

Załącznik 2a

Autoreferat stanowiący opis dorobku i osiągnięć naukowych

dr Rafał Siuda

Wydział Geologii Uniwersytetu Warszawskiego
ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa

Warszawa 2019

1. Imię i nazwisko: **Rafał Siuda**

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

- Magister geologii w zakresie mineralogii, Wydział Geologii Uniwersytetu Warszawskiego (20.06.2000)
- Doktor nauk o Ziemi w zakresie geologii, Wydział Geologii Uniwersytetu Warszawskiego (24.06.2005), tytuł rozprawy doktorskiej: „Skład mineralny i warunki formowania się strefy wietrzenia polimetalicznego złoża "Stara Góra" w Radzimowicach (Góry Kaczawskie)”

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych

- 2001 - 2006 praca na stanowisku asystenta muzealnego w Muzeum Ziemi Polskiej Akademii Nauk
- 01.10.2005 - 30.09.2018 praca na stanowisku adiunkta w Instytucie Geochemii, Mineralogii i Petrologii Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego
- od 01.10.2018 praca na stanowisku starszego wykładowcy w Instytucie Geochemii, Mineralogii i Petrologii Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego

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. 2017 r. poz. 1789):

a) tytuł osiągnięcia naukowego:

"Typomorficzne paragenezy arsenianów i siarczanów z wybranych stref wietrzenia złóż polimetalicznych Sudetów oraz możliwości ich zastosowania w odtwarzaniu warunków panujących w strefach hipergenicnych"

b) publikacje wchodzące w skład osiągnięcia naukowego (*autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy*):

[1]. **Siuda R.**, Kruszewski Ł., 2013: Recently formed secondary copper minerals as indicators of geochemical conditions in an abandoned mine in Radzimowice (SW Poland); *Geological Quarterly*, 57, 583 - 600.

Mój udział w powstaniu artykułu polegał na (1) opracowaniu koncepcji artykułu, (2) przeprowadzeniu badań terenowych w opuszczonych wyrobiskach górniczych, (3) zebraniu próbek mineralów hipergenicznych, (4) wykonaniu badań składu chemicznego mineralów w mikroobszarze, (5) przeliczeniu większości analiz na wzory chemiczne, (6) napisaniu całości tekstu artykułu, (7) częściowej edycji napisanego tekstu, (8) opracowaniu figur nr 1, 2, 3, 4, 5 oraz tabel nr 1 – 10.

Mój udział procentowy w powstaniu artykułu szacuję na 80 %.

IF₂₀₁₃ = 0,865, IF_{5y2013} = 0,914; MNiSW₂₀₁₃ - 20 pkt

[2]. Parafiniuk J., **Siuda R.**, Borkowski A., 2016: Sulphate and arsenate minerals as environmental indicators in the weathering zones of selected ore deposits, Western Sudetes, Poland; *Acta Geologica Polonica*, 66, 493 - 508.

Mój udział w powstaniu artykułu polegał na (1) udziale w opracowaniu koncepcji pracy, (2) opisanu paragenez mineralnych występujących w strefach wietrzenia złoża Miedzianka-Ciechanowice i Radzimowice, (3) identyfikacji występujących w tych strefach wietrzenia faz mineralnych i określeniu ich składu chemicznego, który był podstawą do obliczeń wzorów chemicznych tych mineralów (tabela 1), (4) opracowaniu części artykułu dotyczącej warunków krystalizacji mineralów wtórnych, (5) opracowaniu i wykonaniu figur nr 1, 2, 3, 4 oraz tabeli nr 1.

Mój udział procentowy w powstaniu artykułu szacuję na 55 %.

IF₂₀₁₆ = 0,917, IF_{5y2017} = 1,234; MNiSW₂₀₁₆ – 25 pkt

[3]. Cłapała T., Narożna D., **Siuda R.**, Borkowski A., Selwet M., Mądrzak C.J., Koźlecka E., 2017: Bacterial Communities from the Arsenic Mine in Złoty Stok, Sudety Mountains, Poland; *Polish Journal of Microbiology*, 66, 375 - 381.

Mój udział w powstaniu artykułu polegał na: (1) zidentyfikowaniu stref w obrębie sztolni Gertruda, w których występują maty mikrobialne stowarzyszone z mineralami hipergenicznymi, (2) współudziale w poborze materiału biologicznego, (3) wykonaniu analiz dyfrakcyjnych mineralów hipergenicznych (4), wykonaniu badań SEM i SEM-EDS mineralów wtórnych, (5) opisanu

minerałów wtórnych stowarzyszonych z matami mikrobialnymi, (6) opracowaniu figury nr 1 i 2.

Mój udział procentowy w powstaniu artykułu szacuję na 15%.

IF₂₀₁₇ = 0,784, IF_{5y} = 0,951; MNiSW₂₀₁₇ – 15 pkt

[4]. **Siuda R.**, Macioch A., 2018: Secondary arsenic minerals from the Złoty Stok As-Au abandoned mine (SW Poland); Geological Quarterly, 62, 925 - 940.

Mój udział w powstaniu artykułu polegał na (1) udziale w opracowaniu koncepcji artykułu, (2) współudziale w przeprowadzeniu prac w opuszczonych chodnikach kopalnianych, (3) zabranii większości materiału użytego do dalszych badań, (4) wykonaniu części oznaczeń składu chemicznego minerałów w mikroobszarze, (5) przeliczeniu analiz minerałów na wzory chemiczne, (6) wykonaniu całości badań spektroskopowych, (7) wykonaniu większości badań dyfrakcyjnych, (8) napisaniu większości tekstu artykułu, (9) opracowaniu figur nr 1-8 oraz tabel nr 1-10.

Mój udział w powstaniu tego artykułu szacuję na 80 %.

IF₂₀₁₆ = 1,128, IF_{5y} = 1,111; MNiSW₂₀₁₈ – 20 pkt

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

1.0. Wstęp

Strefy wietrzenia złóż polimetalicznych należą do jednych z najbogatszych w minerały środowisk geologicznych. Powstające w nich asocjacje i paragenezy mineralne charakteryzują się bardzo dużym zróżnicowaniem składu fazowego i chemizmu poszczególnych minerałów. Zróżnicowanie to wskazuje na skomplikowaną naturę procesów minerałotwórczych zachodzących w strefach hipergenicznych oraz jest odbiciem szeregu czynników mających wpływ na powstawanie występujących w nich zespołów mineralnych. Do czynników mających największy wpływ na te procesy należy zaliczyć: skład mineralny pierwotnej mineralizacji kruszcowej i towarzyszącej jej mineralizacji płonnej oraz charakter jej wykształcenia, warunki hydrogeologiczne panujące w górotworze, aktywność mikrobiologiczną, zaangażowanie tektoniczne górotworu oraz stopień rozcięcia górotworu przez wyrobiska górnicze.

Wzajemne przenikanie się tych czynników w strefach hipergenicznych prowadzi do powstania typomorficznych zespołów mineralnych. Pod pojęciem tym należy rozumieć zespół minerałów tworzących się w stosunkowo krótkim czasie, podczas jednego wydarzenia minerałotwórczego (lub też szeregu wydarzeń minerałotwórczych powiązanych ze sobą),

zachodzącego w określonych warunkach geochemicznych. Minerale tworzące paragenezy typomorficzne są zazwyczaj bardzo wrażliwe na zmianę tych warunków. Dzięki temu skład fazowy tych zespołów, jak również chemizm budujących je minerałów, może być podstawą do odtwarzania warunków geochemicznych panujących podczas ich krystalizacji oraz dostarczyć istotnych informacji o ewolucji geochemicznej stref wietrzenia.

Badania składu mineralnego paragenez hipergenicznych, oraz przemian jakim one podlegają, mają również bardzo duże znaczenie z punktu widzenia ochrony środowiska. Wietrzenie mineralizacji pierwotnej prowadzi bowiem do uwolnienia szeregu pierwiastków (np. metali ciężkich i arsenu), mających niekorzystny wpływ na jakość wód podziemnych i powierzchniowych. Pierwiastki te są w dużej mierze retencjonowane w minerałach hipergenicznych. Rozkład tych faz, na skutek zmian warunków geochemicznych panujących w strefach wietrzenia, może prowadzić do remobilizacji znacznych ilości pierwiastków toksycznych. Stąd też poznanie zachowania się poszczególnych minerałów wtórnych jest niezwykle istotne dla projektowania różnorodnych działań mających na celu ograniczenie skażeń na obszarach poddanych antropopresji w wyniku działalności górniczej.

2.0. Przesłanki do podjęcia realizowanego tematu

Występujące w Sudetach strefy wietrzenia mineralizacji kruszcowej charakteryzują się dużym stopniem zróżnicowania składu mineralnego i obecnością odmiennych zespołów minerałów wtórnych. Na podstawie występujących w nich paragenez typomorficznych można wśród tych stref wyróżnić kilka odmiennych typów.

Do pierwszego z nich należy zaliczyć strefy hipergeniczne, w których dominują łatwo rozpuszczalne siarczany żelaza, glinu i magnezu. Ich powstawanie związane jest z procesami wietrzenia mineralizacji pirytovej i interakcji produktów tego procesu ze składnikami skał otaczających. Przykładem tego typu stref hipergenicznych może być strefa wietrzenia złoża pirytu w Wieściszowicach. Tworząca się tu parageneza typomorficzna zdominowana jest przez siarczany Fe, Al i Mg (np. copiapit, slavíkit, pickeringit). Jej skład mineralny wskazuje na wysoki potencjał utleniający środowiska, jego bardzo niskie pH oraz wysoką aktywność jonów takich metali jak żelazo, glin i magnez oraz anionów siarczanowych. Skład fazowy tej paragenezy jest również silnie uzależniony od wahań wilgotności środowiska i w całej swej różnorodności pojawia się on jedynie w suchych okresach roku.

Drugim typem są strefy hipergeniczne w których paragenezy typomorficzne zdominowane są przez wtórne minerały uranu. Występowanie tego typu zespołów mineralnych stwierdzono w szeregu stref wietrzenia niewielkich złóż uranu zlokalizowanych w jednostce izersko-kowarskiej wchodzącej w skład masywu karkonosko-izerskiego. Jako przykład mogą posłużyć wystąpienia w

Radoniowie, Wojcieszycach i Kopańcu. Obecna tu pierwotna mineralizacja hydrotermalna złożona jest głównie z uraninitu, z którym współwystępują niewielkie ilości pirytu, galeny i sfalerytu oraz fluoryt. Rozkład tych minerałów prowadzi do powstania stosunkowo monotonnej paragenezy typomorficznej złożonej głównie z fosforanów uranilu, wśród których obserwuje się niewielką substytucję pomiędzy różnego typu kationami, takimi jak H_3O^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} i Cu^{2+} . Wzajemne podstawianie się kationów prowadzi do powstania szeregów kryształów mieszanych w układzie meta-autunit– czernikowit– meta-ankoleit– torbernit. Krystalizację tych faz należy wiązać z obecnością w strefach wietrzenia roztworów o obniżonym pH i wzbogaconych w jon uranylowy oraz fosforanowy (Siuda i in., 2016).

Ostatnim typem stref hipergenicznych są te, które rozwinęły się na złożach o polimetalicznym charakterze mineralizacji kruszcowej. Do najbardziej znanych należą strefy wietrzenia złóż w Kletnie, Złotym Stoku, Dębownie, Dziećmorowicach, Rędzinach, Miedziance-Ciechanowicach i Radzimowicach. Stopień poznania tych stref jest bardzo różny. Niektóre z nich, np. Rędziny, opracowane są bardzo szczegółowo (np. Gołębiowska i in., 2006; Gołębiowska i in., 2016; Parafiniuk, 2003; Pieczka i in., 1998; Na publikację czeka również praca poświęcona wallkilldellitowi-(Fe) z Rędzin, której, oprócz habilitanta współautorami są A. Pieczka, B. Gołębiowska i J. Parafiniuk). Innym zaś strefom wietrzenia (np. z Dębownicy w Górach Bardzkich) poświęcono zaledwie kilka doniesień naukowych (np. Nejbort i in., 2013).

Spośród wymienionych wyżej miejsc, strefy wietrzenia w Radzimowicach, Miedziance i Złotym Stoku stały się przedmiotem mojego szczegółowego zainteresowania. W oparciu o przeprowadzone badania terenowe i laboratoryjne zidentyfikowałem w nich szereg różnych paragenez minerałów wtórnych. Kilka spośród z nich można potraktować jako paragenezy typomorficzne, których skład mineralny może posłużyć do odtwarzania warunków panujących w miejscach ich krystalizacji oraz mechanizmów prowadzących do ich powstania, co ma niebagatelne znaczenie przy przewidywaniu ścieżek migracji określonych pierwiastków (np. arsenu).

Badania paragenez hipergenicznych, mogących służyć do odtwarzania warunków geochemicznych, są niekiedy utrudnione przez brak bezpośredniego dostępu do głębszych partii stref wietrzenia i konieczność bazowania na materiale złożonym na hałdach pogórnicych, który mógł ulegać różnym przemianom po wydobywaniu na powierzchnię. Aby się tego ustrzec, podczas prowadzonych badań, wykorzystałem przede wszystkim materiał pozyskany z trudno dostępnych, opuszczonych podziemnych wyrobisk górniczych. Pozwoliło to na dotarcie do powstających współcześnie zespołów mineralnych, przeprowadzenie obserwacji udziału mikroorganizmów w procesach tworzenia się tych minerałów oraz wykonanie oznaczeń chemizmu wód stowarzyszonych z opisywanymi paragenezami. Prace w starych obiektach górniczych prowadziłem przez kilka lat, w różnych okresach roku, aby uchwycić ewentualny wpływ zmian ilości opadów na tworzenie się

minerałów. Jedynie w przypadku, gdy dostęp do starych wyrobisk był niemożliwy, do badań użyłem materiału pochodzącego ze starych hałd pogórnich. W takiej sytuacji zwracałem baczniejszą uwagę na to, czy badane próbki zawierają mineralizację wtórną powstałą przed wydobyciem materiału skalnego na powierzchnię, czy też są to fazy utworzone już po złożeniu materiału skalnego na hałdzie.

3.0. Złoże polimetaliczne w Radzimowicach, Miedziance-Ciechanowicach i Złotym Stoku oraz ich strefy wietrzenia

Polimetaliczne złoże w Radzimowicach znajduje się w obrębie metamorfiku Gór Kaczawskich. Występujące w rejonie Radzimowic wczesnopaleozoiczne skały o zmiennej litologii zostały zmetamorfizowane i sfałdowane podczas orogenezy warwicyjskiej, a następnie przecięte przez młodsze skały wulkaniczne (głównie ryolity), którym towarzyszą również niewielkie ilości skał plutonicznych. Na kontakcie skał metamorficznych i kwaśnych wulkanitów rozwinięta jest bogata mineralizacja kruszcowa. Do głównych minerałów kruszczowych należą: arsenopiryt, chalkopiryt i piryt, którym towarzyszą zmienne ilości sfalerytu, galeny, meneghinitu, bournonitu, boulangerytu, złota rodzimego, bizmutu rodzimego i in. (Mikulski 2005; Mikulski, Muszyński, 2012).

Ze strefy wietrzenia złoże „Stara Góra” znanych jest około czterdziestu minerałów wtórnych (np. Holeczek, Janeczek, 1991; Siuda, 2012a). Na podstawie moich badań przeprowadzonych w średniowiecznej sztolni „Sigismund” pierwotną miąższość tutejszej strefy wietrzenia można oszacować maksymalnie na około 30 metrów, aczkolwiek przejawy wietrzenia mineralizacji kruszczowej napotyka się także na większych głębokościach, zwłaszcza w niewielkich odległościach od uskoków przecinających złoże. Procesy rozkładu mineralizacji kruszczowej zachodzą również na hałdach pogórnich pochodzących z XIX i XX wieku. Spotyka się na nich głównie arseniany żelaza, którym towarzyszą zmienne ilości wtórnych minerałów miedzi. Ich krystalizacja zachodzi współcześnie w bardzo dynamicznie zmieniających się warunkach charakterystycznych dla strefy aeracji składowisk pogórnich (Siuda, 2012a).

Złoże Miedzianka-Ciechanowice zlokalizowane jest we wschodniej metamorficznej okrywie plutonu Karkonoszy. W rejonie złoże występują amfibolity, łupki amfibolitowe i łuszczkowe, niewielkie soczewki skał węglanowych oraz skarnów. W złożu można wyróżnić trzy typy mineralizacji rudnej: a) rudy magnetytowo-siarczkowe stowarzyszone ze skarnami, b) polimetaliczne rudy Cu występujące w żyłach hydrotermalnych, c) żyłowe rudy uranu (np. Siuda 2012b; Mochnacka i in., 2012; Mochnacka i in., 2015).

Wietrzenie mineralizacji pierwotnej doprowadziło do powstania bogatej mineralizacji wtórnej. Dotychczas ze strefy wietrzenia złoże Miedzianka-Ciechanowice opisano ponad 40

minerałów wtórnych (np. Pieczka i in., 1988; Holeczek, Janeczek, 1991; Siuda, Kruszewski, 2006; Siuda, Gołębiowska, 2011; Ciesielczuk i in., 2016; Janeczek i in., 2016). Z materiałów archiwalnych, dotyczących działającej w latach 50-tych XX wieku kopalni Miedzianka, wynika, że przejawy rozkładu mineralizacji pierwotnej obserwowano do głębokości około 180 metrów.

Złoże złota i arsenu w Złotym Stoku zlokalizowane jest w strefie kontaktowej pomiędzy dużą strefą ścinania Złoty Stok - Skrzynka, a granitoidowym plutonem kłodzko-złotostockim. W bezpośrednim otoczeniu złoża występują silnie zaangażowane tektonicznie mylonity, gnejsy oraz łupki łyszczkowe, w których tkwią soczewki marmurów, serpentynitów i amfibolitów. Kontaktujący ze skałami metamorficznymi pluton granitoidowy charakteryzuje się skomplikowaną budową geologiczną i uważany jest za źródło roztworów mineralotwórczych odpowiedzialnych za krystalizację minerałów kruszcowych (Mikulski, Speczik, 2016). Do najważniejszych minerałów rudnych należą löllingit, arsenopiryt, magnetyt i pirotyn. Towarzyszą im zmienne ilości pirytu, galeny, sfalerytu, chalkopiryty, scheelitu, glaukodotu, kobaltynu, kubanitu, markasytu, bizmutu rodzimego, złota rodzimego, bizmutynitu i siarczkoarsenków Ni-Fe-Co (Muszer, 2011). Minerale kruszcowe występują najczęściej w skarnach diposydowych i diopsydowo-tremolitowych oraz serpentynitach otaczających soczewki marmurów.

Do czasu moich badań, ze strefy wietrzenia tego złoża, znanych było jedynie kilka minerałów hipergenicznych (np. Kubisz, 1964), przy czym identyfikacja większości z nich była oparta o obserwacje makroskopowe. Podczas badań prowadzonych w sztolni „Gertruda” stwierdziłem obecność wcześniej nieopisywanego zespołu minerałów wtórnych, którego zróżnicowanie związane jest z odmiennymi warunkami krystalizacji tych faz.

4.0. Typomorficzne paragenezy minerałów hipergenicznych

4.1. Typomorficzne paragenezy minerałów wtórnych z opuszczonych wyrobisk górniczych w Radzimowicach (publikacje [1], [2])

Badania nad paragenezami minerałów hipergenicznych prowadziłem w opuszczonej kopalni „Wilhelm” w Radzimowicach, na kilku poziomach eksploatacyjnych, położonych na głębokości od 30 do 120 m poniżej powierzchni terenu. W chodnikach tych tworzą się współcześnie różnorodne zespoły minerałów wtórnych, których powstawanie zachodzi w odmiennych warunkach i odzwierciedla silne zróżnicowanie geochemiczne poszczególnych partii wietrzącego złoża.

Parageneza typomorficzna zasadowych siarczanów miedzi składa się z langitu, posnjakitu, brochantytu i devillinu. Minerale tym towarzyszy również malachit, tworzący niejednokrotnie pseudomorfozy po langicie. Określone na podstawie badań dyfrakcyjnych

parametry krystalograficzne minerałów są zbliżone do wartości zarejestrowanych dla tych minerałów pochodzących z innych wystąpień na świecie. Również ich skład chemiczny jest zbliżony do teoretycznego.

Parageneza ta krystalizuje z roztworów charakteryzujących się wysoką aktywnością jonów siarczanowych i Cu^{2+} i pH mieszczącym się w zakresie 6,0-7,5. Spadek stężenia jonów, spowodowany dopływem większych ilości wód meteorycznych w wilgotnych okresach roku, powoduje, iż wcześniej wydzielone siarczany stają się niestabilne i ulegają powolnemu rozpuszczeniu. Przejawem tego procesu są liczne ślady trawienia widoczne na ścianach kryształów langitu. Powstawanie pseudomorfoz malachitu po langicie wskazuje na okresowy wzrost aktywności jonów wodorowęglanowych w wodach kopalnianych, który to wzrost można również wiązać ze zwiększonym dopływem wód meteorycznych. W oparciu o obserwacje dotyczące zespołu langit-brochantyt-malachit opisanego z Kornwalii (Alwan, Williams, 1979) można przyjąć, iż zastępowanie langitu przez malachit zachodzi w wąskim przedziale pH, wynoszącym 6,0-7,5. Na okresowe zmiany stężenia jonów siarczanowych może wskazywać również obecność brochantytu. Mineral ten jest najbardziej stabilnym zasadowym siarczanem Cu, którego krystalizacja zachodzi już przy niskim stężeniu jonów siarczanowych. Obecność takich minerałów jak antleryt i tenoryt jest pomocna w określeniu górnego i dolnego zakresu pH środowiska w którym krystalizują (Pollard i in., 1992; Fitzgerald i in., 1998). Ich brak w opisywanej paragenezie wskazuje że, wartość pH nie spadała poniżej 4, ani nie była większa niż 8. Obecność devillinu jest charakterystyczna dla podwyższonej zawartości wapnia w macierzystym roztworze. Z drugiej zaś strony, brak w niej wroewolfeitu (podczas badań prowadzonych w kopalni „Wilhelm stwierdziłem tylko jedno miejsce występowania tego minerału, przy czym nie towarzyszyły mu żadne inne wtórne minerały miedzi) może wskazywać, iż roztwory wodne z których krystalizuje ta parageneza charakteryzują się wysoką zawartością jonów Mg^{2+} . Jony te mogą skutecznie hamować wzrost wroewolfeitu i sprzyjać krystalizacji posnjakitu (Dabinett i in., 2008), który jest typowym składnikiem opisywanej paragenezy.

Uzyskane w oparciu o skład mineralny dane dotyczące warunków tworzenia się opisywanej wyżej paragenezy typomorficznej korespondują z wynikami pomiarów składu chemicznego wód podziemnych z których ona krystalizuje. Wody te charakteryzują się wysoką zawartością jonów miedzi (do 5244 $\mu\text{g/l}$) i wapnia (140-254 mg/l). Obok anionów siarczanowych (zawartość od 480 do 705 mg/l) obserwuje się również obecność jonów wodorowęglanowych (od 79 do 171 mg/l). Pomierzone pH tych wód waha się w zakresie od 6,37 do 6,97.

W odmiennych warunkach geochemicznych krystalizuje kolejna **parageneza typomorficzna zdominowana przez arseniany** (skorodyt, kańkit) i **siarczanoarseniany żelaza** (zýkait, bukovskýit). Towarzyszy im pitticyt, jarosyt-hydroniojarosyt oraz schwertmannit.

Jej występowanie zaobserwowałem na drugim (około 70 metrów poniżej powierzchni terenu) i trzecim poziomie eksploatacyjnym kopalni „Wilhelm”. Ze względów bezpieczeństwa szczegółowe badania nad tą paragenezą prowadziłem na trzecim poziomie eksploatacyjnym (około 120 metrów poniżej powierzchni terenu). Można tu obserwować strefę mineralizacji kruszcowej (przerosty pirytu, arsenopirytu i niewielkich ilości löllingitu), która podlega intensywnym procesom wietrzenia. W strefie tej stwierdzono obecność licznych kolonii mikroorganizmów, pokrywających strop i ociosy chodników górniczych na znacznych powierzchniach. Kolonie te zawierają liczne szczepy ekstremofilnych bakterii biorących aktywny udział w utlenianiu żelaza zawartego w minerałach kruszczowych (Cłapa i in., 2019). W wyniku biotycznego utleniania tego pierwiastka generowane są bardzo duże ilości silnie utleniających kationów Fe^{3+} , które powodują gwałtowny rozkład minerałów kruszczowych. Ubocznym produktem tej reakcji jest również powstanie dużych ilości jonów siarczanowych i arsenianowych oraz silne obniżenie pH środowiska.

W takich warunkach powstają minerały należące do typomorficznej paragenezy arsenianów i siarczanoarsenianów Fe, których krystalizacja jest przywiązana do stref o niskim pH i wysokiej aktywności jonów Fe^{3+} , siarczanowych i arsenianowych. Powstawanie poszczególnych minerałów tej paragenezy przywiązane jest nieco innych warunków geochemicznych. Powoduje to, iż w badanej strefie utleniania mineralizacji kruszcowej można zaobserwować strefowe rozmieszczenie poszczególnych minerałów wtórnych.

Powszechnie spotykaną fazą w badanej strefie utleniania kruszców jest jarosyt-hydroniojarosyt, który jest typowym minerałem wskaźnikowym dla środowisk o niskim pH (Ziegler i in., 2013). W Radzimowicach pojawia się on w matach mikrobialnych, będąc ubocznym produktem aktywności mikrobiologicznej. Bardzo niskie pH (1,0-1,5) oraz wysokie stężenie jonów Fe^{3+} i anionów siarczanowych w obrębie kolonii bakteryjnych powoduje, iż krystalizacja jarosytu-hydroniojarosytu zachodzi tu bardzo szybko, zaś nadmiar tego minerału jest wynoszony z mat mikrobialnych i gromadzi się w postaci gliniastych osadów na spągu wyrobisk, poniżej miejsc ściekania kwaśnych roztworów (Cłapa i in. 2019). Z tkwiącym w koloniach bakteryjnych jarosytem-hydroniojarosytem współwystępują niewielkie ilości schwertmannitu. Ilość tego minerału wzrasta wraz z oddalaniem się od kolonii mikroorganizmów. W odległości około 3-4 m od nich obserwuje się stopniowy wzrost pH (1,91-2,75). W tych warunkach zanika jarosyt-hydroniojarosyt, preferowane jest zaś tworzenie się schwertmannitu, który jest typowym minerałem wskaźnikowym dla tego typu środowisk (np. Aloune i in., 2015). W strefach niskiego pH (2,0-3,5), lecz poza wilgotnymi koloniami mikroorganizmów, stwierdziłem również pojawianie się niewielkich ilości melanterytu i rozenitu z którymi współwystępuje bukovskýit. W strefach tych, znacznie częściej niż bukovskýit, pojawia się kolejny wtórny minerał arsenu – zýkait. Oba te minerały mogą być traktowane jako wskaźniki bardzo kwaśnych środowisk o wysokiej aktywności jonów

siarczanowych i arsenianowych (Majzlan i in., 2012, 2015a). W miejscach bardziej wilgotnych (również w strefach ściekania kwaśnych wód kopalnianych) pojawiają się nagromadzenia skorodytu. Mineral ten występuje zarówno w postaci ziemistych agregatów jak i nacieków (np. stalaktytów), zawierających niekiedy w swym wnętrzu maty mikrobialne. Bardzo często towarzyszy mu inny arsenian żelaza – kańkit. Podobnie jak skorodyt, minerał ten występuje w większej odległości od stref o dużym nagromadzeniu kolonii bakteryjnych, aczkolwiek sporadycznie napotyka się ziemiste skupienia tego minerału pokryte biofilmem. Zarówno skorodyt jak i kańkit występują w miejscach, w których obserwuje się stopniowy wzrost pH do wartości wynoszącej około 3,5. W sąsiedztwie nagromadzeń naciekowego skorodytu pojawiają się również nacieki zbudowane z pitticytu, będącego amorficznym siarczanoarsenianem żelaza. W niewielkiej odległości od nagromadzeń skorodytu obserwuje się niejednokrotnie występowanie nacieków zbudowanych z amorficznych, silnie uwodnionych tlenowodorotlenków żelaza, zawierających niekiedy znaczne ilości arsenu. Są one produktem rozpuszczania arsenianów Fe. Proces ten ma miejsce w tych okresach roku, w których obserwuje się znaczny dopływ wód meteorycznych. W miarę oddalania się od strefy, w której krystalizują minerały opisywanej paragenezy typomorficznej, zaobserwowałem stopniowy wzrost pH do wartości około 5,5. W tych warunkach fazą dominująca staje się ferrihydryt.

Wartości pH oszacowane na podstawie składu mineralnego paragenezy zdominowanej przez wtórne minerały arsenu i żelaza zostały dodatkowo zweryfikowane poprzez wykonanie pomiarów podstawowych parametrów fizykochemicznych wód obecnych w opisywanej strefie wietrzenia. Wody kopalniane gromadzące się na spągu wyrobiska poniżej kolonii bakteryjnych charakteryzują się niskim pH (1,91-2,75) i wysoką zawartością rozpuszczonych składników (np. zawartość jonów arsenianowych dochodzi do 2023 $\mu\text{g/l}$, zaś siarczanowych do 1165 mg/l).

Charakterystycznymi składnikami **trzeciej paragenezy typomorficznej są zasadowe siarczany miedzi i glinu** – chalkoalumit i woodwardyt. Minerały te zostały zidentyfikowane w oparciu o analizy dyfrakcyjne. Z zasadowymi siarczanami Cu-Al współwystępują również niewielkie ilości langitu i malachitu.

Ta parageneza typomorficzna jest wskaźnikiem stref w których dochodzi do mieszania się kwaśnych wód kopalnianych, o niskim pH i bardzo dużej ilości rozpuszczonych metali (w tym glinu i miedzi), z wodami podziemnymi dopływającymi do wyrobisk spoza złoża, których skład chemiczny nie został modyfikowany przez procesy rozkładu minerałów kruszcowych. W strefach mieszania tych dwóch typów wód dochodzi do gwałtownego wzrostu pH kwaśnych wód kopalnianych. Wzrost ten jest przyczyną usuwania glinu z roztworu i wytrącania amorficznych siarczanów Cu-Al. Fazy te bardzo szybko krystalizują w chalkoalumit i woodwardyt. Obecność langitu w tej paragenezie typomorficznej wskazuje, iż proces tworzenia chalkoalumitu i

woodwardytu zachodzi w przy pH 6,0-7,5. Na podstawie wyników modelowania przeprowadzonego przez Tumiati i in. (2008) dla woodwardytu z Włoch można przedziać pH zawęzić do wartości ~7,4 - 7,5. Niewielkie ilości malachitu, obecne w tej paragenezie, mogą być świadectwem zmian stężenia jonów węglanowych, podobnie jak miało to miejsce w paragenezie zdominowanej przez zasadowe siarczany miedzi.

4.2. Paragenezy typomorficzne z hałd kopalni „Seegen Gottes” w Miedziance (publikacja [2])

Całkowita likwidacja kopalni eksploatującej złożę Miedzianka-Ciechanowice uniemożliwia dostęp do dawnych wyrobisk podziemnych, w których można by prowadzić bezpośrednie obserwacje geologiczne. Stąd też moje badania opierają się na próbkach pozyskanych ze starych hałd kopalni „Seegen Gottes” położonych kilkaset metrów na SE od wsi Miedzianka. Kopalnia ta funkcjonowała od XVI do XVIII wieku i eksploatowała rudy miedzi. Zebrany materiał pozwolił mi wyróżnić dwie paragenezy typomorficzne tworzące się w różnych okresach czasu.

Pierwsza **parageneza typomorficzna składa się przede wszystkim z arsenianów miedzi oraz chryzokoli**. Towarzyszą im również zmienne ilości innych minerałów wietrzeniowych. Minerale tej paragenezy narastają w szczelinach skał płonnych, nigdy zaś nie pokrywają powierzchni przełamu skał powstałych podczas wydobywania rud miedzi. Wskazuje to, iż jej powstawanie zachodziło w „pierwotnej” strefie wietrzenia powstałej, przed jej wyeksploatowaniem podczas dawnych robót górniczych.

Najstarszym składnikiem tej paragenezy jest chryzokola. Tworzy ona masywne, zbite skupienia lub też porowate, gąbczaste agregaty. Na chryzokoli narasta niekiedy malachit oraz znaczne ilości groniastych agregatów pseudomalachitu i cornwallitu. Na podstawie przeprowadzonych badań składu chemicznego tych minerałów stwierdziłem, iż reprezentują one ciągły szereg izomorficzny. Skład chemiczny występujących w badanej paragenezie skrajnych członów tego szeregu można opisać jako:

$(\text{Cu}_{4,96}\text{Zn}_{0,03}\text{Pb}_{0,01})_{\Sigma 5,00}[(\text{AsO}_4)_{1,88}(\text{PO}_4)_{0,05}(\text{SiO}_4)_{0,05}]_{\Sigma 1,98}(\text{OH})_{4,01}$ (cornwallit) i

$(\text{Cu}_{4,94}\text{Zn}_{0,03}\text{Pb}_{0,03})_{\Sigma 5,00}[(\text{PO}_4)_{1,44}(\text{AsO}_4)_{0,43}(\text{VO}_4)_{0,01}(\text{SiO}_4)_{0,05}]_{\Sigma 1,93}(\text{OH})_{4,16}$ (pseudomalachit). Z minerałami tymi współwystępuje philipsburgit, który najczęściej narasta na skupieniach cornwallitu-pseudomalachitu w postaci tabliczkowych kryształów. Znacznie rzadziej napotyka się oliwenit, w którym obserwuje się częściowe zastępowanie jonu arsenianowego przez jon fosforanowy: $\text{Cu}_{2,19}\text{Fe}_{0,02}\text{Al}_{0,01}\text{Zn}_{0,01}\text{Pb}_{0,01}[(\text{AsO}_4)_{0,63}(\text{PO}_4)_{0,23}(\text{SiO}_4)_{0,05}]_{\Sigma 0,91}(\text{OH})_{1,02}$. Mineralemu towarzyszy bayldonit. Oba te arseniany narastają na skupieniach chryzokoli. Następnie obserwuje się pojawianie klinoklazu o podwyższonej zawartości jonów fosforanowych: $(\text{Cu}_{2,97}\text{Zn}_{0,02}\text{Pb}_{0,01})_{\Sigma 3,00}[(\text{AsO}_4)_{0,77}(\text{PO}_4)_{0,28}(\text{VO}_4)_{0,02}(\text{SiO}_4)_{0,04}]_{\Sigma 1,11}(\text{OH})_{2,63}$. Współwystępuje z

nim tyrolit, na którym narasta farmakosyderyt oraz drobne agregaty konichalcytu. W szczelinach skał i na powierzchni starszych minerałów wtórnych narasta mottramit, charakteryzujący się podwyższoną zawartością wapnia i arsenu: $(\text{Pb}_{0,80}\text{Ca}_{0,15}\text{Cu}_{1,03}\text{Zn}_{0,01}\text{Fe}_{0,01})_{\Sigma 2,00}[(\text{VO}_4)_{0,45}(\text{AsO}_4)_{0,40}(\text{PO}_4)_{0,09}(\text{SiO}_4)_{0,05}]_{\Sigma 0,99}(\text{OH})_{1,02}$. Mottramit wraz z agardytem-(Ce), o empirycznym wzorze $[(\text{Ce}_{0,18}\text{La}_{0,15}\text{Nd}_{0,11}\text{Y}_{0,10})_{0,54}\text{Pb}_{0,36}\text{Bi}_{0,21}\text{Ca}_{0,03}]_{\Sigma 1,14}\text{Cu}_6[(\text{AsO}_4)_{2,43}(\text{PO}_4)_{0,45}(\text{SiO}_4)_{0,22}]_{3,10}(\text{OH})_{5,50} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, jest najmłodszym składnikiem opisywanej paragenezy. Niekiedy napotyka się również niewielkie ilości silnie porowatej chryzokoli drugiej generacji oraz młodszy malachit. Drobne wzrostki libethenitu pojawiają się zarówno w towarzystwie mottramitu jak i philipsburgitu.

Wśród badanych próbek mineralizacji hipergenicznej, pochodzącej z hałd kopalni „Seegen Gottes”, nie stwierdziłem obecności tlenowodorotlenków żelaza oraz takich arsenianów tego pierwiastka, jak skorodyt lub kańkit, które to minerały są typowymi produktami rozkładu, arsenopirytu i arsenków Fe. Może to sugerować, iż pierwotna mineralizacja kruszcowa była zdominowana przez siarczki i siarkosole miedzi. Powstawanie chryzokoli zachodziło w pierwszym etapie tworzenia się opisywanej paragenezy. Na podstawie danych uzyskanych przez Crane i in., (2001) oraz Colombo i in. (2011) można przypuszczać, że minerał ten krystalizował z kwaśnych roztworów o wysokiej aktywności krzemionki i jonów Cu^{2+} . Na chryzokoli narasta bogaty zespół minerałów, w którym główną rolę odgrywają arseniany Cu. Współwystępowanie takich faz jak oliwenit, cornwallit-pseudomalachit oraz bayldonit wskazuje, iż ich krystalizacja zachodziła z roztworów, których pH wahało się w zakresie 4,5-6, przy czym przy wyższych wartościach pH bardziej stabilną fazą jest cornwallit (Magalhães i in., 1988; Leverett P., i in., 2003). Pojawienie się klinoklazu oraz tyrolitu może wskazywać na stopniowy wzrost pH do wartości około 7 (Magalhães i in., 1988). Na neutralne pH panujące pod koniec formowania się opisywanej paragenezy wskazuje również obecność farmakosyderytu (Das, 2018). Na stosunkowo wysoką aktywność jonów fosforanowych w niektórych okresach tworzenia opisywanej paragenezy może wskazywać występowanie pseudomalachitu oraz niewielkich ilości libethenitu, który to minerał pojawia się w środowiskach o podwyższonej aktywności jonów PO_4^{3-} (Majzlan i in., 2015b). Na taką wysoką aktywność tego jonu może również wskazywać znaczna ilość fosforu zastępującego arsen w strukturze niektórych minerałów tej paragenezy.

Druga parageneza typomorficzna, której obecność stwierdziłem na hałdach kopalni „Seegen Gottes”, **złożona jest jedynie z zasadowych siarczanów miedzi** (brochantyt, langit, devillin). Minerale te tworzą naskorupienia na powierzchni okruszków chalkopirytu. Zaleganie fragmentów wietrzącego chalkopirytu w warstwach, w których znaleziono narzędzia górnicze datowane na XVIII wiek, pozwala stwierdzić, że proces rozkładu chalkopirytu rozpoczął się dopiero po wydobyciu materiału mineralnego na powierzchnię i trwa aż do dziś. Na uwagę

zasługuje fakt braku w tej paragenezie innych wtórnych minerałów miedzi (znanych z opisanej wyżej paragenezy arsenianów miedzi). Jest to związane z tym, iż zasadowe siarczany miedzi są fazami, które w strefach wietrzenia kruszców miedzi krystalizują w pierwszej kolejności. Wobec ich stosunkowo łatwej rozpuszczalności, z biegiem czasu, ulegają one zanikowi, ustępując miejsce bardziej trwałym wtórnym minerałom Cu, takim jak arseniany i fosforany tego pierwiastka.

W oparciu o obserwacje przeprowadzone w Radzimowicach zakładam, że tworzenie się zasadowych siarczanów miedzi występujących na hałdach kopalni „Seegen Gottes” zachodzi w podobnych warunkach geochemicznych i jest związane z roztworami porowymi o nieznacznie obniżonym pH i bogatymi w kationy Cu^{2+} oraz jony siarczanowe.

4.3. Wietrzeniowe paragenezy typomorficzne ze Złotego Stoku (publikacje [3, 4])

Badania nad minerałami wtórnymi prowadziłem w sztolni „Gertruda”, która stanowi fragment dawnych wyrobisk kopalni złota i arsenu. Jej wydrążenie miało miejsce na początku XX wieku.

Pierwsza **parageneza typomorficzna składa się głównie z arsenianów Fe oraz Mg-Ca**. Jej powstanie związane jest z procesami wietrzenia löllingitu, arsenopiryty i piryty. Minerale te budują soczewkę, która odsłania się na jednym z ociosów sztolni „Gertruda”. Rozkład minerałów rudnych doprowadził do krystalizacji szeregu faz wtórnych ułożonych strefowo wokół wietrzących kruszców. Centralna część soczewki zajęta jest przez ziemisty skorodyt, w którym tkwią relikty nierozłożonych minerałów rudnych. W brzeżnych strefach ziemistego skorodytu pojawia się druga odmiana morfologiczna tego minerału, która tworzy groniaste i kuliste agregaty. Nieco dalej od nich pojawia się brunatny pitticyt, zawierający zmineralizowane pozostałości po koloniach mikroorganizmów. Na jego powierzchni krystalizuje kańkit, który stopniowo staje się fazą dominującą, tworzącą kolejną strefę. Kańkitowi towarzyszą niewielkie ilości jarosytu, zaś na brzegu tej strefy, przy kontakcie ze skałami otaczającymi, pojawia się również gips. Na zewnątrz od strefy kańkitowej, na powierzchni skał zawierających węglany, krystalizują arseniany Mg-Ca (pikrofarmakolit, hörnesyt). Z tym ostatnim minerałem stowarzyszone są rozbudowane kolonie mikroorganizmów.

Skład chemiczny minerałów tworzących tę paragenezę jest zbliżony do składu teoretycznego. Jedynie w przypadku ziemistego skorodytu obserwuje się znaczną zawartość jonu siarczanowego zastępującego jon arsenianowy.

Opisywana parageneza mineralna zapisuje bardzo zróżnicowane warunki geochemiczne, których zmiana zachodzi na bardzo niewielkich odległościach. Powstawanie ziemistego skorodytu związane jest z procesami rozkładu pierwotnej mineralizacji kruszcowej, zachodzącymi pod

wpływem czynników utleniających. Jednym z nich są jony Fe^{3+} . Aktywny udział w ich generowaniu biorą różnego typu szczepy bakterii, których obecność była stwierdzona w sztolni „Gertruda”. Utlenianie minerałów kruszcowych prowadzi również do uwalniania znacznych ilości jonów arsenianowych i siarczanowych oraz silnego obniżenia pH środowiska. W tych warunkach tworzy się ziemisty skorodyt. Obecność jonu siarczanowego w tym mineralu wskazuje na wysoką aktywność tego jonu podczas jego krystalizacji. Ziemisty skorodyt może ulegać rozpuszczaniu i ponownej krystalizacji. Produktem tego procesu jest druga odmiana tego minerału tworząca kuliste agregaty, których morfologia jest typowa dla skorodytu krystalizującego z roztworów porowych bogatych w jony Fe^{3+} i AsO_4^{3-} (Haffert, Craw, 2008). Roztwory o tym składzie migrując poza strefę skorodytową są źródłem dla precypitacji pitticytu. Obecność silnie zmineralizowanych kolonii mikroorganizmów w nagromadzeniach tej fazy może wskazywać na aktywny udział bakterii w jej powstawaniu. Pitticyt jako faza amorficzna jest łatwiej rozpuszczalny niż krystaliczne arseniany Fe (Langmuir i in., 2006). Z tego też powodu nawet niewielkie zmiany warunków geochemicznych powodują jego rozpuszczanie i uwalnianie znacznych ilości jonów Fe^{3+} i AsO_4^{3-} . Stąd też pitticyt może być prekursorem dla narastającego na jego powierzchni kańkitu, który jest typowym minerałem krystalizującym z roztworów porowych o niskim pH (~ 3,5) i wysokiej aktywności wyżej wymienionych jonów. Obecność jarosytu stowarzyszonego z kańkitem potwierdza niskie pH panujące w tej strefie. Na uwagę zasługuje również fakt, iż wraz z opisywanymi arsenianami Fe, nie współwystępują takie minerały jak zykait lub bukovskýit, które pojawiają się zazwyczaj w warunkach jeszcze niższego pH.

Kwaśne roztwory, bogate w jon arsenianowy, na kontakcie z węglanami zawartymi w skałach otaczających wietrzejącą soczewkę kruszcową ulegają buforowaniu przez kalcyt i dolomit. Powoduje to szybki wzrost pH roztworów porowych do wartości około 7, lub nawet nieco powyżej tej wartości. Jednocześnie dochodzi do uwalniania znacznych ilości jonów Mg^{2+} i Ca^{2+} , które są następnie wiązane w hörnesycie, pikrofarmakolicie oraz niewielkich ilościach gipsu pojawiającego się na kontakcie strefy kańkitowej ze strefą zdominowaną przez arseniany Mg-Ca.

Obok środowisk utleniających w sztolni „Gertruda” pojawiają się również środowiska redukcyjne. Są one rejestrowane przez **aury pigment, który jest typowym minerałem wskaźnikowym dla stref redukcyjnych bogatych w arsen** (Kerr i in., 2018). W sztolni „Gertruda” aury pigment występuje w postaci ziemistych żółtych skupień, pojawiających się w drewnianych elementach konstrukcyjnych zanurzonych w wodach kopalnianych. Skupienia aury pigmentu stowarzyszone są z koloniami mikroorganizmów, które częściowo pokryte są tym siarczkiem arsenu. Krystalizacja tego minerału jest związana z mikrobiologiczną redukcją jonów siarczanowych i arsenianowych, zachodzącą w obecności materii organicznej.

W sztolni „Gertuda” rozpoznano szereg interesujących zespołów mikrobiologicznych.

Podczas moich badań, wraz ze współpracownikami, niejednokrotnie napotykałem przejawy aktywnej roli mikroorganizmów w powstawaniu minerałów hipergenicznych. Maty mikrobialne z kryształami gipsu i jarosytu występują m. in. w strefach zaangażowanych tektonicznie przecinających sztolnię „Gertruda”. Obecność zmineralizowanych kolonii mikroorganizmów zaobserwowano także w nagromadzeniach pitticytu wchodzącego w skład opisywanej wyżej paragenezy typomorficznej. Również z hörnesytem występującym w tej paragenezie stowarzyszone są maty mikrobialne, w których niejako zanurzone są agregaty tego arsenianu. Przeprowadzone badania mikrobiologiczne tych mat wykazały obecność szczepów bakterii biorących aktywny udział w utlenianiu arsenu. Podobny zestaw organizmów stwierdzono także w strefach wypływu wód kopalnianych. Występujące w nich maty mikrobialne ulegają mineralizacji bliżej nieokreślonymi fazami bogatymi w Fe, Ca, As i S. W sztolni „Gertruda” występują również szczepy bakterii odpowiedzialne za przeprowadzanie procesów redukcyjnych, których produktem jest aurypigment wydzielający się w obrębie drewnianych elementów konstrukcyjnych.

5.0. Podsumowanie

Prowadzone przeze mnie badania wykazały, że obecne w strefach wietrzenia złóż kruszców paragenezy minerałów hipergenicznych mogą posłużyć do odtwarzania warunków geochemicznych panujących w miejscach ich krystalizacji.

Za moje najważniejsze osiągnięcia naukowe uważam:

- stwierdzenie występowanie około trzydziestu faz hipergenicznych, z których część należy do minerałów rzadko spotykanych, tworzących kilka charakterystycznych paragenez;
- wyróżnienie paragenez typomorficznych, które można potraktować jako paragenezy wskaźnikowe dla konkretnych środowisk geochemicznych:
 - *parageneza zasadowych siarczanów miedzi*, której krystalizacja zachodzi z roztworów o wysokiej aktywności jonów Cu^{2+} i jonów siarczanowych, przy pH 6-7,5; zmiana chemizmu tych roztworów może prowadzić do tworzenia się węglanów miedzi,
 - *parageneza arsenianów i siarczanoarsenianów żelaza*, występująca w środowisku o niskim pH (~1,0-5,5) i wysokiej aktywności jonów arsenianowych, siarczanowych i Fe^{3+} ; poszczególne minerały tej paragenezy rejestrują zmiany pH środowiska w zależności od odległości od stref intensywnego utleniania mineralizacji kruszczowej,
 - *parageneza zasadowych siarczanów miedzi i glinu* jest zespołem mineralnym pojawiającym się w strefach mieszania silnie zmineralizowanych, kwaśnych wód kopalnianych z wodami dopływającymi do stref wietrzenia spoza złożeń,
 - *parageneza arsenianów Cu z chryzokolą* notuje zmianę wartości pH roztworów

minerałotwórczych od ~ 4,5 do ~6-7, przy jednoczesnym spadku aktywności krzemionki i wzroście stężenia jonów arsenianowych,

- *parageneza arsenianów żelaza oraz arsenianów wapnia i magnezu* rejestruje zmianę warunków krystalizacji tworzących ją minerałów od niskiego pH (~3,5 dla skorodytu i kańkitu) po pH powyżej 7 (*pikrofarmakolit i hörnesyt*),

- *aurypigment*, który wskazuje na obecność stref o charakterze redukcyjnym;

- opisanie, na przykładzie sztolni „Gertruda”, pełnego obiegu arsenu w strefie hipergeniczej: od zredukowanych form arsenu obecnych w minerałach kruszcowych, przez arsen na +5 stopniu utlenienia występujący w arsenianach, po ponowną redukcję tego pierwiastka i powstanie aurypigmentu;
- wyróżnienie paragenez powstających współcześnie (np. paragenezy zasadowych siarczanów Cu) oraz takich, które mogą być traktowane jako zespoły mineralne charakterystyczne dla stref wietrzenia o bardziej zaawansowanym stopniu rozkładu mineralizacji kruszczowej (np. parageneza arsenianów Cu), w których doszło do zaniku części wcześniej wytworzonych minerałów hipergenicznych;
- wykazanie współdziałania różnorodnych zespołów mikroorganizmów w powstawaniu minerałów wchodzących w skład wybranych paragenez typomorficznych (np. arsenianów lub aurypigmentu);
- zwrócenie uwagi na różną skalę powstawania paragenez typomorficznych, oraz szybką zmianę warunków krystalizacji minerałów wtórnych zachodzącą niekiedy już na przestrzeni kilkudziesięciu centymetrów;
- wykazanie zmiany chemizmu roztworów obecnych w strefach wietrzenia na podstawie badań minerałów budujących poszczególne paragenezy hipergeniczne;
- weryfikację informacji dotyczących warunków krystalizacji wybranych paragenez typomorficznych otrzymanych na podstawie ich składu mineralnego, przez wyniki badań chemizmu wód podziemnych.

Literatura

Aloune S.H., Hiroyoshi N., Ito M., 2015: Stability of As(V)-sorbed schwertmannite under porphyry copper mine conditions. *Minerals Engineering*, 74, 51–59

Alwan A.K., Williams P.A., 1979: Mineral formation from aqueous solution, Part II. The stability of langite, $\text{Cu}_2\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Transition Metal Chemistry*, 4, 319–322.

Ciesielczuk J., Janeczek J., Dulski M., Krzykawski T., 2016: Pseudomalachite-cornwallite and kipushite-philipsburgite solid solutions: chemical composition and raman spectroscopy. *European Journal of Mineralogy*, 28, 555–569.

Ćłapa T., Narożna D., Siuda R., Borkowski A., Selwet M., Mądrzak C., 2019: Diversity of Bacterial Communities in the Acid Mine Drainage Ecosystem of an Abandoned Polymetallic Mine in Poland. *Polish Journal of Environmental Studies*, 28, 2109–2119.

Colombo F., Lira P., Ripley E.M., González del Tánago J., 2011: Geology, mineralogy and possible origin of the copper mineralization in marble near Saldán, Córdoba (Argentina). *Journal of Geosciences*, 56, 299–316.

Crane M.J., Sharpe J.L., Williams P.A., 2001: Formation of Chrysocolla and Secondary Copper Phosphates in the Highly Weathered Supergene Zones of Some Australian Deposits. *Records of the Australian Museum*, 53, 49–56.

Dabinett T.R., Humberstone D., Leverett P., Williams P.A., 2008: Synthesis and stability of wroewolfeite, $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Pure and Applied Chemistry*, 80, 1317–1323.

Das B., 2018: Theoretical Study of Formation of Secondary Arsenic Minerals: Scorodite and Pharmacosiderite. *Earth and Space Chemistry*, 3, 192–201.

Fitzgerald K.P., Nairn J., Artens A., 1998: The chemistry of copper patination. *Corrosion Science*, 40, 2029–2050.

Gołębiowska B., Pieczka A., Franus W., 2006: Olivenite-adamite solid solution from oxidation zone in Rędziny (West Sudetes, Poland). *Mineralogia Polonica*, 37 (2), 97–107.

Gołębiowska B., Włodek A., Pieczka A., Borkiewicz O., Polak M., 2016: The philipsbornite-segnitite solid-solution series from Rędziny, eastern metamorphic cover of the Karkonosze granite (SW Poland). *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 86, 73–83.

Haffert L., Craw D., 2008: Mineralogical controls on environmental mobility of arsenic from historic mine processing residues, New Zealand. *Applied Geochemistry*, 23, 1467–1483.

Holeczek J., Janeczek J., 1991; Pseudomalachite from Radzimowice and some comments on its occurrence in Miedzianka (Sudetes Mts.). *Mineralogia Polonica*, 22, 17–25.

Janeczek J., Ciesielczuk J., Dulski M., Krzykawski T., 2016: Chemical composition and Raman spectroscopy of cornubite and its relation to cornwallite in Miedzianka, Sudety Mts., Poland. *Neues*

Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen, 193, 265–274.

Kubisz J., 1964: Studium minerałów grupy alunitu – jarosytu. Prace Geologiczne Komitetu Nauk Geologicznych, Polska Akademia Nauk, Oddział w Krakowie, 22, 1–96.

Kerr G., Craw D., Trumm D., Pope J., Authigenic realgar and gold in dynamic redox gradients developed on historic mine wastes, New Zealand. *Applied Geochemistry*, 97, 123–133.

Langmuir D., Mahoney J., Rowson J., 2006: Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite ($\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 2942–2956.

Leverett P., McKinnon A.R., Williams P.A., 2003: Mineralogy of the oxidised zone at the New Cobar orebody. *Advances in Regolith*, 267–270.

Magalhães M.C.F., Pedrosa de Jesus J.D., Williams P.A., 1988: The chemistry of formation of some secondary arsenate minerals of Cu(II), Zn(II) and Pb(II). *Mineralogical Magazine*, 52, 679–690.

Majzlan J., Łazić B., Armbruster T., Johnson M.B., White M.A., Fisher R.A., Plášil J., Loun J., Škoda R., Novák M., 2012: Crystal structure, thermodynamic properties, and paragenesis of bukovskýite, $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 107, 133–148.

Majzlan J., Amoako F.Y., Kindlova H., Drahota P., 2015a: Thermodynamic properties of zykaite, a ferric sulfoarsenate. *Applied Geochemistry*, 61, 294–301.

Majzlan J., Zittlau A.H., Grevel K.D., Schliesser J., Woodfield F., Dachs E., Števkó M., Chovan M., Plášil J., Sejkora J., Milovska S., 2015b: Thermodynamic properties and phase equilibria of the secondary copper minerals libethenite, olivenite, pseudomalachite, kröhnkite, cyanochroite, and devilline. *The Canadian Mineralogist*, 53, 937–960.

Mikulski S.Z., 2005: Geological, mineralogical and geochemical characteristics of the Radzimowice Au-As-Cu deposit from the Kaczawa Mts. (Western Sudetes, Poland) – an example of the transition of porphyry and epithermal style. *Mineralium Deposita*, 39, 904–920.

Mikulski S.Z., Muszyński A., 2012: Petzite (Ag_3AuTe_2) – a new telluride mineral from the Radzimowice deposit (Sudetes, SW Poland). *Mineralogia – Special Papers*, 39, 103–104.

Mikulski S.Z., Speczik S., 2016: The auriferous ore mineralization and its zonal distribution around the Variscan Kłodzko-Złoty Stok granitoid pluton in the Sudetes (SW Poland) – an overview. *Geological Quarterly*, 60, 650–674.

Mochnacka K., Oberc-Dziedzic T., Mayer W., Pieczka A., 2012: Ore mineralisation in the Miedzianka area (Karkonosze-Izera Massif, the Sudetes, Poland): New information. *Mineralogia*, 43 (3–4), 155–178.

Mochnacka K., Oberc-Dziedzic T., Mayer W., Pieczka A., 2015: Ore mineralization related to

geological evolution of the Karkonosze-Izera Massif (the Sudetes, Poland) – Towards a model. *Ore Geology Reviews*, 64, 215–238.

Muszer A., 2011: Gold at Złoty Stok – history, exploitation, characteristic and perspectives. *Gold in Poland, Archivum Mineralogiae Monograph*, 2, 45 – 61.

Nejbert K., Siuda R., Borzęcki R., Matyszczyk W., 2013: Mineralogy of antimony ores mined at Dębowa in the Bardzkie Mts (Sudetes), SW Poland. *Mineralogia Special Papers*, 41, 68.

Parafiniuk J., 2003: Secondary bismuth and tellurium minerals from Rędziny (SW Poland). *Mineralogia Polonica*, 34 (2), 3–14.

Pieczka A., Gołębiowska B., Franus W., 1998: Yukonite, a rare Ca-Fe arsenate, from Rędziny (Sudetes, Poland). *European Journal of Mineralogy*, 10, 1367–1370.

Pieczka A., Pieczonka J., Piestrzyński A., 1988: Minerals of the weathering zone of Miedzianka polymetallic deposit, Rudawy Janowickie (Lower Silesia, Poland). *Mineralogia Polonica*, 19 (1), 75–91.

Pollard A.M., Thomas R.G. Williams P.A., 1992: The stabilities of antlerite and $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: their formation and relationship to other copper(II) sulphate minerals. *Mineralogical Magazine*, 56, 359–365.

Siuda R., 2012a: Paragenezy hipergeniczne złoża Radzimowice (Góry Kaczawskie). *Przegląd Geologiczny*, 60, 442–449.

Siuda R., 2012b: Minerale srebra z kopalni Friederike Juliane w Ciechanowicach (Sudety). *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 448, 315–324.

Siuda R., Domańska-Siuda J., Borzęcki R., 2016: Saléeite, $\text{Mg}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2$, from the Wojcieszycze uranium deposit (Lower Silesia, Poland). *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 86, 211–218.

Siuda R., Gołębiowska B., 2011: Nowe dane o minerałach wietrzeniowych złoża Miedzianka-Ciechanowice w Rudawach Janowickich (Dolny Śląsk, Polska). *Przegląd Geologiczny*, 59, 226–234.

Siuda R., Kruszewski Ł. 2006: New data on bayldonite, cornwallite, olivenite and philpsburgite from Miedzianka (Rudawy Janowickie Mts., Sudetes, Poland); *Mineralogia Polonica Special Papers*, 28, 202–204.

Tumiati S., Godard G., Masciocchi N., Martin S., Monticelli D., 2008: Environmental factors controlling the precipitation of Cu-bearing hydrotalcite-like compounds from mine waters. The case of the “Eve verda” spring (Aosta Valley, Italy). *European Journal of Mineralogy*, 20, 73–94.

Ziegler S., Dolch K., Geiger K., Krause S., Asskamp M., Eusterhues K., Kriews M., Wilhelm-Dick D., Goettlicher J., Majzlan J., Gescher J., 2013: Oxygen-dependent niche formation of a pyrite-dependent acidophilic consortium built by archaea and bacteria. *The International Society for Microbial Ecology Journal*, 7, 1725–1737.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

5.1. Interdyscyplinarne badania mineralogiczno-archeologiczne

a) Surowce krzemionkowe Polski

Od wielu już lat w ramach współpracy z archeologami z różnych ośrodków krajowych (dr Dagmara Werra, dr Iwona Sobkowicz-Tabaka – Instytut Archeologii i Etnologii PAN) i zagranicznych (dr Richard Hughes, USA - Geochemical Research Laboratory, Portola Valley, California, USA) prowadzę badania różnego typu krzemieni, wykorzystywanych w pradziejach. Badania te koncentrują się na analizie zawartości wybranych pierwiastków w krzemieniach. Na tej podstawie możliwa jest identyfikacja źródeł pochodzenia surowca, z którego zostały wykonane zabytki krzemienne, co ma pierwszorzędne znaczenie przy odtwarzaniu powiązań handlowych i migracji grup ludności pradziejowej. Badaniom materii krzemionkowej towarzyszą również badania składu chemicznego wybranych minerałów akcesorycznych (głównie z grupy apatytu) obecnych w krzemieniach. Wyniki badań naszego zespołu zostały zaprezentowane na konferencjach międzynarodowych i krajowych w postaci posterów i odczytów (zał. 4, poz. II.D.19, zał. 4, poz. II.K.1, 2, 3, 5) oraz zostały opublikowane w szeregu artykułów naukowych i abstraktów konferencyjnych (zał. 4, poz. II.D.4, 5, 6).

Równocześnie z badaniami mineralogicznymi, biorę udział w badaniach substancji organicznej obecnej w różnych odmianach krzemieni. Wykazały one silne zróżnicowanie biomarkerów występujących w krzemieniach (w oparciu o te różnice można określić proveniencję materiału krzemionkowego). Badania z zakresu geochemii organicznej, w połączeniu z badaniami palinologicznymi wykazały, iż materia organiczna zawarta w analizowanych skałach krzemionkowych ulegała przekształceniom zarówno w procesach diagenetycznych, jak i pod wpływem późniejszych procesów wietrzeniowych. Wyniki zostały opublikowane w postaci artykułów naukowych (zał. 4, poz. II.D.7, 8) i abstraktów konferencyjnych (zał. 4, poz. II.D.21, 22, 23, 27, 29), oraz były prezentowane na konferencjach naukowych (zał. 4, poz. II.I.1, poz. III.B.4, 6). Prowadzone prace realizowane były w ramach grantu NCN pt. „Zróżnicowanie górnourajskich krzemieni „czekoladowych” ze środkowej Polski z punktu widzenia możliwości identyfikacji w badaniach archeologicznych” (projekt nr UMO-2011/03/N/HS3/03973), w którym byłem wykonawcą.

b) Badania petroarcheologiczne

Oprócz badań krzemieni zajmowałem się również opracowaniem zabytków kamiennych wykonanych z innych, niż krzemionkowe, typów skał. Zabytki te należały do różnych przedziałów czasowych (od późnej epoki brązu po wczesne średniowiecze). Uzyskane wyniki wskazują, że do

głównych surowców używanych do produkcji narzędzi należały magmowe skały plutoniczne, gnejsy oraz tzw. piaskowiec jotnicki. Przeprowadzone przeze mnie badania potwierdziły wyraźną preferencję surowcową społeczności pradziejowych. Była ona związana przede wszystkim z wykorzystaniem skał o doskonałych własnościach mechanicznych. Jedynie w przypadku neolitycznej osady ze Wzgórza Zawichojskiego (Sandomierz) stwierdzono nietypowo duży udział miękkich skał osadowych (np. mułowców). Jest to najprawdopodobniej związane z nieużytkową funkcją badanych zabytków (głównie obiektów siekierkopodobnych) wykonanych z tych skał, co powoduje, iż badany zespół kamiennych artefaktów jest jednym z najciekawszych w neolicie Polski. Wyniki opracowań petrograficznych zostały opublikowane w postaci rozdziałów w kilku monograficznych opracowaniach stanowisk archeologicznych (zał. 4, poz. II.D.16, 17, 18). Brałem również udział w badaniach unikatowych narzędzi wykonanych z obsydianu (wraz z zespołem naukowców kierowanym przez dr G. Osipowicza z Instytutu Archeologii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu), a pochodzących z mezolitycznego stanowiska k. Golubia-Dobrzynia (zał. 4, poz. II.D.1).

c) Badania ceramiki kultury Wari (Peru)

W 2015 brałem udział w pracach geologicznych realizowanych w ramach projektu finansowanego przez NCN pt. „Tradycje technologiczne i stylistyczne a organizacja produkcji w Imperium Wari” (projekt nr 2014/14/M/HS3/00865). Badania te skupiły się m. in. na próbowaniu złóż surowców ceramicznych, użytkowanych przez ludność kultury Wari w rejonie stanowiska archeologicznego El Castillo de Huarmey (Peru) oraz na petrograficznej analizie różnych typów ceramiki wytwarzanej przez tę kulturę. Na podstawie analiz petrograficznych oraz badań składu chemicznego minerałów, stanowiących detrytyczne składniki obecne w ceramice, możliwe było wydzielenie kilku grup naczyń. Udało się wykazać, że część z nich pochodzi niewątpliwie z innych regionów niż okolice El Castillo de Huarmey. Wskazuje to na istnienie dalekosiężnej wymiany na obszarze środkowego Peru, w okresie od 500 do 1000 n.e. Wszystkie prace dotyczące tej problematyki prowadzę w kooperacji z członkami szerokiego zespołu międzynarodowego złożonego z naukowców z Instytutu Archeologii UW (dr Miłosz Giersz), Pontifical Catholic University of Peru (Roberto Pimentel Nita), University of Wisconsin-Madison (dr Isabelle Druc), oraz Wydziału Geologii UW. Wyniki zostały przedstawione na międzynarodowej konferencji naukowej (zał. 4, poz. III.B.3). W przygotowaniu jest również seria artykułów naukowych poświęconych temu zagadnieniu.

d) Badania żużli pohanicznych

Równoległe z analizami petrograficznymi surowców skalnych oraz materiałów ceramicznych zajmowałem się badaniami średniowiecznych i renesansowych żużli hutniczych,

pochodzących z różnych ośrodków hutniczych Dolnego Śląska. Na podstawie analiz składu chemicznego faz występujących w żuźlach udało mi się, wraz z P. Sierpień z Instytutu Nauk Geologicznych PAN, wyznaczyć sekwencję krystalizacji faz obecnych w żuźlach (od oliwinów pierwszej generacji po pirokseny II generacji i oliwiny II generacji) oraz odtworzyć warunki temperaturowe panujące podczas wytopu rud miedzi (temperatury w przedziale od ~ 1420 do 1250 °C) (zał. 4, poz. II.D.19).

5.2. Badania mineralizacji hydrotermalnej

Pierwsze moje samodzielne prace naukowe, które prowadziłem już podczas studiów magisterskich, związane były z badaniami inkluzji mineralnych zawartych w kwarcu i węglanach pochodzących z żył hydrotermalnych z okolic Radzimowic i Lipy (Góry Kaczawskie). Ich efektem było określenie warunków krystalizacji niektórych paragenez minerałów kruszcowych występujących na tym obszarze. Szczególną uwagę zwróciłem na, nieopisywaną wcześniej, mineralizację tytanową, złożoną z brookitu, anatazu i rutylu. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazałem, że powstanie mineralizacji tytanowej zachodziło w temperaturach 290-320 °C. Uzyskane wyniki były prezentowane na konferencji naukowej oraz opublikowane w postaci abstraktu konferencyjnego (zał. 4, poz. II.D.44).

W późniejszym okresie zainteresowałem się zespołem minerałów hydrotermalnych, obecnych w wulkanitach rejonu Lonavala (Indie). Opisałem różnorodny zespół mineralny zdominowany przez zeolity, w skład którego wchodzi również, rzadko spotykane, cavansyt i pentagonit. Na podstawie wzajemnych relacji pomiędzy poszczególnymi minerałami opracowałem kolejność ich krystalizacji. Wyniki badań zostały opublikowane w w postaci artykułu naukowego (zał. 4, poz. II.D.15).

Badania paragenez hydrotermalnych kontynuowałem w późniejszym okresie, zajmując się bogatym zespołem minerałów kruszcowych, zawierających m. in. srebro rodzime, amalgamaty i siarkosole srebra, a pochodzącym z kopalni „Friederike Juliane” w Ciechanowicach. Opracowałem kolejność krystalizacji kruszców wchodzących w skład tej mineralizacji, wydzielając dwa, rozdzielone kataklazą, etapy tworzenia się minerałów oraz określając skład chemiczny wybranych minerałów Ag. Ponadto wyznaczyłem temperatury powstawania minerałów srebra (320 – 200 °C). Wyniki badań zostały opublikowane w postaci artykułu naukowego (zał. 4, poz. II.D.11).

Brałem również udział w opracowywaniu obszernego zbioru danych dotyczących składu izotopowego siarki siarczków i siarczanów z kopalni „Lubin” (zał. 4, poz. II.D.2). Na podstawie wykonanych analiz, wraz ze współpracownikami, stwierdziłem, że najlżejsze izotopowo są proste siarczki miedzi, zaś najcięższe są siarkosole szeregu tetraedryt-tennantyt. Zauważono również zmianę stosunków izotopowych siarki w różnych częściach złoża. Zmienność ta dotyczy także

hydrotermalnych siarczanów, z których najlżejszy izotopowo jest anhydryt stowarzyszony z kruszcami.

Wraz z innymi badaczami uczestniczyłem również w rekonesansowych pracach mających na celu opisanie polimetalicznej mineralizacji kruszczowej występującej w rejonie Dębowiny (Góry Bardzkie). Na podstawie tych badań zidentyfikowano bogaty zespół siarczków i antymonowych siarkosoli ołowiu, krystalizujących z niskotemperaturowych roztworów hydrotermalnych (zał. 2, poz. II.D.25).

5.3. Strefy wietrzenia złóż kruszców

Badania stref hipergenicznych należą do moich głównych zainteresowań naukowych. Oprócz przedstawionych wyżej badań, wskazanych jako główne osiągnięcie naukowe, prowadziłem również dodatkowe prace dotyczące innych zagadnień związanych z procesami wietrzeniowymi. Ich wyniki zostały zaprezentowane w szeregu recenzowanych artykułów naukowych oraz abstraktów konferencyjnych.

W latach 2002-2004 prowadziłem badania nad składem mineralnym i geochemiczną charakterystyką tworzących się współcześnie utworów ochrowych, występujących w strefach wietrzenia. Prace te były związane z realizacją grantu KBN pt. „Skład fazowy oraz geochemiczna rola ochr i słabokrystalicznych minerałów żelaza ze stref utleniania wybranych złóż kruszców w Sudetach”, którego byłem kierownikiem i jedynym wykonawcą. Udokumentowałem obecność skrytokrystalicznych minerałów żelaza (np. ferrihydrytu i schwertmannitu), dla których wykonałem szczegółowe badania mineralogiczne obejmujące m.in. określenie składu chemicznego minerałów, badania termiczne i spektroskopowe oraz badania własności sorpcyjnych. Przeprowadzone analizy wykazały znaczącą rolę skrytokrystalicznych tlenowodorotlenków żelaza w procesach retencjonowania arsenu oraz metali ciężkich. Wyniki zostały opublikowane w postaci artykułu naukowego (we współautorstwie z J. Parafiniukiem z Wydziału Geologii UW; zał. 4, poz. II.A.3) oraz dwóch abstraktów konferencyjnych (zał. 4, poz. II.D.39, 40). Badania własności sorpcyjnych minerałów hipergenicznych kontynuowałem również w późniejszym okresie. Ich wyniki zostały przedstawione w postaci abstraktu konferencyjnego (wraz z zespołem współpracowników z Wydziału Geologii UW oraz dr M. Szalą z Wojskowej Akademii Technicznej ; zał. 4, poz II.D.24).

Podczas moich badań minerałów hipergenicznych z dolnośląskich stref wietrzenia opisałem ponad czterdzieści różnych minerałów wtórnych, należących niekiedy do faz bardzo rzadko spotykanych (prace te prowadziłem samodzielnie lub też we współpracy z naukowcami z Instytutu Nauk Geologicznych PAN (dr Łukasz Kruszewski), Akademii Górniczo-Hutniczej (dr hab. Bożena Gołębiowska) oraz Uniwersytetu Śląskiego (dr Eligiusz Szełęg). Wiele z tych minerałów (ponad dwadzieścia) nie było wcześniej znanych z terenu Polski. Część badań była prowadzona w ramach

grantu KBN „Warunki powstania i ewolucja składu mineralnego polimetalicznego złoża Miedzianka-Ciechanowice (Rudawy Janowickie, Polska)”, którego byłem kierownikiem i wykonawcą.

Rezultaty moich prac zostały opublikowane w artykułach naukowych syntetycznie przedstawiających skład mineralny i asocjacje minerałów wtórnych obecnych w różnych strefach wietrzenia Dolnego Śląska (zał. 4. poz. II.D. 12, 13). Wyniki badań poszczególnych grup minerałów zostały przedstawione w formie artykułów naukowych oraz abstraktów dotyczących:

- pierwszego w Polsce wystąpienia botallackitu (zbadanie składu chemicznego tego minerału, jego widma Ramana, określenie warunków jego krystalizacji - zał. 4, poz. II.D.3);
- wanadanów (wykazanie występowania w Radzimowicach bogatego w arsen mottramitu należącego do szeregu kryształów mieszanych mottramit-dufyt, zał. 4, poz. II.D.38; opis zróżnicowanych chemicznie mottramitów z różnych części złoża Miedzianka-Ciechanowice oraz strefy wietrzenia złoża w Kletnie, zał. 4, poz. II.D.33, 34);
- arsenianów miedzi, ołowiu, wapnia, cynku, magnezu i kobaltu oraz minerałów z grupy mixytu (zał. 4, poz. II.D.26, 36, 37);
- wtórnych minerałów uranu (opis pierwszego w Polsce wystąpienia krystalizującego współcześnie uranospinitu wraz z podaniem informacji o chemizmie tego minerału (zał. 4, poz. II.D.35), charakterystyka szeregu fosforanów i arsenianów uranylu z hałd kopalni „Miedzianka”, (zał. 4, poz. II.D.30), opis mineralogiczny saleńtu z Wojcieszyc, obejmujący badania rentgenowskie, spektroskopowe oraz składu chemicznego w mikroobszarze wraz z opisem warunków krystalizacji tego minerału (zał. 4, poz. II.A.2).

Równolegle z badaniami mineralogicznymi prowadziłem prace związane z analizami hydrogeochemicznymi wód podziemnych i roztworów porowych obecnych w strefach wietrzenia. Wykazały one ograniczony wpływ procesów wietrzeniowych na głębiej krążące wody podziemne rejonu Miedzianki-Ciechanowic i duży wpływ tych procesów na roztwory wodne występujące w inicjalnych glebach rozwijających się na hałdach pogórnicych (zał. 4., poz. II.D.10, 32).

Nawiązałem również współpracę z mikrobiologami (dr Tomasz Szala wraz zespołem z Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu), z którymi zająłem się badaniami faz wtórnych, będących produktem życiowej działalności mikroorganizmów rozkładających minerały siarczkowe. Przeprowadzone analizy wykazały kluczową rolę ekstremofilnych szczepów bakterii w tworzeniu się szeregu wtórnych siarczanów i arsenianów żelaza. Wyniki tych badań zostały opublikowane w postaci artykułu naukowego w Polish Journal of Environmental Studies (zał. 4, poz. II.A.1).

5.4. Historia górnictwa

Badania stref wietrzenia złóż eksploatowanych w przeszłości w Sudetach spowodowały, że zainteresowałem się również historią tutejszego górnictwa. Prowadzone przeze mnie prace inwentaryzacyjne, mające na celu identyfikację hałd związanych z dawnymi kopalniami działającymi w rejonie Miedzianki-Ciechanowic, zaowocowały opublikowaniem artykułu naukowego, w którym opisuję przeszłość górnictwa na tym obszarze oraz prezentuję opisy najważniejszych reliktyw związanych z wielowiekową eksploatacją tutejszych złóż (zał. 4., poz. II.D.9). Starym hałdom poświęciłem jeszcze jeden artykuł naukowy (zał. 4, poz. II.D.14). Postuluję w nim objęcie ochroną prawną hałd pogórnicznych położonych w okolicach Miedzianki i Ciechanowic, jako stanowisk dokumentacyjnych unikatowej w Polsce mineralizacji pierwotnej i wtórnej.

W ostatnim czasie rozpocząłem również pionierskie badania geochemiczne na terenach dawnych ośrodków hutnictwa rud arsenu. Wykonywane prace polegają na sporządzeniu bardzo szczegółowych map geochemicznych, na podstawie których możliwa jest identyfikacja położenia dawnych pieców do produkcji arsenu oraz średniowiecznych zakładów przerobczych. Częstkowe wyniki tych badań zostały zaprezentowane na międzynarodowej konferencji naukowej (zał. 4., poz. II.D.20) oraz będą opublikowane w czasopiśmie *Geoheritage* - punktacja MNiSW = 25 (artykuł pt: „The application of geochemical surveying in determining the position of former mining and metallurgical objects - an example from Radzimowice area (Lower Silesia, SW Poland)” przeszedł pozytywnie procedurę recenzyjną oraz ma się okazać drukiem w pierwszej połowie 2019 roku).

Rafał Sini