrowych. Współwystępowanie pierwotnej i wtórnie

utlenionej materii organicznej pozwala wyjaśnić silnie zróżnicowany skład chemiczny i budowę materii organicznej otaczającej naturalne reaktory jądrowe.

Udowodniłam, że promieniowanie jądrowe nie wpływa na rozmiar płaszczyzn poliaromatycznych i stopień uporządkowania materii organicznej, stąd w świetle przeprowadzonych badań nie można porównywać modyfikacji, którym ulega materia organiczna podczas radiolizy do zmian będących następstwem procesu uwęglenia. Efekt jaśniejszej aureoli wokół minerałów uranu zanika wraz z postępującym uwęglaniem. Sztywna struktura w obrębie halo radiacyjnego w wysoko uwęglonej materii organicznej ma porównywalne lub niższe wartości refleksyjności i jest słabiej anizotropowa optycznie. W silnie przeobrażonej materii organicznej ze złoża Witwatersrand halo radiacyjne jest wyraźnie widoczne ponieważ ma odmienną symetrię optyczną w stosunku do pozostałej materii organicznej.

Wyniki badań prezentowałam na kolejnych Zjazdach Polskiego Towarzystwa Mineralogicznego w Poznaniu (2001), Cieszynie (2003) i Krościenku (2005). Wyniki analiz OTA przedstawiłam podczas „8th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry” w Barcelonie w 2002 roku. Zostały opublikowane w czasopiśmie indeksowanym w Journal Citation Reports (*Smieja-Król B. (2003) Analysis of organic matter from witwatersrand basin (South Africa) by OTA and Py-GC-MS. Preliminary results. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 72, 383-391*). Wyniki wskazujące na złożoną strukturę i symetrię optyczną materii organicznej z Witwatersrand zostały zawarte w artykule opublikowanym w International Journal of Coal Geology (*Smieja-Król B., Duber S., Rouzaud J-N. (2009). Multiscale organisation of organic matter associated with gold and uranium minerals in the Witwatersrand basin, South Africa. Int J Coal Geol 78, 77-88*). Za wyróżnioną rozprawę doktorską otrzymałam w 2006 roku nagrodę Prezesa Rady Ministrów.

Równolegle prowadziłam badania wraz z dr S. Cebulakiem nad aplikacyjnością analizy OTA w badaniach kopalnej materii organicznej. Możliwości zastosowania tej metody do charakteryzowania własności różnych materiałów węglowych zostały opisane w publikacji: „*Cebulak S., Smieja-Król B., Duber S., Misz M., Morawski A.W. (2004) Oxyreactive thermal analysis a good tool for the investigation of carbon materials. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 77, 201-206*”. Wyniki badań nad samozapalnością węgla na składowiskach zaprezentowaliśmy na konferencji Polskiego Towarzystwa Geologicznego w Rybniku w 2005 roku.

#### b) Omówienie osiągnięć naukowo-badawczych uzyskanych po doktoracie

Po obronie rozprawy doktorskiej kontynuowałam przez kilka lat badania nad kopalną materią organiczną wykorzystując OTA jako główną metodę badawczą. Byłam wykonawcą w granicy pt.: „*Przemiany materii organicznej w skałach zdeponowanych na składowiskach odpadów powęglowych*” (N307 016 32/0493 MNiSW), realizowanym w latach 2007 - 2009. Uzyskane wyniki nad własnościami termicznymi i skłonnością do samozapalania węgla kamiennych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego zostały zaprezentowane na Pierwszym Kongresie Geologicznym w Krakowie w 2008 (zał. 4, poz. II. H10 i II. H11). Wyniki pracy

magisterskiej realizowanej pod moją opieką, a dotyczącą przeobrażeń zachodzących w odpadach powęglowych na skutek ich wygrzewania w atmosferze beztlenowej, były prezentowane podczas konferencji Międzynarodowego Komitetu Petrologii Węgla (ICCP) w 2010 roku w Belgradzie (zał. 4, poz. II. H12). Charakterystykę termiczną węgla warstw łaziskich z kopalni Jaworzno przedstawiłam w publikacji zamieszczonej w Zeszytach Naukowych Politechniki Śląskiej (zał. 4, poz. II. B1).

W międzyczasie moje zainteresowania zwróciły się w kierunku zagadnień z zakresu biogeochemii i mineralogii środowiska. Rokiem przełomowym był 2009, kiedy oprócz pobytu na stypendium w Bergen, uczestniczyłam w kursie *Environmental Chemistry of Heavy Metals* w Heidelbergu (część teoretyczna) i górach Harzu (część terenowa), organizowanym przez W. Shotyk'a i M. Krachler'a. Osobą współprowadzącą był również J. Nriagu – jeden z największych na świecie autorytetów z geochemii środowiska. Przede wszystkim zaciekałam mnie sezonowa zmienność i dynamika procesów zachodzących na powierzchni Ziemi oraz nietrwałość biominerałów, które podlegają nieustannym przeobrażeniom, a tym samym są źródłem informacji na temat zachodzących procesów. Wyrazem tych zainteresowań są badania nad biogeochemią i mineralogią torfowisk, którym poświęciłam najwięcej czasu i zaangażowania. Interesując się przemieszczaniem PTP pomiędzy różnymi komponentami biosfery, uczestniczyłam również w badaniach prowadzonych przez różne zespoły badawcze.

Zbliżone tematycznie do prezentowanego osiągnięcia naukowego są szeroko zakrojone, interdyscyplinarne badania torfowisk południowej Polski i torfowisk syberyjskich prowadzone wraz z naukowcami z Uniwersytetu A. Mickiewicza w Poznaniu, Politechniki Śląskiej w Gliwicach, Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie oraz Joint Institute for Nuclear Research w Dubnej. W ramach tych badań została przeprowadzona analiza torfowisk północnego obrzeżenia konurbacji górnośląskiej pod kątem ich efektywności w sekwestracji węgla (zał. 4, poz. II. A5). Na podstawie oznaczeń wieku metodą radiowęglową (AMS  $^{14}\text{C}$ ) oraz izotopu ołowiu  $^{210}\text{Pb}$  wykonaliśmy modele wieku o dużej rozdzielczości. Dzięki temu uzyskaliśmy 7 000 i 2 000 zapis zmian środowiskowych i zmian w tempie akumulacji węgla (carbon accumulation rate – CAR). Oprócz zmian spowodowanych przez człowieka, np. melioracji, widoczny był również wpływ zmian klimatycznych na wartość CAR. Zarejestrowaliśmy wzrost tempa akumulacji węgla podczas średniowiecznego optimum klimatycznego, a także zwiększoną depozycję piasków eolicznych związaną z nastaniem małej epoki lodowej. Wykazaliśmy również, że badane torfowiska przez ostatnie 200 lat akumulują węgiel efektywniej niż torfowiska borealne.

W torfowisku Mukhrino z zachodniej Syberii analizowaliśmy koncentracje 36 pierwiastków (metoda ENAA), skład mineralny oraz CAR w poszczególnych wydатовanych radiowęglowo warstwach torfu (zał. 4, poz. II. A7). Wyróżniliśmy wpływ anomalii naturalnych i antropogenicznych na ilość i skład pierwiastkowy i mineralny pyłu opadającego na torfowisko na przestrzeni ostatnich 800 lat. Wykazaliśmy, że wzrost depozycji pyłu w dolnej części profilu jest efektem długiego okresu suchego z maksimum na przełomie XV i XVI wieku. Gwałtowna zmiana w tempie akumulacji węgla (CAR), obecność mullitu i dużej ilości mikro-fragmentów węgla drzewnego została udokumentowana dla warstwy torfu o wieku AD 1882 $\pm$ 43 – 1920 $\pm$ 28 wskazując na możliwość depozycji pyłu powstałego podczas katastrofy Tunguskiej.

Ważnym osiągnięciem tych badań było wykazanie obecności kulistych glinokrzemianów (SAP) w torfowisku, które jest możliwie najbardziej oddalone od wszelkich przemysłowych źródeł emisji. SAP były obserwowane w górnych warstwach torfu, począwszy od warstwy wydатовanej na 1958. Ponieważ SAP jednoznacznie dokumentują technogeniczne pochodzenie pyłu, ich pojawienie się w osadzie zaproponowaliśmy jako wskaźnik nowo proponowanej jednostki geologicznej – antropocenu. Drugim ważnym osiągnięciem było wykazanie, że w 1962 roku nastąpił w zachodniej Syberii największy opad pyłu, wzbogacony w pierwiastki z grupy ziem rzadkich. Pokazaliśmy, że testy atomowe spowodowały nie tylko opad radionuklidów, ale przyczyniły się do zmian w składzie geochemicznym pyłu.

Prowadzimy badania nad pochodzeniem zanieczyszczeń oraz zmian w zanieczyszczeniu atmosfery na przestrzeni wieków w oparciu o analizę koncentracji pierwiastków śladowych i analizę składu izotopowego ołowiu w torfowiskach wysokich w Sudetach. Wstępne wyniki badań ujmujące zmiany koncentracji uranu w profilu pionowym torfowiska na Hali Izerskiej zostały zaprezentowane na konferencji SEGH 2014 w Newcastle (zał. 4, poz. II. H21). Wyniki otrzymane dla torfowiska na równi pod Śnieżką są w trakcie opracowywania. Moim indywidualnym osiągnięciem w tych badaniach jest wykazanie, że mullit, niezwykle rzadki minerał, emitowany za to w dużych ilościach przez elektrownie węglowe na skutek wysokotemperaturowych przeobrażeń minerałów ilastych, jest doskonałym wskaźnikiem pyłów technogenicznych w torfach. Ze względu na to, że jest to minerał trwały w wysokich temperaturach, do jego identyfikacji można zastosować metodę dyfrakcji rentgenowskiej, po wcześniejszym spopieleniu próbki. Wstępne wyniki badań, pokazujące zmiany zawartości mullitu w profilu pionowym torfu z Hali Izerskiej prezentowałam podczas konferencji SEGH 2014 w Newcastle (zał. 4, poz. II. H20). Publikacja opisująca szczegóły metodyczne, możliwości zastosowania mullitu jako kolejnego wskaźnika pyłów technogenicznych i związku tej fazy z SAP jest w trakcie przygotowywania.

Kolejną problematyką podejmowaną przeze mnie w badaniach jest wpływ składowisk odpadów przemysłowych na środowisko. Badania prowadzę we współpracy z naukowcami z Głównego Instytutu Górniczego, głównie pod kątem wymywania zanieczyszczeń podczas spływów powierzchniowych, następujących po nawałnych deszczach. Moim udziałem są badania mineralogiczne wierzchniej warstwy odpadów oraz minerałów wtórnych krystalizujących na powierzchni składowisk po dłuższych okresach suchych. Pierwsze tego typu badania przeprowadziliśmy dla składowisk odpadów poflotacyjnych rud Zn-Pb, w których ze względu na węglanowy charakter odpadów analizowane wody charakteryzowały się neutralnym odczynem (zał. 4, poz. II. A2 i II. A3). Wykazaliśmy zależność pomiędzy zmianami zachodzącymi w składzie mineralnym wierzchniej warstwy składowiska a składem chemicznym wody spływającej ze skarp. Na stan zanieczyszczenia wód spływu mają przede wszystkim wpływ wtórne fazy siarczanowe i chlorkowe (np. chlorek Pb), których ilość jest znacznie większa w warstwie powierzchniowej w stosunku do warstw głębszych składowiska (zał. 4, poz. II. A2). Wykazaliśmy, że w spływie powierzchniowym dominującą jony Ca i siarczany, a głównym metalem ciężkim jest cynk. Zaobserwowaliśmy istnienie odwrotnej korelacji pomiędzy ilością opadów w okresie pięciu dni poprzedzających wystąpienie spływu powierzchniowego a koncentracją większości jonów w wodzie tego spływu. Wyjątkiem był jon wodorowęglanowy dla którego korelacja była pozytywna, co należy wiązać z rozpuszczeniem



kalcytu, pomimo tego że nie jest on głównym składnikiem odpadów. Obserwowane za pomocą SEM bardzo zwiertzałe ziarna kalcytu były cechą charakterystyczną warstwy powierzchniowej składowiska obok wykwitów gipsu (zał. 4, poz. II. A3). Badania te pokazały dobrze wpływ zmiennych warunków pogodowych na dynamikę procesów zachodzących na powierzchni składowiska, na których skład mineralny był uzależniony od ilości i intensywności opadów.

W kolejnych badaniach analizowaliśmy zachowanie pierwiastków związanych w żużlach stalowniczych zdeponowanych na składowisku w Nowej Hucie (zał. 4, poz. II. A8). Udokumentowaliśmy występowanie szeregu pierwiastków, w tym śladowych (m.in. Ag, As, Cd, Cr, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn i Zn), w żużlu, odciekach gromadzących się u podstawy składowiska oraz w nagromadzeniach węglanu wapnia. Pokazaliśmy, że żużle są bogate w Cr, V i Zn. Ekstremalnie zasadowy odciek zawierał ponadnormatywne ilości siarczanów i potasu oraz podwyższone koncentracje Al i fluoru. Nagromadzenia kalcytu, wytrącającego się masowo z odcieku, preferencyjnie zatrzymywały Pb, Sr, Ba, Rb, siarkę i fosfor a były zubożone w Fe, Zn, Mg, Cr i V w stosunku do składowanego żużla.

Obecnie prowadzimy badania nad procesami prowadzącymi do powstania skrajnie kwaśnych wód ze spływu powierzchniowego na składowisku odpadów powęglowych. Zajmuję się identyfikacją masowo występujących na powierzchni składowiska biało-żółtych wykwitów siarczanowych oraz analizą zmian jakie zachodzą w ich składzie mineralnym w zależności od pory roku i zmian pogodowych.

Efektom moich zainteresowań nad przemieszczaniem PTP pomiędzy różnymi komponentami środowiska jest publikacja, na którą złożyły się badania prowadzone w ramach pracy magisterskiej studenta ochrony środowiska (zał. 4, poz. II. A6). Udowodniliśmy że bar, uznawany za niemobilny pierwiastek w środowisku może podlegać biokoncentracji w tkankach twardych ssaków. Stwierdziliśmy podwyższoną koncentrację Ba (do 351 ppm) w porożach jeleni z okolic Chrzanowa i Żywca, najprawdopodobniej jako skutek inhalacji nanokryształów barytu lub spożycia bogatego w ten minerał pyłu osiadłego na roślinach. Spalanie węgla zawierającego podwyższone zawartości baru uznaliśmy za główne źródło tego pierwiastka w środowisku. Większe zawartości Ba w rogach pozyskanych w okolicach Żywca w porównaniu do Chrzanowa można wiązać z większym zanieczyszczeniem powietrza powodowanym przez spalanie węgla w domowych instalacjach i niekorzystne ukształtowanie terenu ograniczające cyrkulację powietrza w okolicach Żywca.

Mój dodatkowy dorobek naukowy stanowią również publikacje opisujące nowe wystąpienia źródeł z aktywnie wytrącającą się martwicą wapienną. Źródłiska wapienne ze zbiorowiskami *Cratoneurion commutati* należą do siedlisk przyrodniczych chronionych w ramach dyrektywy siedliskowej Natura 2000. Prowadzenie badań tych siedlisk wiąże się z potrzebą rozpoznania krajowych zasobów chronionych, w tym ich rozmieszczenia, stanu zachowania, zróżnicowania, dynamiki i kierunku zmian, a także zidentyfikowania zagrożeń oraz określenia potrzeb działań ochronnych. W trakcie badań terenowych nad zróżnicowaniem roślinności źródeł tatrzańskich, z doktorantką Instytutu Botanicznego im. Szafera w Krakowie jako pierwsze udokumentowałyśmy w Tatrach zachodnich obecność źródeł z aktywnie wytrącającą się martwicą wapienną (zał. 4, poz. II. B3). Opisałyśmy w sumie osiem źródeł martwicowych w rejonie dolin Olczyskiej, Lejowej i Kościeliskiej. Wykazałyśmy, że jednym

z ważniejszych czynników sprzyjającym akumulacji węglanu wapnia w źródle jest obecność mchów, które spowalniają przepływ wody, służą jako miejsca wytrącania węglanu wapnia, pobierają CO<sub>2</sub> i intensyfikują ewaporację przyczyniając się do podwyższenia indeksu saturacji wody względem kalcytu na stosunkowo krótkim odcinku od wypływu ze źródła. Wysoka zawartość jonów Ca i HCO<sub>3</sub> nie była czynnikiem decydującym. Znacznym, wieloletnim nagromadzeniem martwicy wapiennej charakteryzowało się źródło o stosunkowo niewielkich koncentracjach jonów Ca i HCO<sub>3</sub>, za to pokryte grubym dywanem mchu *Palustriella commutata*. Kolejne wystąpienia źródeł martwicowych opisaliśmy w dolinie potoku Jamne (zał. 4, poz. II. B6) w obrębie obszaru Natura 2000 Ostoja Gorczańska. W ramach prowadzonych prac badawczych udokumentowałam zmiany pH, przewodnictwa elektrycznego, stężenia jonów Ca i Mg, zachodzące w wodzie po jej wypłynięciu w źródle na skutek wytrącania się martwicy.

Badania źródeł martwicowych są kontynuowane. Obecnie w trakcie opracowywania są wyniki prac terenowych i laboratoryjnych zmierzające do kompleksowego udokumentowania źródeł z aktywnie wytrącaną martwicą wapienną w Narodowym Parku Pienińskim.

Publikacje cytowane w autoreferacie:

Allan M., Le Roux G., De Vleeschouwer F., Bindler R., Blaauw M., Piotrowska N., Sikorski J., Fagel N. 2013. High-resolution reconstruction of atmospheric deposition of trace metals and metalloids since AD 1400 recorded by ombrotrophic peat cores in Hautes-Fagnes, Belgium. *Environmental Pollution* 178, 381–394.

Batonneau Y., Bremard C., Gengembre L., Laureyns Y., Le Maguer A., Le Maguer D., et al. 2004. Speciation of PM10 Sources of Airborne Nonferrous Metals within the 3-km Zone of Lead/Zinc Smelters. *Environmental Science & Technology* 38, 5281–5289.

Bennett P.C., Siegel D.I., Hill B.H., Glaser P.H. 1991. Fate of silicate minerals in a peat bog. *Geology* 19, 328–331.

Cebulak S., Langer-Kuźniarowa A. 1997. Application of oxyreactive thermal analysis to the examination of organic matter associated with rocks. *Journal of Thermal Analysis* 50, 175–190.

Czerepko J. 2011. Long-term vegetation change in marshy pine forest *Vaccinio uliginosi-Pinetum Kleist* 1929. *Forest Research Papers* 72, 21–29.

De Vleeschouwer F., Le Roux G., Shotyk W. 2010. Peat as an archive of atmospheric pollution and environmental change: A case study of lead in Europe. *PAGES news* 18, 20–22.

Dvorak D.H., Hedin R.S., Edenborn H.M., McIntyre P.E. 1992. Treatment of metal-contaminated water using bacterial sulfate reduction: results from pilot scale reactors. *Biotechnology and Bioengineering* 40, 609–616.

Franzen L.G. 2006. Chapter 11 Mineral matter, major elements, and trace elements in raised bog peat: a case study from southern Sweden, Ireland and Tierra del Fuego, south Argentina. *Developments in Earth Surface Processes* 9, 241–269.

- Hájek T., Ballance S., Limpens J., Zijlstra M., Verhoeven J.T.A. 2011. Cellwall polysaccharides play an important role in decay resistance of *Sphagnum* and actively depressed decomposition in vitro. *Biogeochemistry* 103, 45–57.
- Hofmann B.A. 1993. Organic matter associated with mineralized reduction spots in red beds. In: *Bitumens in ore deposits* (Parnell J. et al., eds.). Springer Verlag Berlin, 362–378.
- Ilnicki P. 2002. *Torfowiska i Torf*. Wydawnictwo Akademii Rolniczej i. A. Cieszkowskiego w Poznaniu.
- Jabłońska M. 2003. Skład fazowy pyłów atmosferycznych w wybranych miejscowościach Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. *Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach* nr 2151.
- Jabłońska M. 2013. Wskaźnikowe składniki mineralne w tkance płucnej osób narażonych na pyłowe zanieczyszczenia powietrza w konurbacji katowickiej. *Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach* nr 3046.
- Johnson D.B., Hallberg K.B. (2005) Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment* 338, 3–14.
- Jones J.M., Hao J. 1993. Ombrotrophic peat as a medium for historical monitoring of heavy metal pollution. *Environmental Geochemistry and Health* 15, 67–74.
- Le Roux G., Laverret E., Shotyk W. 2006. Fate of calcite, apatite and feldspars in peat bogs. *Journal of the Geological Society of London* 163, 641–646.
- Linton P.E., Shotbolt L., Thomas A.D. 2007. Microbial communities in long-term heavy metal contaminated ombrotrophic peats. *Water Air and Soil Pollution* 186, 97–113.
- Lis J, Pasieczna A. 1995. *Geochemical atlas of Upper Silesia 1:200 000*. Warszawa: Państwowy Instytut Geologiczny.
- López-Buendía A.M., Whateley M.K.G., Bastida J., Urquiola M.M. 2007. Origins of mineral matter in peat marsh and peat bog deposits, Spain. *International Journal of Coal Geology* 71, 246–262.
- Magiera T., Jabłońska M., Strzyszczyński Z., Rachwał M. 2011. Morphological and mineralogical forms of technogenic magnetic particles in industrial dusts. *Atmospheric Environment* 45, 4281–4290.
- Martinez-Cortizas A., Pontevedra-Pombal X., García-Rodeja E., Nóvoa-Muñoz J.C., Shotyk W. 1999. Mercury in a Spanish peat bog: archive of climate change and atmospheric metal deposition. *Science* 284, 939–942.
- Monna F., Galop D., Carozza L., Tual L., Beyrie A., Marembert F., Chateau C., Dominik J., Grousset F.E. 2004. Environmental impact of early Basque mining and smelting recorded in a high ash minerogenic peat deposit. *Science of the Total Environment* 327 197–214.
- Nieminen T.M., Ukonmaanaho L., Shotyk W. 2002 Enrichment of Cu, Ni, Zn, Pb and As in an ombrotrophic peat bog near a Cu-Ni smelter in Southwest Finland. *Science of the Total Environment* 292, 81–89.

Querol X., Alastuey A., Lopez-Soler A., Mantilla E., Plana F. 1996. Mineral composition of atmospheric particulates around a large coal-fired power station. *Atmospheric Environment* 30, 3557–3572.

Rausch N., Ukonmaanaho L., Nieminen T.M., Krachler M., Shotyk W. 2005. Porewater evidence of metal (Cu, Ni, Co, Zn, Cd) mobilization in an acidic, ombrotrophic bog impacted by a smelter, Harjavalta, Finland and comparison with reference sites. *Environmental Science & Technology* 39(21), 8207–8213.

Rydelek P. 2011. Geneza i skład części mineralnych wybranych złóż torfów niskich Wysoczyzny Lubartowskiej. *Woda-środowisko-Obszary Wiejskie* 11, 135–149.

Shotyk W. 2002. The chronology of anthropogenic, atmospheric Pb deposition recorded by peat cores in three minerogenic peat deposits from Switzerland. *Science of the Total Environment* 292, 19–31.

Steinmann P., Shotyk W. 1997. Geochemistry, mineralogy and geochemical mass balance on major elements in two peat bog profiles (Jura Mountains, Switzerland). *Chemical Geology* 138, 25–53.

Weiss D.J., Rausch N., Mason T.F.D., Coles B. J., Wilkinson J.J., Ukonmaanaho L., Arnold T., Nieminen T.M. 2007. Atmospheric deposition and isotope biogeochemistry of zinc in ombrotrophic peat. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3498–3517.

*Smieja-Król*