

BIULETYN

Mineralogia, petrologia i geochemia w Polsce



Od Redakcji

Koleżanki i Koledzy,

Bieżący numer Biuletynu jest zdecydowanie zdominowany przez opisy osiągnięć naukowych badaczy reprezentujących nauki mineralogiczne.

Na wstępie prezentujemy pierwsze efekty pracy badaczy z Uniwersytetu Wrocławskiego (oraz kilku zaprzyjaźnionych jednostek), którzy w ramach projektu OPUS podjęli się analizy mobilności Ni w trakcie procesu mineralnej karbonatyzacji skał ultramaficznych.

W dalszej części przybliżamy tematykę nagrodzonych w ubiegłym roku, w konkursie PTMin, prac dyplomowych. Laureaci przygotowali krótkie opisy badań realizowanych w ramach prac doktorskich (Katarzyna Derkowska, Bartosz Puzio) oraz magisterskiej (Patrycja Tomala). Zróżnicowana tematyka nagrodzonych prac sprawia, że każdy z czytelników znajdzie tu coś, co go zacieka. Wspólnym mianownikiem wszystkich zaprezentowanych osiągnięć jest jednak głębokie zakorzenienie w naukach mineralogicznych.

Wreszcie prezentujemy sylwetkę Laureata najbardziej prestiżowej nagrody przyznawanej przez PTMin - Medalu im. Józefa Morozewicza. Osiągnięcia Profesora Piotra Wyszomirskiego - bo o nim tutaj mowa, są zapewne doskonale znane w całym środowisku badaczy związanych z naukami mineralogicznymi. Niemniej uważamy, że należy je przypominać tym samym wyrażając wdzięczność za wkład Pana Profesora wniesiony w rozwój polskiej mineralogii.

Kończąc ten wstęp pragniemy jeszcze raz pogratulować wszystkim Laureatom ich znakomych osiągnięć, które są nie tylko dowodem wysokiego poziomu naukowego, lecz także inspiracją dla całej społeczności mineralogicznej.

Zespół redakcyjny Biuletynu

Redaguje zespół w składzie:

Jakub Kierczak (red. nac.)

Janusz Janeczek

Monika Kusiak

Marek Michalik

Anna Pietranik

Napisz do nas:

biuletyn.ptmin.knm@gmail.com

W numerze:

Co się dzieje z niklem w trakcie mineralnej karbonatyzacji skał ultramaficznych?

STRONA 2

Charakterystyka fazowa i chemiczna żużli hutniczych ze Starego Zagłębia Miedziowego oraz ich wpływ na środowisko - dr Katarzyna Derkowska (UWr, PIG-PIB)

STRONY 3-4

Nowa metoda przewidywania wartości funkcji termodynamicznych dla minerałów z grupy apatyty - dr inż. Bartosz Puzio (AGH w Krakowie)

STRONA 5

Właściwości paleogleb późnego karbonu jako wskaźnik warunków paleośrodowiska - mgr Patrycja Tomala (UJ)

STRONY 6-7

Laureat Medalu PTMin im. Morozewicza - Prof. dr. hab. inż. Piotr Wyszomirski

STRONA 8

Co się dzieje z niklem w trakcie mineralnej karbonatyzacji skał ultramaficznych?

W dobie narastającego kryzysu klimatycznego naukowcy nieustannie poszukują skutecznych metod trwałego usuwania dwutlenku węgla, którego wzrost zawartości w ziemskiej atmosferze doprowadził w ostatnich dekadach do intensyfikacji efektu cieplarnianego. Jedną z obiecujących technologii jest mineralna karbonatyzacja, proces polegający na trwałym wiązaniu CO₂ w strukturach minerałów węglanowych (Fig. 1). Idealnym materiałem dla wspomnianej technologii są skały ultramaficzne ponieważ zbudowane są z krzemianów magnezu (tj. forsteryt lub minerały z grupy serpentynu), które stosunkowo łatwo reagują w środowisku bogatym w CO₂, tworząc węglany magnezu oraz krzemionkę. Jednak zagadnieniem, które dotychczas nie było szerzej uwzględniane w badaniach nad mineralną karbonatyzacją jest analiza mobilności pierwiastków metalicznych, które są obecne we wspomnianych skałach w stosunkowo wysokich stężeniach.

Zespół badaczy z Uniwersytetu Wrocławskiego w składzie Jakub Kierczak, Anna Pietranik, Błażej Cieślik, Krzysztof Turniak oraz Natasza Markiewicz we współpracy z Alicją Łacińską (British Geological Survey) oraz Arturem Pędziwiatrem (SGGW w Warszawie) od 2022 roku realizuje projekt badawczy, finansowany w ramach konkursu OPUS (2021/43/B/ST10/01594) którego głównym celem jest analiza mobilności metali w trakcie mineralnej karbonatyzacji skał ultramaficznych.

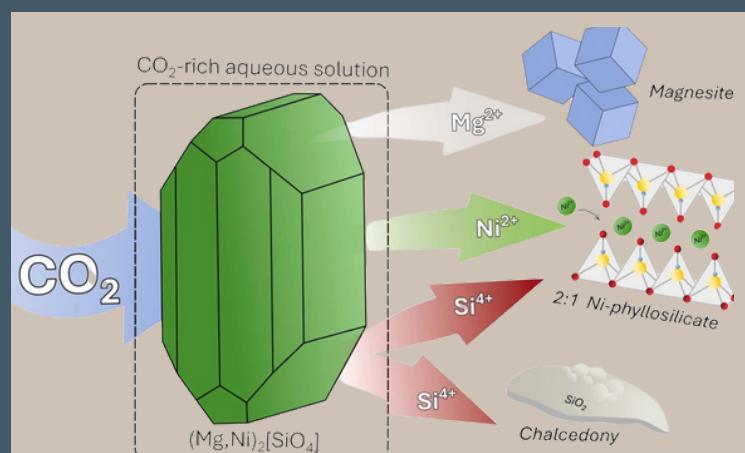


Fig. 2. Graficzny abstrakt podsumowujący wyniki badań opublikowane w artykule Cieślik i in., 2025, Journal of CO₂ Utilization <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2025.103119>



Fig. 1. Schemat procesu mineralnej karbonatyzacji ex-situ.

Pierwsze wyniki uzyskane w ramach realizowanego projektu właśnie ujrzały światło dzienne. Na podstawie eksperymentu, w którym częściowo zserpentinizowany perydotyt poddano reakcji z CO₂ w warunkach podwyższonej temperatury (185°C) i ciśnienia (100 bar PCO₂) dokonano kilku interesujących obserwacji. Jeden z głównych składników badanej skały – forsteryt, który jednocześnie jest ważnym nośnikiem niklu, uległ w trakcie 96-godzinnej eksperymentu prawie całkowitemu rozpuszczeniu (Fig. 2). W efekcie tej reakcji powstał węglan magnezu (syntetyczny odpowiednik magnezytu), krzemionka a także fazy reprezentujące krzemiany warstwowe. Zdecydowana większość niklu uruchomionego w wyniku eksperymentu została ponownie związana właśnie przez te ostatnie, natomiast w roztworze po eksperymencie zanotowano niewielkie stężenia tego pierwiastka.

Przeprowadzone badania potwierdziły, że skały ultramaficzne są perspektywicznym materiałem do trwałego wiązania CO₂, jednak należy również zwrócić uwagę na konieczność monitorowania potencjalnego ryzyka środowiskowego związanego z uwalnianiem metali ciężkich w trakcie tego procesu. Kluczowe dla bezpiecznego wdrażania technologii mineralnej karbonatyzacji na skalę przemysłową są również dalsze badania nad stabilnością produktów powstałych w wyniku mineralnej karbonatyzacji.

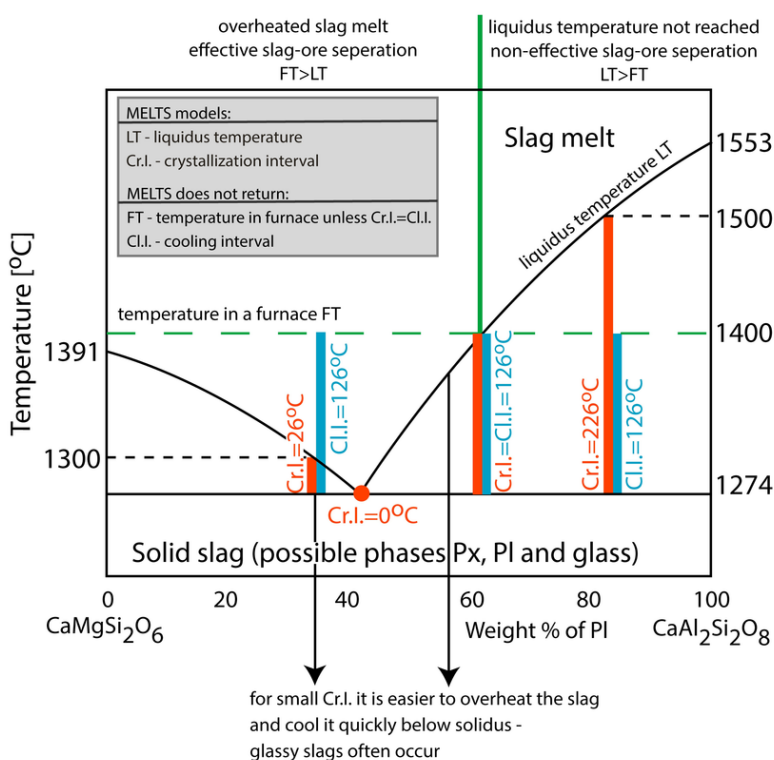
Badania wykonano w ramach projektu OPUS 22 2021/43/B/ST10/01594 pn. „Zachowanie pierwiastków metalicznych w czasie karbonatyzacji skał ultramaficznych i związanych z nimi odpadów górniczych i hutniczych”.

Charakterystyka fazowa i chemiczna żużli hutniczych ze Starego Zagłębia Miedziowego oraz ich wpływ na środowisko - dr Katarzyna Derkowska (Uniwersytet Wrocławski, PiG-PIB)

Historyczna działalność górnicza i hutnicza, związana z pozyskiwaniem metali z rud, skutkowała powstawaniem odpadów produkcyjnych, które powszechnie porzucano w miejscach ich wytworzenia. Obecnie te pozostałości, nazywane żużłami hutniczymi, stanowią nie tylko wyzwanie środowiskowe, ale również cenny materiał badawczy, zapisujący informacje o dawnych technologiach pirometalurgicznych. Nagrodzona praca doktorska oparta była na badaniach żużli hutniczych wytworzonych w XVIII, XIX i XX wieku na terenie Starego Zagłębia Miedziowego w synklinorium północnosudeckim. Główne cele badań obejmowały rekonstrukcję historycznych procesów wytopu miedzi, w tym precyzyjne określenie temperatury wytopu, kluczowej dla zrozumienia rozwoju i poziomu technologii hutniczych, oraz rozpoznanie wpływu środowiskowego długotrwałej depozycji materiału.

W ramach pierwszej części prac zastosowano połączenie modelowania termodynamicznego, geotermometrii oraz temperaturowej analizy XRD. Pozwoliło to na dokładne odtworzenie historii termicznej próbek i określenie temperatur od likwidusu po solidus stopu (wraz z etapami pośrednimi, charakterystycznymi dla żużli hutniczych, a także przegrzaniem i niedogrzanem wsadu pieca). Rozwiązanie to wyeliminowało główny problem tego typu badań, umożliwiając odejście od diagramów fazowych, niewłaściwych dla nierównowagowej krystalizacji i złożonych chemicznie żużli hutniczych. Wyniki modelowań i analizy XRD zostały zweryfikowane poprzez obserwacje składu fazowego (mineralnego) w celu potwierdzenia poprawności przebiegu krystalizacji w modelowaniu. Rozmiar i skład chemiczny faz umożliwiły zastosowanie geotermometrów Cpx-WR (whole rock), które wskazały na przebieg chłodzenia próbek.

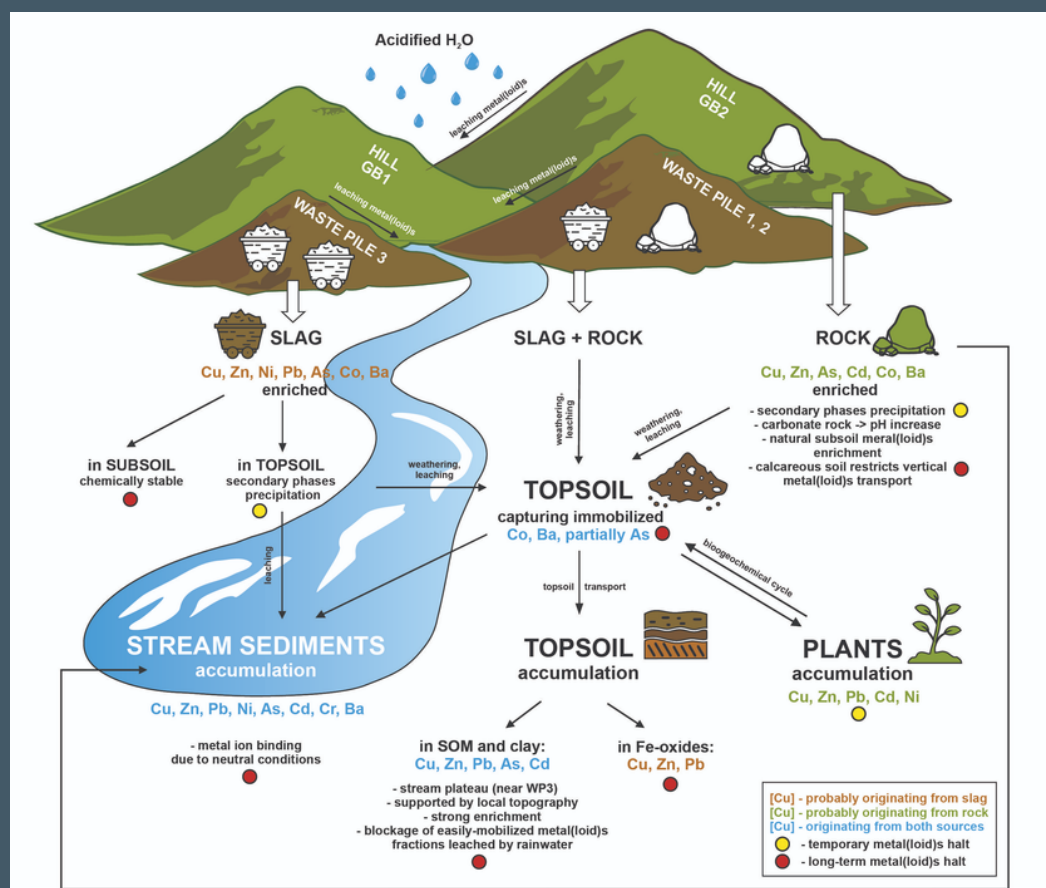
Badania wykazały, że temperatury likwidusu stopów żużlowych oscylowały między 1200°C a 1400°C, a technologia wytopu różniła się w zależności od obszaru badań. Pozwoliło to powiązać stanowiska badawcze z kolejnymi wiekami/etapami produkcji miedzi i wskazać na zmieniającą się technologię prac, w szczególności wykorzystywanie bardziej marglistej rudy i konieczność osiągania wyższych temperatur w piecu w XX-wiecznym hutnictwie. Wyznaczono także nowy parametr – interwał krystalizacji, charakteryzujący różnicę między temperaturą likwidusu a faktyczną temperaturą osiąganą w piecu (kolor czerwony, Ryc. 1), co umożliwia lepszą ocenę jakości procesu wytopu. Analiza składu chemicznego i fazowego żużli pozwoliła m.in. na oszacowanie poziomu odzysku metalu, dostępności tlenu w piecu oraz warunków chłodzenia stopu w trakcie procesu technologicznego stosowanego w dawnych hutach Starego Zagłębia Miedziowego.



Ryc. 1. Zależność pomiędzy rzeczywistą temperaturą pieca, temperaturą likwidusu i interwałem krystalizacji w zależności od jakości wsadu pieca (skład ruda-topnik) przedstawiona na dwuskładnikowym diagramie eutektycznym (Dp-An wg Bowena, za Kądziołka i in., 2020)



Środowiskowy aspekt badań skupiał się na mobilności metali i metaloidów w warunkach neutralnego i lekko alkalicznego pH gleb leśnych w efekcie długotrwałego zalegania żużli na badanym obszarze (Ryc. 2). Badania te wniosły nowe informacje na temat czynników wpływających na wymywalność pierwiastków i ich akumulację w glebach naturalnie wzbogaconych w metale (ze względu na przypowierzchniowe występowanie wychodni rud miedzi) i zanieczyszczonych. Wyniki wskazują, że żużle hutnicze są głównym źródłem zanieczyszczeń, a metale, głównie Cu, Zn, Pb i Cd, wykazują wysoką mobilność w powierzchniowych warstwach gleby (poziomy bogate w materię organiczną). Zaobserwowane hydroksysiarczany Cu – fazy wtórne, takie jak brochantyt, devilin i gips – krystalizujące na powierzchni skał i żużli, wskazują na zmiany pH i wzrastającą zawartość rozpuszczonych jonów Ca^{2+} i Cu^{2+} w środowisku powierzchniowym. Jednocześnie gleby bogate w węglany (związane z marglami – lokalną rudą) powodują nasycenie roztworu glebowego wapniem i blokują pionowy transport zanieczyszczeń w profilu glebowym, co prowadzi do dominacji geogenicznego Cu w głębszych partiach profilu (i niewielką zawartość innych metali i metaloidów).



Ryc. 2. Schematyczny rysunek przedstawiający pochodzenie i obieg pierwiastków śladowych na terenie badań rozprawy doktorskiej (za: Derkowska i in., 2023).

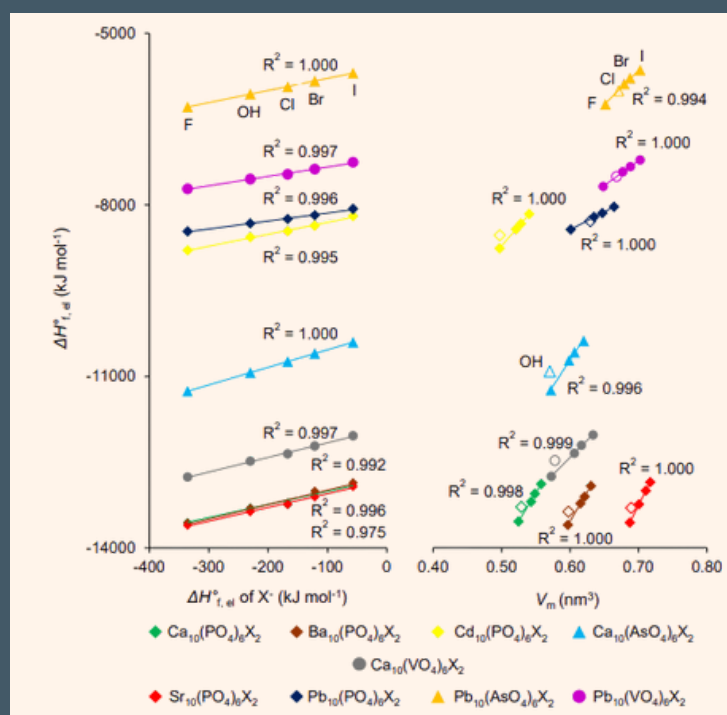
Ostatnia część badań, oparta na analizach izotopowych ołowiu, wykazała, że utlenione rudy Cu mają znacznie szerszy zakres składu izotopowego Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) w porównaniu z rudami siarczkowymi, co ma istotne implikacje dla badań proveniencji metali. Stosunek izotopowy Pb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) wierzchniej warstwy gleby na badanym obszarze jest zdominowany przez zanieczyszczenie atmosferyczne. To zanieczyszczenie, rozpoznane również na znacznej części województwa Dolnośląskiego, nazwane zostało Lower Silesian Contemporary Silesian Pollution Signal i spowodowane jest spalaniem węgla polskich i czeskich.

Więcej szczegółów do przeczytania w pracach:

Kądziołka i in., 2020: *Journal of Archaeological Science*, Derkowska i in., 2021: *Minerals*,
Derkowska i in., 2023: *Applied Geochemistry*.

Nowa metoda przewidywania wartości funkcji termodynamicznych dla minerałów z grupy apatytu - dr inż. Bartosz Puzio (AGH w Krakowie)

Supergrupa apatytu, jedna z największych wśród minerałów, budzi nieustające zainteresowanie w mineralogii, petrologii, geochemii oraz inżynierii materiałowej. W rozprawie doktorskiej przedstawiono nowatorską metodę predykcji podstawowych funkcji termodynamicznych stanu (TSF) tj.: objętości molowej, entalpii tworzenia z pierwiastków oraz entropii standardowej dla apatytów fosforanowych, arsenianowych i wanadanowych zawierających Ca, Sr, Ba, Pb i Cd oraz różne aniony w kanale apatytowym (F, Cl, Br, I, OH).



Ryc. 1 Przykład liniowej korelacji entalpii tworzenia z pierwiastków w obrębie wybranych podgrup apatytowych względem entalpii tworzenia halogenku w kanale apatytowym oraz objętości molowej danego minerału.

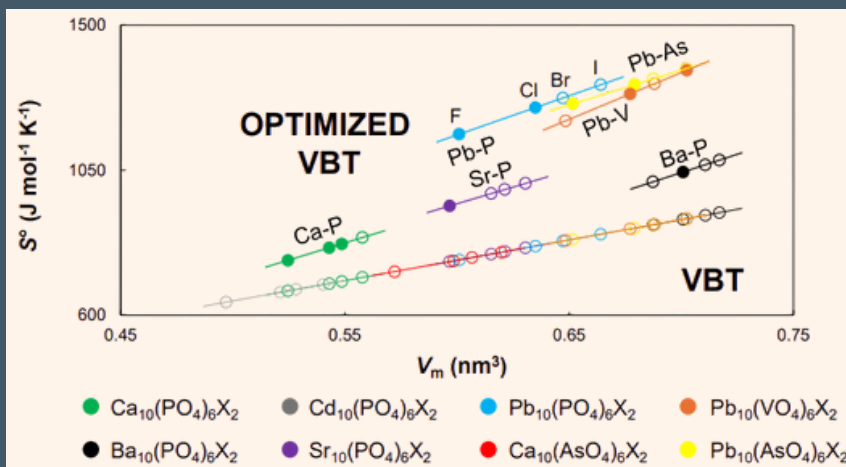
Zgromadzone dane i zaproponowana metoda stanowią cenne narzędzie i mogą być zastosowane do dalszego modelowania właściwości apatytów w różnych warunkach geochemicznych co bez nowych danych było do tej pory trudne do realizacji. Ponadto, zaproponowane podejście jest warte przetestowania na innych grupach minerałów takich jak np. turmaliny czy amfibole.

Po więcej szczegółów odsyłamy do publikacji:

Puzio, B., i Manecki, M. (2022). Contributions to Mineralogy and Petrology, <https://doi.org/10.1007/s00410-022-01964-z>

Puzio, B., i Manecki, M. (2025). Contributions to Mineralogy and Petrology, <https://doi.org/10.1007/s00410-024-02193-2>

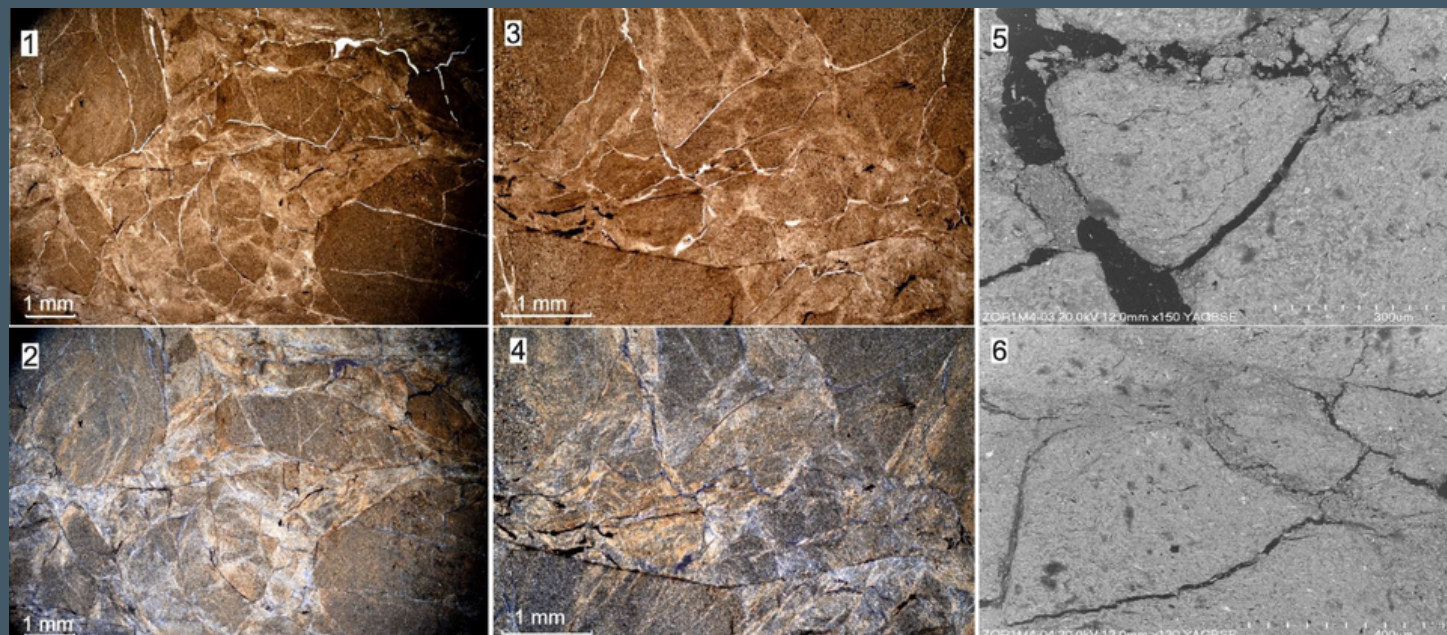
Główne osiągnięcie pracy to opracowanie uniwersalnego algorytmu regresji liniowej, który umożliwia przewidywanie danych termodynamicznych apatytów z wysoką precyzją, porównywalną do wyników uzyskiwanych metodami eksperymentalnymi (kalorymetria, rozpuszczanie). Metoda ta pozwala również na szacowanie energii swobodnej Gibbsa tworzenia i stałych rozpuszczalności, otwierając drogę do modelowania reakcji przy udziale wybranych apatytów oraz nowych materiałów o ich strukturze. Wykazano, że supergrupę apatytu należy dzielić na podgrupy halogenkowe (Puzio i Manecki, 2022), w których obserwuje się wyraźne, liniowe zależności właściwości termodynamicznych od parametrów pierwiastka znajdującego się w kanale np. objętości molowej (Ryc. 1). Drugi wniosek to wykazanie, że predykcja TFS apatytów na podstawie tych zależności jest możliwa z niespotykaną dotąd dokładnością, wyższą niż w przypadku zastosowania dotychczasowych metod obliczeniowych (Ryc. 2; Puzio i Manecki, 2025).



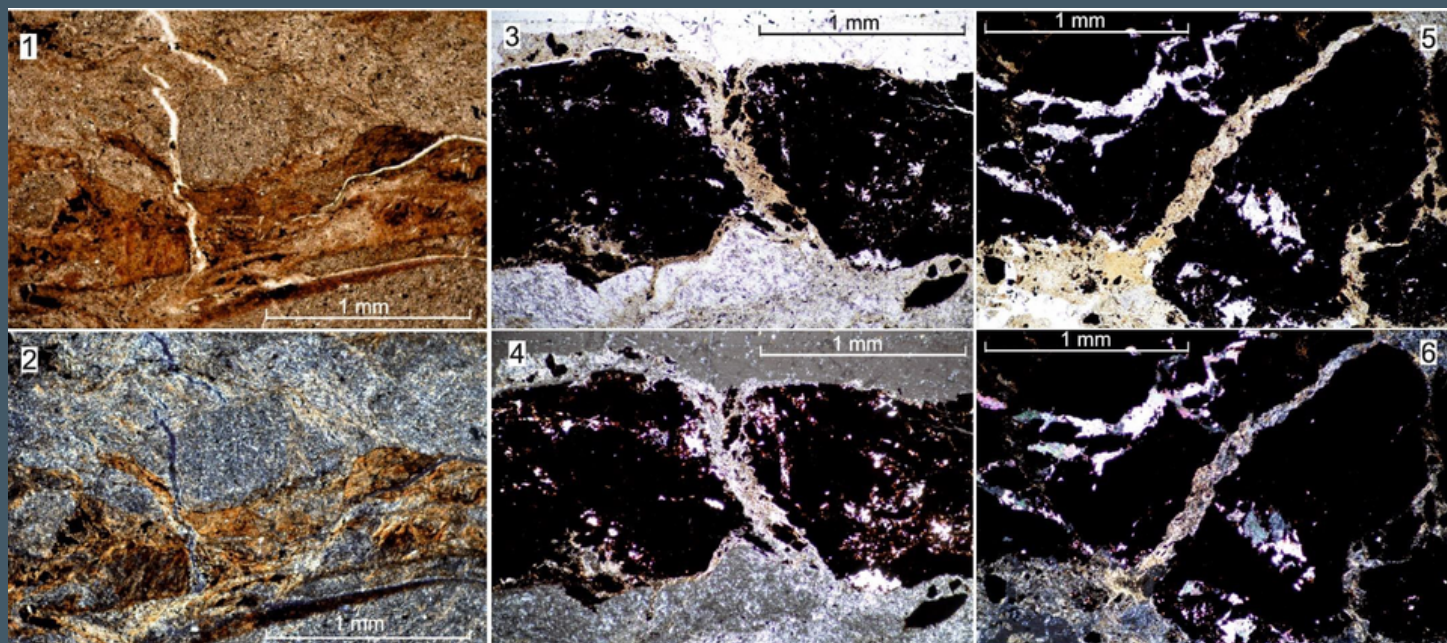
Ryc. 2 Graficzne porównanie wyników zastosowania metody predykcyjnej (VBT) opartej na objętości molowej apatytu (V_m) z zoptymalizowaną wersją tej metody (OP-VBT, niniejsza praca). Puste znaczki oznaczają dane estymowane entropii standardowej, natomiast wypełnione – istniejące dane eksperymentalne (S°).

Właściwości paleogleb późnego karbonu jako wskaźnik warunków paleośrodowiska - mgr Patrycja Tomala (Uniwersytet Jagielloński)

Celem pracy magisterskiej było rozpoznanie właściwości paleogleb z późnego karbonu na obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz ocena ich znaczenia w rekonstrukcji paleośrodowiska. Materiał z sześciu rdzeni wiertniczych poddano analizom mineralogicznym, chemicznym i mikromorfologicznym. Analizy mineralogiczne (XRD) wykazały dominację krzemianów warstwowych – kaolinitu, muskowitu i minerałów typu illit-smektyt – co wskazuje na intensywne wietrzenie chemiczne i akumulację drobnych frakcji w środowisku równiny aluwialnej. Wyniki analiz składu chemicznego oraz obliczone wskaźniki wietrzenia (CIA-K, CALMAG, Base loss) potwierdzają, że gleby te rozwijały się w warunkach ciepłego i wilgotnego klimatu tropikalnego, z epizodyczną akumulacją osadów i zmiennym poziomem wód gruntowych. Najwięcej informacji środowiskowych dostarczyły jednak badania mikromorfologiczne. Należy przy tym pamiętać, że cechy paleogleb mogą ulec częściowej modyfikacji w wyniku pogrzebienia, diagenety i kompaktacji osadów, co może zacierać pierwotne struktury pedogeniczne. Paleogleby niedojrzałe charakteryzowały się obecnością laminacji, brakiem struktur glebowych oraz słabo zachowaną materią organiczną – cechy te świadczą o przerywanym przebiegu pedogenezy i częstych epizodach sedymentacyjnych. Z kolei paleogleby bardziej rozwinięte, uznane za dojrzałe, wykazywały laminację zaburzoną przez systemy korzeniowe lub przekształconą w struktury agregatowe, obecność zróżnicowanej materii organicznej oraz wyraźnych struktur glebotwórczych (agregaty, mikropory) – dobrze widocznych na Rycinie 1 – a także ślady iluwiacji, takie jak cienkie warstewki materiału ilastego w kanałach i porach, przedstawione na Rycinie 2.



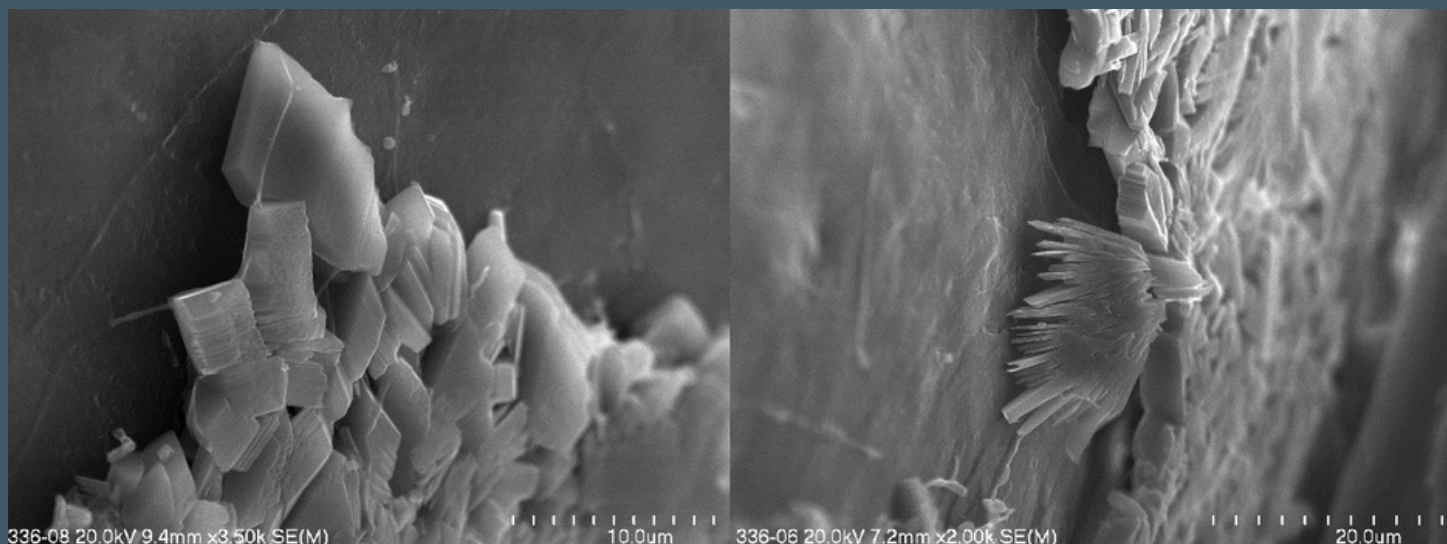
Ryc. 1. Obraz mikromorfologiczny pochodzący z mikroskopu optycznego (1-4) oraz elektronowego mikroskopu skaningowego - SEM (5-6) przedstawiający strukturę agregatową paleogleby dojrzałej. 1 –powiększenie dwukrotne (nikole równoległe), 2 - powiększenie dwukrotne (nikole skrzyżowane), 3 - powiększenie czterokrotne (nikole równoległe), 4 –powiększenie czterokrotne (nikole skrzyżowane), 5, 6 – obraz BSE.



Ryc. 2. Obraz mikromorfologiczny przedstawiający illuwalne nagromadzenia minerałów ilastych występujących w paleoglebie dojrzałej. Obraz w powiększeniu dziesięciokrotnym: 1, 3, 5 – nikle równoległe, 2, 4, 6 – nikle skrzyżowane.

Obecność kongregacji syderytowych i żelazistych w wielu próbkach wskazuje na zmienne warunki redoks, charakterystyczne dla środowisk aluwialnych. Dodatkowo, obserwacje w skaningowym mikroskopie elektronowym pozwoliły zidentyfikować krystaliczne agregaty kaolinitu o charakterystycznym „książkowym” układzie (Ryc. 3), typowe dla zaawansowanego wietrzenia.

Mimo niskiego stopnia rozwoju większości profili, zachowane mikroskopowe cechy pedogeniczne pozwalają na odtworzenie głównych parametrów paleośrodowiska oraz potwierdzają dużą wartość interpretacyjną nawet słabo rozwiniętych paleogleb. Obserwacje mikromorfologiczne okazały się kluczowe, ponieważ pozwoliły zidentyfikować cechy pedogeniczne, takie jak ślady korzeni, struktury agregatowe czy iluwacje, będące bezpośrednim zapisem procesów glebotwórczych. W przeciwieństwie do nich, wyniki analiz XRD i składu chemicznego cechowały się stosunkowo niewielkim zróżnicowaniem pomiędzy próbkami, a ich interpretację dodatkowo utrudniał wpływ późniejszych procesów diagenety oraz zmienność materiału macierzystego.



Ryc. 3. „Struktury książeczkowe” kaolinitu w obrazie z SEM (elektrony wtórne).



Laureat Medalu PTMin im. Morozowicza - Prof. dr. hab. inż. Piotr Wyszomirski

Najbardziej prestiżowa nagroda Polskiego Towarzystwa Mineralogicznego - Medal im. Józefa Morozowicza za szczególne zasługi na rzecz rozwoju nauk mineralogicznych została w 2024 roku przyznana Panu Profesorowi Piotrowi Wyszomirskiemu. Poniżej prezentujemy garść informacji o Laureacie, któremu jeszcze raz serdecznie gratulujemy.

Profesor Piotr Wyszomirski jest uznanym autorytetem w dziedzinie nauk mineralogicznych, a jego dorobek naukowy, dydaktyczny i organizacyjny stanowi ważny wkład w rozwój mineralogii stosowanej w Polsce. Zainteresowania naukowe Profesora obejmują szeroki zakres zagadnień związanych z badaniami mineralogiczno-surowcowymi, zastosowaniami surowców mineralnych w przemyśle, zwłaszcza ceramicznym, jak również działalnością popularyzatorską i edukacyjną.

Profesor Wyszomirski karierę naukową rozpoczął od badań nad krajowymi bazaltami w kontekście ich wykorzystania w przemyśle petrograficznym. Wyniki tych prac stanowiły podstawę wyróżnionej pracy doktorskiej pt. „Bazalty krajowe jako surowiec do produkcji leizny kamiennej”, a także licznych artykułów naukowych opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu krajowym i międzynarodowym.

W ramach stypendium Fundacji Alexandra von Humboldta Laureat prowadził innowacyjne badania nad syntezą siarczków w układzie Fe-Co-S na Uniwersytecie w Heidelbergu, co zaowocowało opracowaniem diagramów równowag fazowych i kolejnymi publikacjami w prestiżowych czasopiśmie naukowych.

W kolejnych latach Profesor Wyszomirski skoncentrował swoje badania na geochemicznej charakterystyce surowców ilastych, ze szczególnym uwzględnieniem kaolinów, badając ich wpływ na właściwości użytkowe w ceramice. Wyniki tych badań zostały podsumowane w pracy habilitacyjnej, a ich znaczenie potwierdzają liczne prezentacje konferencyjne i publikacje. Jego zainteresowania badawcze objęły również surowce ilaste dla ceramiki szlachetnej i budowlanej, surowce do produkcji keramzytu, bentonity oraz surowce skaleniowe i skały wykorzystywane do produkcji wełny mineralnej.

Profesor Wyszomirski jako ekspert w dziedzinie surowców mineralnych był kierownikiem lub głównym wykonawcą kilkunastu projektów realizowanych na zlecenie przemysłu, głównie ceramicznego. Równolegle z działalnością badawczą prowadził intensywną działalność dydaktyczną. Jest autorem wielu programów dydaktycznych dla różnych typów zajęć, które prowadził dla studentów oraz doktorantów zarówno Akademii Górniczo Hutniczej, jak i Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej w Tarnowie. Współtworzył fundamentalne podręczniki akademickie, w tym „Surowce ceramiczne”, „Metodyka badań kopalin ilastych”, „Surowce mineralne i chemiczne przemysłu ceramicznego” oraz uczestniczył w opracowaniu „Encyklopedii surowców mineralnych”. Działalność organizacyjna profesora Wyszomirskiego obejmuje pełnienie wielu funkcji w licznych instytucjach i towarzystwach naukowych. Laureat był m.in. sekretarzem, wiceprezesem i prezesem Polskiego Towarzystwa Mineralogicznego, członkiem Komitetu Nauk Mineralogicznych PAN, Polskiego Towarzystwa Ceramicznego oraz Komisji Nauk Ceramicznych PAN w Krakowie. Pełnił również funkcję przewodniczącego Komisji Naukowej Szkoły Inżynierii i Ochrony Środowiska AGH im. W. Goetla.

Dorobek Profesora Wyszomirskiego świadczy o jego wyjątkowym wkładzie w rozwój nauk mineralogicznych, a jego działalność badawcza, dydaktyczna i organizacyjna przyczyniła się do trwałego wzmocnienia relacji nauki z przemysłem oraz do rozwoju edukacji w zakresie surowców mineralnych w Polsce.



Fot. 1. Laureat Medalu PTMin im. J. Morozowicza - Profesor Piotr Wyszomirski w trakcie uroczystości wręczenia Medalu.