

Autoreferat i podsumowanie profesjonalnych osiągnięć

1. Imię i nazwisko: **Ádám Nádudvari**

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

Stopień doktora geologii: 2012-2016 Uniwersytet Śląski, Sosnowiec, Polska

- Organic petrography and geochemistry, biomarkers

Rozprawa doktorska: Geochemical transformations of coal wastes related to their erosion from the coal waste dump, riverine transportation and re-deposition (case study: the Bierawka River).

Promotor: Prof. dr hab. Monika Fabiańska

Stopień magistra geografii: 2010-2012 Uniwersytet w Szeged, Węgry

- Fluviology, hydrology and GIS

Praca dyplomowa: The development and fluvial forms of the Tisza River channel between Vezenseny and Martfű (Hungary) from 1873-2010 (in English).
[tłum. „Rozwój i formy rzeczne koryta Cisy między Vezenseny i Martfű (Węgry) w latach 1873-2010”].

Promotor: Dr. Timea Kiss

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

2015-2016: PricewaterhouseCoopers. Process specialist (z językiem węgierskim). (3.5 miesiąca), (Katowice, Poland)

2016-2020: Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych (IETU) w Katowicach, stanowisko naukowe: adiunkt.

2019 – (obecnie): Uniwersytet Śląski w Katowicach, Wydział Nauk Przyrodniczych, stanowisko naukowe: adiunkt.

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.).

a). tytuł osiągnięcia naukowego (cykl powiązanych tematycznie artykułów naukowych)

Spontaniczne zagrzewanie składowisk odpadów górnictwa węgla kamiennego - zdalny monitoring i skutki środowiskowe procesu

b). lista artykułów prezentujących osiągnięcie naukowe:

Nádudvari, Á., Cabała, J., Marynowski, L., Jabłońska, M., Dziurawicz, M., Malczewski, D., Kozielska, B., Siupka, P., Piotrowska-Seget, Z., Simoneit, B.R.T., Szczyrba, M., 2022. High concentrations of HgS, MeHg and toxic gas emissions in thermally affected waste dumps from hard coal mining in Poland. *Journal of Hazardous Materials* 431, 128542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128542>. **IF: 14.224, punktacja MNiSW: 200**

Mój udział obejmował: ideę badań, przygotowanie manuskryptu, przygotowanie rycin 1, 2, 7, 8 oraz tabel S1, S2, i 3, organizację poboru próbek, zdobycie wsparcia finansowego, techniczne przygotowanie próbek, przeprowadzenie analiz GC-MS (Chromatografia Gazowa sprzężona ze Spektrometrią Mas), teledetekcję samozagrzewania składowisk odpadów węglowych, konceptualizację badań.

Nádudvari, Á., Ciesielczuk, J., Cabała, J., Abramowicz, A., Fabiańska, M.J., Kozielska, B., 2021a. Heavy metal and organic matter pollution related to self-heating coal waste dumps from Upper Silesia (Poland). *Journal of Hazardous Materials* 412, 125244. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125244>. **IF: 14.224, punktacja MNiSW: 200**

Mój udział obejmował: ideę badań, przygotowanie manuskryptu oraz rycin i tabel, pobór próbek, zarządzanie zadaniami, które wystąpiły podczas prowadzenia badań, przeprowadzenie analizy GC-MS, teledetekcję samozagrzewania składowisk odpadów węglowych, konceptualizacja badań.

Nádudvari, Á., Abramowicz, A., Fabiańska, M., Misz-Kennan, M., Ciesielczuk, J., 2021b. Classification of fires in coal waste dumps based on Landsat, Aster thermal bands and thermal camera in Polish and Ukrainian mining regions. *International Journal of Coal Science and Technology* 8, 441–456. <https://doi.org/10.1007/s40789-020-00375-4>. **IF: 3.823, punktacja MNiSW: 100**

Mój udział obejmował: ideę badań, przygotowanie manuskryptu, rycin oraz tabel, konceptualizację badań i teledetekcję samozagrzewających się składowisk odpadów węglowych.

Nádudvari, Á., Fabiańska, M.J., Misz-Kennan, M., Ciesielczuk, J., Kowalski, A., 2020a. Investigation of organic material self-heating in oxygen-depleted condition within a coal-waste dump in Upper Silesia Coal Basin, Poland. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 8285-8307. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07336-8>. **IF: 4.223, punktacja MNiSW: 100**

Mój udział obejmował: ideę badań, pobieranie próbek gazów, przygotowanie manuskryptu oraz rycin i tabel, pobieranie próbek odpadów, przeprowadzenie analizy GC-MS, teledetekcję samozagrzewających się składowisk odpadów węglowych oraz konceptualizację badań.

Nádudvari, Á., Fabiańska, M.J., Marynowski, L., Kozielska, B., Koniecznyński, J., Smółka-Danielowska, D., Ćmiel, S., 2018. Distribution of coal and coal combustion related organic pollutants in the environment of the Upper Silesian industrial region. *Science of the Total Environment* 628–629, 1462–1488. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.092>. **IF: 10.753, punktacja MNiSW: 200**

Mój udział obejmował: ideę badań, przygotowanie manuskryptu oraz rycin i tabel, przeprowadzenie analiz GC-MS oraz konceptualizację badań.

c. Omówienie wyżej wymienionych prac naukowych i osiągniętych wyników:

Podczas moich studiów doktoranckich opisałem podstawowy skład geochemiczny i petrograficzny wraz ze zmianami wywołanymi procesami wtórnymi na składowiskach, takimi jak samozagrzewanie, wymywanie (ługowanie) i biodegradacja materii organicznej (OM) oraz dokonałem identyfikacji pyłu węglowego w osadach rzecznych i w zanieczyszczeniach wód

rzecznych w Rybnickim Okręgu Przemysłowym w zachodniej części GZW (Górnośląskie Zagłębie Węglowe). Jako materiał odniesienia wykorzystałem świeże odpady górnictwa węgla kamiennego (zdeponowane na kilka tygodni przed pobraniem próbek), przemyte wodą próbki odpadów z wąwozów powstałych na stokach składowisk odpadów węglowych, materiał samozagrzewający się na składowiskach oraz osady rzeczne z rzek Bierawka i Ruda. Ponadto po raz pierwszy zastosowałem teledetekcję (mapowanie termiczne i analiza pokrywy śnieżnej za pomocą obrazów Landsat TM, ETM+) w celu uzyskania dynamiki samozagrzewania odpadów węglowych oraz zlokalizowanych punktów samozagrzewania.

Po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałem moje zainteresowania naukowe związane z samozagrzewającymi się składowiskami odpadów węglowych we współpracy z prof. dr hab. Moniką Fabiańską, prof. dr hab. Leszkiem Marynowskim, dr hab. Justyną Ciesielczuk, dr hab. Magdaleną Misz-Kennan, dr hab. Jerzym Cabałą, dr hab. Mariolą Jabłońską, dr hab. Barbarą Kozielską, dr hab. Dariuszem Malczewskim, dr Marią Dziurowicz oraz dr Anną Abramowicz. Wspólnie dokonaliśmy analizy emisji gazów, opisu szczegółowych procesów chemicznych wewnątrz składowisk, wzbogacania metali ciężkich, zmian składu mineralogicznego i petrograficznego, oceny ryzyka zdrowotnego oraz zastosowaliśmy metody teledetekcyjne w celu możliwości ich wykorzystania do uzyskania szczegółowego opisu składowisk samozagrzewających się. Te zainteresowania znalazły swoje odzwierciedlenie w artykułach opublikowanych podczas pracy naukowej w okresie po uzyskaniu stopnia doktora.

1. Wprowadzenie do problemów środowiskowych samozagrzewających się składowisk odpadów górnictwa węgla kamiennego

Odpady górnictwa węgla kamiennego powstają podczas wydobycia i przeróbki węgla. Zazwyczaj odpady takie zawierają 5–30% materii organicznej i ok. 70–95% minerałów, głównie siarczków (piryt lub sfaleryt), glinokrzemianów, węglanów i innych minerałów bogatych w metale ciężkie (Skarżyńska, 1995; Finkelman, 2004). W odpadach węglowych pierwiastki śladowe są związane z krzemianami (zwłaszcza glinokrzemianami), węglanami, siarczkami, tlenkami i fosforanami (Swaine, 1994). Niektóre pierwiastki chalkofilowe, np. As, Se, Cd, Cu, Pb, Zn i Hg, są związane z minerałami siarczkowymi występującymi w złożach węgla (Raask, 1985; Monterroso i Macias, 1998). Podczas spalania As, Hg, Se, Pb, Zn i Cd mogą być emitowane z minerałów siarczkowych, ponieważ pierwiastki te są bardzo lotne w podwyższonych temperaturach (Zhou i Ren, 1992; Querol i in., 1995; Luo i in., 2002; Pirrone i in., 2010; Langner i in., 2013).

Po zdeponowaniu dużych ilości tego typu odpadów w bliskim sąsiedztwie kopalń i na terenach zurbanizowanych, zaczynają one wietrzeć, co może prowadzić do egzotermicznego utleniania materii organicznej znanego jako samozagrzewanie, a w konsekwencji do samozapłonu (Zhang i Kuenzer, 2007; Carras i in., 2009; Misz-Kennan i Fabiańska, 2011). Podatność na samozagrzewanie zależy od szeregu czynników takich jak temperatura powietrza, dominujące kierunki wiatru, stopień uwęglenia materii organicznej, zawartość popiołu, powierzchnia wystawiona na działanie powietrza, rozmiar cząstek odpadów węglowych, zawartość wilgoci i tlenu, kształt, uwarstwienie i zagęszczenie składowiska (Skarżyńska, 1995; Lohrer i in., 2005; Pone i in., 2007). Samozagrzewaniu sprzyja obecność siarczków żelaza, które są łatwo utleniane przez bakterie siarczkowe co jest reakcją intensywną i silnie egzotermiczną. Ponieważ zwiększa to szybkość utleniania w niskich temperaturach, obecność pirytu i syderytu w odpadach przyspiesza samozagrzewanie (Kaymakçı i Didari, 2002; Pone i in., 2007; Liang i in., 2016; Onifade i Genc, 2018).

Pierwiastki toksyczne w odpadach węglowych są związane z materią organiczną i nieorganicznymi minerałami, takimi jak glin i siarczki (Vassilev i in., 2001; Ciesielczuk i in.,

2014). Podczas spalania materii organicznej frakcja mineralna ulega złożonym przemianom fizykochemicznym, tj. ulatnianiu, karbonizacji, rozkładowi, utlenianiu, redukcji, dehydratacji – hydratacji i dehydroksylacji, czyli krystalizacji (Vassilev i in., 1999; Ribeiro i in., 2010; Ciesielczuk i in., 2014). Składowiska emitują ogromne ilości gazów cieplarnianych: CO₂, CH₄ oraz takie szkodliwe związki jak: NO_x, NH₃, SO_x, H₂S, HCl, benzen i jego pochodne, fenole i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Podczas samozagrzewania powstają nawet chlorowcowane związki organiczne, takie jak chlorobenzeny, chlorofenole, CH₂Cl₂, C₂H₄Cl₂ i związki heterocykliczne (NSO), takie jak pochodne furanu, tiofenu i pirydyny (Davidi i in., 1995; Stracher i Taylor, 2004; Pone i in., 2007; O'Keefe i in., 2010; Ribeiro i in., 2010; Querol i in., 2011; Fabiańska i in., 2019; Kruszewski i in., 2018; Nádudvari i in., 2018). Takie składowiska stanowią zagrożenie środowiskowe (Liang i in., 2016; Nádudvari i in., 2021a; 2022). WWA powstają podczas procesów niepełnego spalania, a wiele z nich ma właściwości rakotwórcze i mutagenne. Te związki są zasadniczo stabilne i zazwyczaj akumulują się w środowisku (Grimmer i in., 1983; Marynowski i in., 2004; Achten and Hofmann, 2009; Rodgman and Perfetti, 2009; Prus i in., 2015).

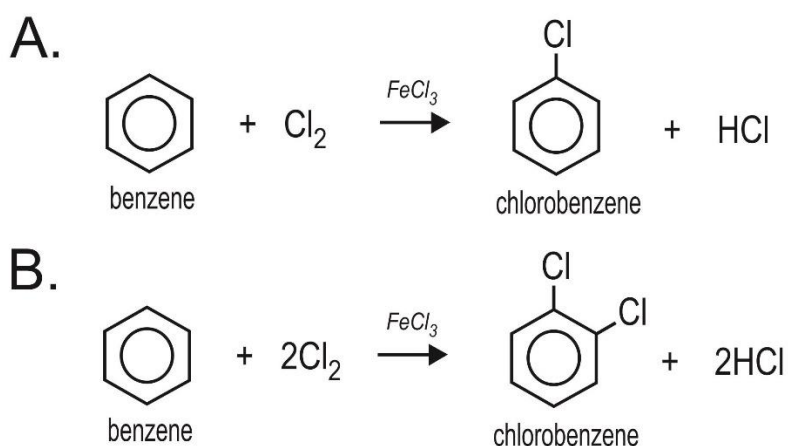
2. Geochemia organiczna zagrzewających się odpadów węglowych

Pierwsza praca wyszczególniona w rozprawie habilitacyjnej autorstwa Nádudvari i in. (2018) była kontynuacją i podsumowaniem mojej pracy doktorskiej. Skupiłem się w niej na szczegółowych badaniach zanieczyszczeń środowiska związanych z węglem w dużym zestawie próbek (276) analizowanych metodą GC-MS. Podczas badania stworzyłem 15 grup próbek. Głównymi grupami były: pył węglowy/popiół z palenisk domowych występujący w osadach rzecznych, pyły atmosferyczne, gleby z okolic koksowni, odpady węglowe z wąwozów erozyjnych oraz próbki odpadów powęglowych z zagrzewających się składowisk po eksploatacji węgla. Takie pogrupowanie pomogło zidentyfikować typowe cechy chemiczne odpowiadające procesom spalania, zagrzewania lub wymywania wodą. Szczegółowa analiza tego dużego zestawu próbek ujawniła szeroki zakres zanieczyszczeń organicznych, w tym węglowodory aromatyczne i WWA, heterocykliczne związki azotu, siarki oraz aromatyczne związki tlenu (Nádudvari i in., 2018). Na dystrybucję poszczególnych grup związków istotny wpływ miało wymywanie wodą, wietrzenie lub samozagrzewanie/spalanie. Intensywne utlenianie materii organicznej i związków związanych z procesem spalania wykryto w samozagrzewających się odpadach powęglowych i osadach rzecznych. Zidentyfikowano takie związki jak benzo[c]fenantren, benzo[ghi]fluoranten, cyklopenta[cd]piren, benzofuran, ftalimid – bezwodnik ftalowy, aromatyczne ketony i inne aromatyczne związki tlenu, takie jak cyklopenta[def]fenantrenon, ksanton, benzofenon, benzofluorenon czy benzantrony. Ksanton lub ftalimid i bezwodnik ftalowy nie zostały zidentyfikowane w świeżych odpadach węglowych, wąwozach erozyjnych lub próbkach węgla; jednak obecny był fluorenon, antron lub antracen, co może odzwierciedlać paleopożary w środowisku depozycji (Wilkes i in., 1998; Marynowski i in., 2014; Fabiańska i Kurkiewicz, 2013).

Ksanton został wcześniej zidentyfikowany na samozagrzewających się składowiskach odpadów węglowych (Misz-Kennan i Fabiańska, 2011) i w triasowych węglach drzewnych jako produkt niepełnego spalania drewna (Marynowski i in., 2014), a nawet w ropie naftowej (Oldenburg i in., 2002). Jego obecność wskazuje na pirolityczne pochodzenie materii organicznej (Onwudili i Williams, 2006; De Coster i in., 2007). Ftalimid (znany jako minerał kladnoit) zawierający azot jako grupę NH wykryto wcześniej na samozagrzewanych składowiskach odpadów węglowych (Rost, 1942; Jehlička i in., 2007; Fabiańska i in., 2015).

Nádudvari i in. (2018) wykazali, że wtórne, tj. chlorowane związki aromatyczne (chlorobenzen, chloroantracen itp.) czy związki siarki (benzenotiol i benzo[b]tiofen) powstają podczas samozagrzewania. W innych grupach próbek, które nie były poddane

samozagrzewaniu, takich związków nie wykryto. Stąd wnioskowano, że zostały zsyntetyzowane podczas samozagrzewania i są związane z efektem wysokiej temperatury podczas pożarów na składowiskach. Chlorowane związki aromatyczne należy uznać za trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO) w środowisku, a powstawanie tych związków powinno być w przyszłości traktowane z większą uwagą jako jeden z problemów środowiskowych samozagrzewających się odpadów węglowych (Cabral i in., 1996; WHO, 1997; Gustafson i in., 2000; Nádudvari i in., 2018). Według Nádudvari i in. (2018), związki te najprawdopodobniej powstały w wyniku reakcji chlorowania zachodzącej w podwyższonych temperaturach w wyniku samozagrzewania. Oprócz ciepła potrzebny jest chlor lub chlorowódor, a związki żelaza działają jako katalizatory reakcji chlorowania. Najbardziej prawdopodobnym źródłem chloru w odpadach węglowych są solanki kopalniane, które powszechnie towarzyszą złożom węgla w Polsce. Ponadto dotychczasowe badania wykazały, że chloroform lub dichlorometan, chloroeten, trichloroetan, dichloropropan i chlorobenzen są standardowymi składnikami gazów emitowanych z samozagrzewających się odpadów węglowych, powstających prawdopodobnie w wyniku chlorowania metanu (Fabińska i in., 2013; Kruszewski i in., 2018, 2020). Na przykład, chlorowanie benzenu zachodzi nawet w temperaturze pokojowej, a katalizatorem może być chlorek glinu lub związki żelaza, które reagują z chlorem, w wyniku którego tworzy się chlorek żelaza. Takie minerały żelaza jak getyt czy piryt są powszechnie obecne w środowisku, w którym występują składowiska odpadów węglowych (Nádudvari i in., 2020a; 2021a) i mogą reagować z chlorowodorem w reakcji: $2\text{FeO}(\text{OH}) + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Chlorek żelaza (III) pełni rolę katalizatora kwasu Lewisa w podstawieniu elektrofilowym, a jego obecność pozwala na takie reakcje, jak przedstawiono na Rys. 1. Głównym produktem jest chlorobenzen (Rys. 1A), któremu towarzyszą dichlorobenzeny lub trichlorobenzeny jako produkty uboczne (Rys. 1B).

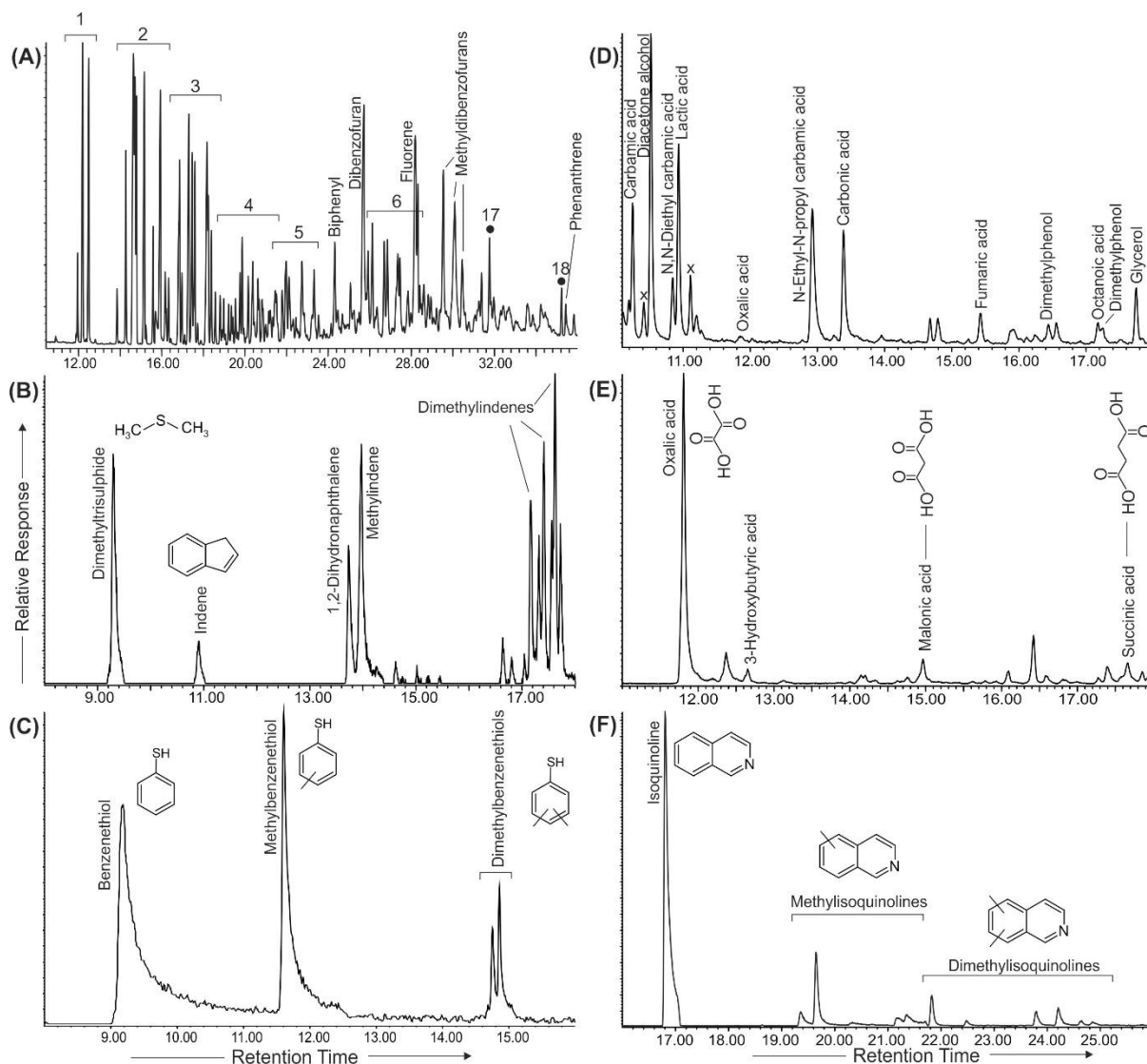


Rysunek 1. Reakcja chlorku żelaza (III) zilustrowana przy użyciu benzenu i głównych produktów jego chlorowania (Nádudvari i in., 2018).

Głównym izomerem powstającym w syntezie przemysłowej jest 1,2-dichlorobenzen. Obecne są także mniejsze ilości izomerów 1,4- i 1,3-. Zaproponowano dokładny mechanizm powstawania chloroantracenu na składowisku odpadów węglowych, ponieważ synteza chloroantracenu i dichloroantracenu wymaga użycia chlorku miedziowego (CuCl₂) jako środka chlorującego. Na składowisku chlorek żelazowy lub chlorki innych metali przejściowych zidentyfikowane w pracach Nádudvari i in. (2020a; 2021a) mogą działać jak katalizatory (Charette, 2015). Heksachlorobenzen może mieć dwa źródła. Pierwszym etapem jest synteza elektrofilowa, podobnie jak w przypadku innych chlorowanych węglowodorów aromatycznych, gdyż wymaga jedynie temperatury 150–200°C i chlorku żelaza (III) (WHO, 1997). W przeszłości związek ten miał wiele zastosowań w przemyśle, m.in. w produkcji

wyrobów pirotechnicznych, anod grafitowych, jako topnik w produkcji aluminium, jako środek peptyzujący w produkcji kauczuku nitrozowego i styrenowego do opon oraz w rolnictwie jako fungicyd. Jest również produktem ubocznym produkcji rozpuszczalników chlorowanych i pestycydów (Barber i in., 2005). Co ważne, heksachlorobenzen został również zidentyfikowany w emisjach z przemysłu koksowniczego (Liu i in., 2009). Podobne warunki zubożone w tlen mogą wystąpić na samozagrzewających się składowiskach odpadów powęglowych, a niektóre polichlorowane związki organiczne mogą być syntetyzowane w składowiskach (Nádudvari i in., 2018).

Heterocykliczne związki siarki takie jak benzo[b]tiofen i benzenotiol (tiofenol) wykryto w osadach rzecznych, samozaogrzewanych próbkach odpadów (wydzielany lub strącany bitumin i termicznie zmienione odpady powęglowe) oraz w glebach z okolic koksowni (Nádudvari i in., 2018). W aromatycznych frakcjach samozagrzewających się odpadów zidentyfikowano benzenotiol, metylobenzenotiol, dimetylobenzenotiol oraz organiczne polisiarczki (trisiarczek dimetylu) odzwierciedlające reakcje chemiczne podczas samozagrzewania i sugerujące występowanie różnych rodników wewnątrz składowiska (Rys. 2C, F) (Nádudvari i in., 2022). Rodnik $\bullet\text{SH}$ jest niezbędnym produktem pośrednim przemiany siarki, którego oddziaływanie wzrasta wraz z odwęglaniem tworząc wtórne związki siarki poprzez termiczną obróbkę węgla (Yan i in., 2005). Podczas ogrzewania piryt rozkłada się na siarkę elementarną lub jon siarczkowy. Następnie wbudowuje się w strukturę WWA, jak to ma miejsce podczas procesu wulkanizacji. Wiązania wodorowe mogą tworzyć się między siarką w pierścieniu tiofenowym a atomami wodoru w nośniku materii organicznej (Wang i in., 2004; Li i in., 2008). Siarczek dimetylu, disiarczek dimetylu i trisiarczek dimetylu odnotowano w gazach emitowanych z samozagrzewających się składowisk odpadów węglowych (Ribeiro i in., 2010; Kruszewski i in., 2018). Benzenotiol może powstać w reakcji w fazie gazowej z chlorobenzenu i H_2S . Jest więc obecny w gazach emitowanych z takich składowisk (Kruszewski i in., 2018) oraz w próbkach odpadów węglowych.



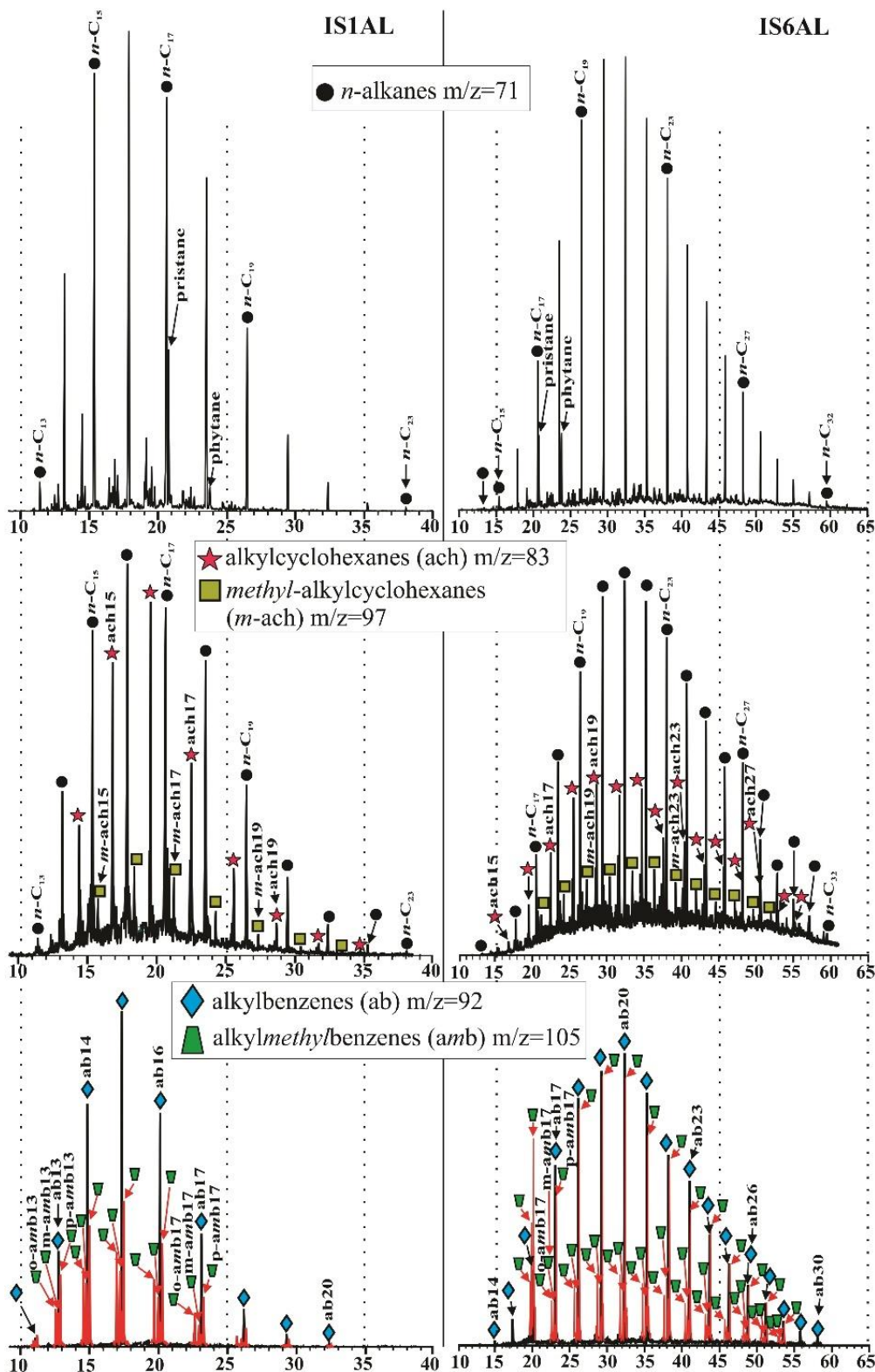
Rysunek 2. Przykłady dystrybucji istotnych związków organicznych dla próbek z samozagrzewających się składowisk (rozdział metodą GC-MS): (A) Całkowity chromatogram jonowy silylowanego ekstraktu (1 = krezole, 2 = ksylole, 3 = trimetylofenole, 4 = tetrametylofenole, 5 = dimetylnaftaleny, 6 = trimetylnaftaleny, • = *n*-alkany), (B) sumaryczny chromatogram jonów m/z 116, 126, 130 i 144 dla trisiarczku dimetylu i metyloindenów obecnych we frakcji aromatycznej (C) sumaryczny chromatogram jonów m/z 110, 124 i 138 dla benzenotiole obecnych we frakcji aromatycznej (D) sumaryczny chromatogram jonów m/z 73 i 147 dla związków obecnych we frakcji polarnej (x = silikony), (E) m/z 147 dla kwasów dikarboksylowych w ekstrakcie całkowitym oraz (F) sumaryczny chromatogram jonów m/z 129, 143 i 157 dla izochinoliny i metylowych pochodnych obecnych we frakcji semipolarnej (Nádudvari i in., 2022).

Wykonane przeze mnie badania wykazały, że heterocykliczne związki azotu, takie jak chinolina, karbazol, akrydyna, fenantrydyna, benzochinolina, trifenylopirydyna, benzoakrydyna, benzokarbazole, pirydyny wraz z ich pochodnymi, powszechnie występują w samozagrzewających się odpadach węglowych (patrz np. chinoliny na Rys. 2F). Jednak większość tych związków jest również obecnych w węglu, smołe węglowej, paku węglowym, ropach naftowych lub w produktach spalania węgla (McNeil 1983, Larter i in., 1996, Harrison i in., 1997, Sullivan i Krieger, 2001). Pirydynę zidentyfikowano w emisjach gazowych z

samozagrzewających się odpadów węglowych i ścieków z koksowni (Kruszewski i in., 2018; Sun i in., 2018; Gao i in., 2019).

Kolejne artykuły Nádudvari i in. (2018, 2020a, 2021a, 2022) dotyczą poziomów stężenia WWA, aromatyzacji, wzbogacania w metale ciężkie i emisji gazów. Aby zrozumieć zachowanie się rozmaitych związków organicznych podczas samozagrzewania, odpady węglowe należy przeanalizować według grup, tj. (I.) odpady wypalone, (II.) wytrącanie (wydalony bitumin) oraz (III.) procesy niecałkowitego spalania (odpady termicznie zmienione). Rozkład WWA o 2–3, 4 i 5–6 pierścieniach różni się w zależności od historii termicznej składowiska. W odpadach tych dominują jednak 2–3 pierścieniowe WWA (naftalen, fenantren, antracen, fluoren, acenaftylen) (Rys. 4).

W składowiskach samozagrzewających się powstawanie fenoli jest typową cechą środowiska koksowniczego/pirolitycznego (Rys. 2A). Ich wysokie stężenia zostały wykazane przez Yakusheva i in. (2010) w produktach koksowniczych. W przypadku odpadów pogórnich, zwykle występują one (wraz z heterocyklicznymi związkami siarki i krótkołańcuchowymi alkilobenzenami) w stosunkowo wysokich stężeniach, tam gdzie temperatury są wyższe ($>63^{\circ}\text{C}$) już na głębokości 30 cm (Nádudvari i in., 2020a). Według wcześniejszych badań Nádudvari i Fabiańskiej (2016) oraz Fabiańskiej i in. (2017), związki fenolowe znaleziono w obszarach, w których występowało intensywne samozagrzewanie i pirolityczne bituminy. W tych miejscach typowy wpływ ogrzewania (pirolizy) i aromatyzacji alkilocykloheksanów na odpady węglowe można rozpoznać z monomodalnego rozkładu Gaussa krótkołańcuchowych (C_{12} – C_{18}) *n*-alkanów, alkilocykloheksanów, alkilobenzenów. Wskazano maksymalne piki które *n*-alkany, alkilocykloheksany i alkilobenzeny (Nádudvari i in., 2020a) (Rys. 3). Alkilobenzeny są również otrzymywane jako produkt uboczny przemysłowej wysokotemperaturowej karbonizacji węgla (Qader i McOmber 1975; Gallegos 1981; Williams i in. 1988), co jest analogiczne do występowania alkilometylobenzenów w samozagranych próbkach jako pirolitycznych produktów termicznej destrukcji makrocząsteczki materii organicznej (Lewińska-Preis i in., 2008; Nádudvari i in., 2020a). Eksperymenty z ogrzewaniem bogatego w siarkę węgla subbitumicznego w temperaturach od 170 do 360°C wykazały, że *n*-alkany (*n*- C_{15} – C_{26}), długołańcuchowe alkilobenzeny, alkilotolueny i C_1 – C_3 benzo[b]tiofeny powstają w znacznych ilościach poprzez pierwotny kraking matrycy węglowej (Radke i Willsch 1993). Takie temperatury są powszechne na składowiskach odpadów powęglowych, a związki te łatwo tworzą się w gorących punktach wewnątrz składowisk. Następnie mogą migrować na powierzchnię zwałowiska w formie gazów i wytrącać się przy powierzchni w niższej temperaturze (Nádudvari i Ciesielczuk, 2018, Nádudvari i in., 2020a).



Rysunek 3. Chromatogramy jonowe n -alkanów (m/z 71), alkilocykloheksanów (m/z 83), metylo-alkilocykloheksanów (m/z 97), alkilobenzenów (m/z 92) i alkilometylobenzenów (m/z 105) w grupie związków alifatycznych (AL) w dwóch reprezentatywnych próbkach pod wpływem z różnym stopniu samozgrzewaniem (Nádudvari i in., 2020a).

Przepalone odpady (klinker) **grupa (I)**, które są silnie zmienione termicznie, mogą nadal zawierać lżejsze WWA (2 – 3 pierścienie) ze względu na swoją zdolność sorpcyjną wynikającą z porowatej struktury. Związki te migrują i wytrącają się w chłodniejszych,

wypalonych miejscach (Nádudvari i Fabiańska, 2016; Nádudvari i in., 2021a). Jednak bardzo często takie substancje mają niskie stężenia lub nawet są nieobecne (Tabela 1) (Nádudvari i in., 2018; 2021a). W tej grupie nie występują cięższe WWA, w tym benzofluoranteny, benzopireny, dibenzopiryryny, a także większość heterocyklicznych związków azotu lub fenoli. Mogą jednak wystąpić WWA podstawione grupami funkcyjnymi tlenu (Nádudvari i in., 2018).

Zawartość naftalenu jest na ogół wyższa (28,7–86,7 mg/kg) (Tabela 1) w odpadach węglowych zawierających bitumin pirogeniczny, którego obecność chroni przed parowaniem lżejszych WWA lub fenoli (Nádudvari i Fabiańska, 2016; Nádudvari i in., 2018). Podwyższona zawartość antracenu (11757,5–343331,8 mg/kg) prawdopodobnie odzwierciedla spalanie gleby w wyniku samozagrzewania, ponieważ próbki zawierają popiół i sadzę (Tabela 1) (Nádudvari i in., 2021a). Również intensywne utlenianie materii organicznej odzwierciedla podwyższone stężenia fenantrenu (517,6–1695,5 mg/kg), fluorantenu (260,1–4974,0 mg/kg) i pirenu (114,7–651,8 mg/kg) (Nádudvari i in., 2021a) w **grupie (II)**. Antracen, fluoren, fluoranten i piren pochodzą z niecałkowitego spalania lub pirolizy (Graedel i in., 1986; Fernandes i in., 1997; Bixian i in., 2001; Ahrens i Depree, 2004; Marynowski i in., 2004). W wyniku spalania powstają również cięższe WWA, takie jak dibenzo[a,h]antracen, indeno[1,2,3-cd]piren i benzo[ghi]perylene, występujące w znacznie mniejszych ilościach niż antracen czy fluoranten (Fernandes. i in., 1997; Ahrens i Depree, 2004). Azotowych związków heterocyklicznych nie stwierdzono ze względu na ich wysoką temperaturę wrzenia, tj. wcześniejsze wytrącenie się w obrębie szczeliny podczas ich transportu w parach (Nádudvari i in., 2018). Proces można porównać do destylacji frakcyjnej ropy naftowej. Obecność WWA podstawionych tlenowymi grupami funkcyjnymi wskazuje na proste utlenianie na powierzchni pod wpływem ciepła.

W **grupach (II, III)**, oprócz naftalenu, alkilonaftaleny i inne związki, takie jak bifenyl lub fenole są obecne w znaczących relatywnych koncentracjach (Nádudvari i in., 2015; 2018; Nádudvari i Fabiańska 2016). Cięższe WWA, takie jak benzofluoranteny, benzopireny, dibenzopireny, koronen itp., powstają jeszcze bliżej strefy ogrzewania (Tabela 1) (Nádudvari i in., 2021a). Warto wspomnieć, że benzo[b]tiofen, dibenzotiofen i benzo[b]naftotiofeny znajdowano głównie w odpadach termicznie przekształconych razem z innymi siarkowymi heterocyklicznymi związkami siarki (Nádudvari i in., 2018). Wzbogacenie w WWA podstawione tlenowymi grupami funkcyjnymi, azotowe i siarkowe związki heterocykliczne w termicznie zmienionych odpadach węglowych **grupa (III)** odzwierciedla różne warunki ogrzewania utlenianie i pirolizę.

Tabela 1. Stężenia (mg/kg) metali ciężkich i WWA (wartości w mg/kg). Naftalen (Na), antracen (An), fenantren (Phe), fluoren (F), acenaftylen (Ace), fluoranten (Fl), piren (Py), chryzen (Ch), benzo[a]antracen (BaA), benzo[b]fluoranten (BbF), benzo[k]fluoranten (BkF), benzo[a]piren (BaP), dibenzo[a,h]antracen (DBA), indeno[1,2,3-cd]piren (IP), benzo[g,h,i]perylen (BghiP) (Nádudvari i in., 2021a).

odpady węglowe w Czarnym Lesie																												
Rodzaj odpadów węglowych	kod próbki	pH(H ₂ O)	pH(KCl)	Pb	Cd	Cr	Cu	Zn	Ni	Hg	As	Na	Ace	F	Phe	An	Fl	Py	BaA	Ch	BbF	BkF	BaP	BghiP	DBA	IP	ΣPAHs [mg/kg]	
nieaktywny	CzL8	5,71	4,94	139,6	4,6	34,2	26,6	488,6	22,6	0,5	15,0	0,5	-	0,1	0,3	-	-	0,2	0,1	0,1	0,1	0,05	-	-	-	-	1,45	
	CzL9	5,64	5,04	333,6	7,5	30,4	23,8	993,8	17,3	0,2	36,6	0,3	-	0,1	0,2	-	-	0,1	0,04	0,1	0,1	-	-	-	-	-	0,94	
bitum pirolityczny w próbkach	CzL1	6,77	6,69	155,9	7,1	52,2	52,2	671,1	31,4	13,3	16,6	28,7	5,6	41,6	448,9	343331,8	1106,7	323,3	-	-	0,02	1,1	1,0	2,4	0,3	1,1	345292,6	
	CzL2	7,29	7,06	209,4	9,5	59,9	40,4	1003,4	31,3	12,9	26,9	11,0	-	6,4	46,6	1015,0	16,7	9,8	4,3	7,7	12,2	5,4	3,7	15,7	1,6	13,0	1169,1	
	CzL3	6,41	6,41	176,5	8,5	62,2	55,7	844,2	40,9	69,9	17,6	75,4	-	44,8	492,8	157094,2	446,3	2693,8	1943,8	2799,6	456,8	0,9	120,9	66,1	-	71,9	166307,4	
	CzL5a	6,72	6,5	371,9	4,8	46,6	44,6	1234,1	26,7	3,4	49,1	0,7	3,3	31,8	247,9	40243,0	110,9	13,3	-	-	-	-	-	-	-	-	40650,9	
odpady termicznie zmienione	CzL4	5,19	4,66	617,2	3,1	54,6	38,6	719,2	25,4	0,3	17,5	0,3	-	0,5	0,1	0,04	-	0,3	0,1	0,04	51,1	0,02	-	-	-	-	52,5	
	CzL5	3,89	3,76	272,7	1,6	45,2	53,3	804,2	31,8	0,6	31,4	1,7	0,1	2,5	1,9	46,6	0,7	0,5	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	54,4	
	CzL6	3,36	3,27	350,9	1,9	41,6	58,2	1019,4	27,9	2,1	35,6	0,3	-	33,7	41,5	2051,5	34,9	20,6	10,5	8,5	9,5	5,0	11,3	7,0	10,1	9,6	2253,9	
	CzL7	6,09	5,41	121,9	0,7	44,2	30,7	238,1	17,6	2,4	6,4	-	-	1,9	15,6	2224,5	16,8	3,9	-	0,3	-	-	-	-	-	-	2262,9	
	CzL7a	5,43	5,16	109,2	0,9	38,9	39,4	290,9	19,4	106,6	8,5	-	-	3,8	236,0	49932,1	697,2	157,0	19,9	22,3	3,5	0,0	0,3	-	-	-	51072,1	
	CzL7b	6,4	5,41	43,3	0,3	25,7	23,3	72,8	11,5	134,4	2,3	3,5	6,6	38,5	117,8	11757,5	76,7	14,2	-	0,5	-	-	-	-	-	-	12015,3	
nieaktywny (śr.)				236,6	6,1	32,3	25,2	741,2	20,0	0,4	25,8	0,4	-	0,1	0,3	-	-	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	1,2	
bitum pirolityczny w próbkach (śr.)				228,4	7,5	55,2	48,2	938,2	32,6	24,9	27,6	29,0	4,5	31,2	309,1	135421,0	420,2	760,1	974,1	1403,7	156,3	2,5	41,9	28,1	1,0	28,7	138355,0	
odpady termicznie zmienione (śr.)				252,5	1,4	41,7	40,6	524,1	22,3	41,1	17,0	1,5	3,4	13,5	68,8	11002,0	165,3	32,8	7,7	5,3	16,1	1,7	5,8	7,0	10,1	9,6	11285,2	
odpady węglowe w Bytomiu																												
		pH(H ₂ O)	pH(KCl)	Pb	Cd	Cr	Cu	Zn	Ni	Hg	As	Na	Ace	F	Phe	An	Fl	Py	BaA	Ch	BbF	BkF	BaP	BghiP	DBA	IP	ΣPAHs [mg/kg]	
nieaktywny	IS31	5,4	4,94	166,7	3,8	34,8	91,0	709,9	40,1	132,2	11,7	0,1	-	0,2	0,3	0,04	1,4	0,5	0,2	0,2	0,2	0,04	-	-	-	-	3,18	
	IS101	7,48	7,19	242,3	2,9	44,1	81,0	495,7	46,1	0,5	10,0	0,4	0,2	0,4	1,8	0,6	1,4	1,2	0,8	0,3	1,5	-	0,3	0,2	-	26,3	35,4	
bitum pirolityczny w próbkach	IS37	5,88	5,89	473,9	23,8	19,4	69,5	2604,4	23,1	261,3	31,4	8,1	22,4	265,6	481,9	140,2	995,9	61,4	-	4,6	0,4	0,1	0,2	-	-	-	1980,8	
	IS39	6,49	6,27	1209,3	44,0	19,3	64,9	6368,2	26,4	362,8	61,1	29,3	6,0	38,0	3,0	0,8	7,1	1,4	0,3	0,5	0,4	0,1	0,2	0,2	0,02	0,04	87,5	
	IS40	6,26	6,36	810,7	27,2	20,0	54,3	3725,8	19,2	373,2	60,7	33,9	46,3	615,9	1695,5	277,2	1702,1	330,1	27,8	41,2	7,0	0,5	0,3	0,4	-	-	4778,4	
	IS52	7,18	6,67	237,4	22,1	26,0	67,4	1472,5	28,8	318,6	32,8	1,6	3,0	-	147,2	50,8	56,1	-	6,6	23,9	-	-	-	-	-	-	289,3	
	IS103	7,25	7,05	630,1	27,3	28,2	67,9	4322,7	32,8	7,7	35,3	9,2	1,9	12,7	4,1	0,2	0,8	0,6	0,4	0,1	0,7	-	0,1	0,0	-	3,7	34,5	
	IS105	6,76	6,5	151,8	2,9	44,5	76,5	429,9	45,0	23,2	16,2	7,7	3,1	28,8	331,3	113,3	1,4	1,0	0,6	0,2	1,1	-	0,1	-	-	-	488,5	
	IS117	7,67	7,32	702,4	21,5	28,5	61,4	3448,8	28,4	0,4	49,0	17,9	0,5	1,5	0,9	-	0,3	0,2	0,1	0,1	0,2	0,2	0,02	0,1	-	-	21,9	
odpady termicznie zmienione	IS33	6,69	6,6	312,9	15,3	25,0	80,2	1607,7	30,7	186,7	22,2	-	2,9	30,7	900,0	254,3	260,1	282,9	-	27,6	0,4	0,1	0,0	0,03	-	-	1758,9	
	IS34	6,88	6,77	192,8	7,6	19,9	75,5	890,2	22,6	224,7	12,2	-	-	143,1	1215,2	41,5	4935,1	651,8	89,1	246,3	64,4	10,5	23,1	-	-	7420,0		
	IS36	6,72	6,66	310,7	7,5	47,6	70,7	1124,4	33,7	233,9	24,5	-	-	29,7	517,6	208,4	1308,1	114,7	12,1	18,6	1,9	0,1	0,5	-	-	2211,6		
	IS41	4,72	4,77	164,2	34,7	45,4	64,0	344,6	35,2	154,4	21,7	-	-	0,6	60,3	15,5	478,1	226,4	58,2	71,7	4,2	0,6	0,8	-	-	-	916,5	
	IS44	4,69	4,83	100,9	2,5	15,5	38,1	364,1	18,0	322,1	9,3	-	-	32,1	591,8	105,1	4974,0	0,2	780,3	1306,9	199,5	28,1	61,2	53,6	10,8	8,4	8151,9	
	IS106	7,59	7,58	711,5	22,7	32,4	91,2	3582,6	27,9	0,9	37,8	0,5	-	0,3	7,4	4,2	2,3	2,1	0,4	0,2	-	0,04	-	-	-	-	17,4	
	IS107	7,51	7,13	318,9	8,0	32,5	69,2	1453,3	38,1	0,4	19,9	1,3	0,1	0,3	1,4	-	0,9	1,1	0,5	0,2	0,7	-	0,1	0,1	-	-	6,5	
	IS112	4,51	4,29	278,2	7,3	50,7	2161,6	1191,0	50,0	0,6	18,4	0,5	0,1	0,3	2,8	1,1	0,8	0,8	0,9	0,5	1,0	0,6	0,4	0,2	-	12,2	22,0	
przepalone odpady (klinker)	IS43	6,36	5,99	289,6	8,1	97,6	103,4	1732,7	81,9	341,8	41,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0	
	IS110	9,94	9,97	124,8	19,2	110,3	76,0	424,3	58,9	0,3	22,9	0,5	-	0,1	1,0	0,4	0,2	0,2	0,2	0,1	-	0,1	0,1	-	-	-	2,8	
	IS113	8,73	8,71	132,7	3,0	31,9	40,9	915,2	17,8	0,3	96,9	0,6	0,02	0,03	0,4	0,02	0,1	0,1	0,01	0,04	-	-	-	-	-	-	1,3	
	IS114	8,95	9,14	231,4	6,2	41,7	60,8	897,4	30,2	0,3	19,6	0,03	-	-	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	
	IS115	7,67	7,73	646,6	18,3	56,5	69,5	2945,7	47,2	0,4	36,1	-	-	-	0,1	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	
	IS116	10,08	10,38	633,7	22,1	58,7	69,2	5858,9	31,1	0,1	131,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
nieaktywny (śr.)				204,5	3,4	39,5	86,0	602,8	43,1	66,4	10,9	0,3	0,2	0,3	1,1	0,3	1,4	0,9	0,5	0,3	0,9	0,0	0,3	0,2	-	26,3	19,3	
bitum pirolityczny w próbkach (śr.)				602,2	24,1	26,6	66,0	3196,0	29,1	192,5	40,9	15,4	11,9	160,4	380,6	97,1	394,8	65,8	6,0	10,1	1,6	0,2	0,2	0,2	0,0	1,9	1097,3	
odpady termicznie zmienione (śr.)				298,8	13,2	33,6	331,3	1319,7	32,0	140,5	20,8	0,8	1,0	29,6	412,1	90,0	1494,9	160,0	134,5	209,0	38,9	5,7	12,3	13,5	10,8	10,3	2563,1	
przepalone odpady (klinker) (śr.)				343,1	12,8	66,1	70,0	2129,0	44,5	57,2	57,9	0,4	0,0	0,1	0,4	0,2	0,2	0,2	0,1	0,1	-	0,1	0,1	-	-	-	-	0,9
odpady węglowe halda „Anna”																												
		pH(H ₂ O)	pH(KCl)	Pb	Cd	Cr	Cu	Zn																				

	AN8	4,21	3,96	50,9	-	21,8	34,3	19,5	9,0	0,1	10,2	0,3	0,04	0,1	1,1	0,2	1,0	0,8	0,5	0,6	0,3	0,3	0,4	0,1	0,6	-	6,2
	AN9	6,16	6,01	27,8	-	16,0	32,3	35,6	11,9	0,8	4,7	4,4	0,4	14,0	80,9	30,6	1,8	1,9	0,1	0,1	0,02	0,01	-	0,04	-	-	134,2
	AN10	6,6	6,67	35,2	0,0	12,7	24,7	21,2	9,1	0,1	4,4	14,4	4,7	64,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	83,6
	AN11	5,28	5,15	71,4	0,1	21,2	32,4	18,9	7,7	3,9	9,6	3,0	0,2	4,9	26,8	9,0	-	4,9	0,1	0,2	0,1	0,1	-	-	-	-	49,3
	AN12	4,21	4,09	51,7	0,2	29,1	59,4	78,3	28,4	8,5	8,7	15,1	9,0	-	-	-	-	0,2	0,3	0,1	0,02	0,02	-	-	-	24,8	
	AN13	4,98	4,51	46,7	-	33,9	54,1	44,1	15,1	0,3	11,4	14,7	-	1,5	16,8	16,9	1,8	2,2	0,5	0,6	0,3	-	0,2	0,1	-	-	55,5
przeżalone odpady (klinker)	AN1	3,02	2,67	2006,1	0,3	7,8	21,9	10,1	6,0	41,3	7,8	0,1	0,03	0,1	0,4	0,2	1,2	0,5	0,2	2,3	0,0	-	-	-	-	-	5,0
odpady termicznie zmienione (sr.)				53,7	0,1	23,2	39,8	33,4	13,0	1,5	9,3	6,0	1,8	9,8	24,0	7,3	2,0	2,3	0,3	0,4	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	44,6

odpady węglowe w Czerwionce-Leszczynach

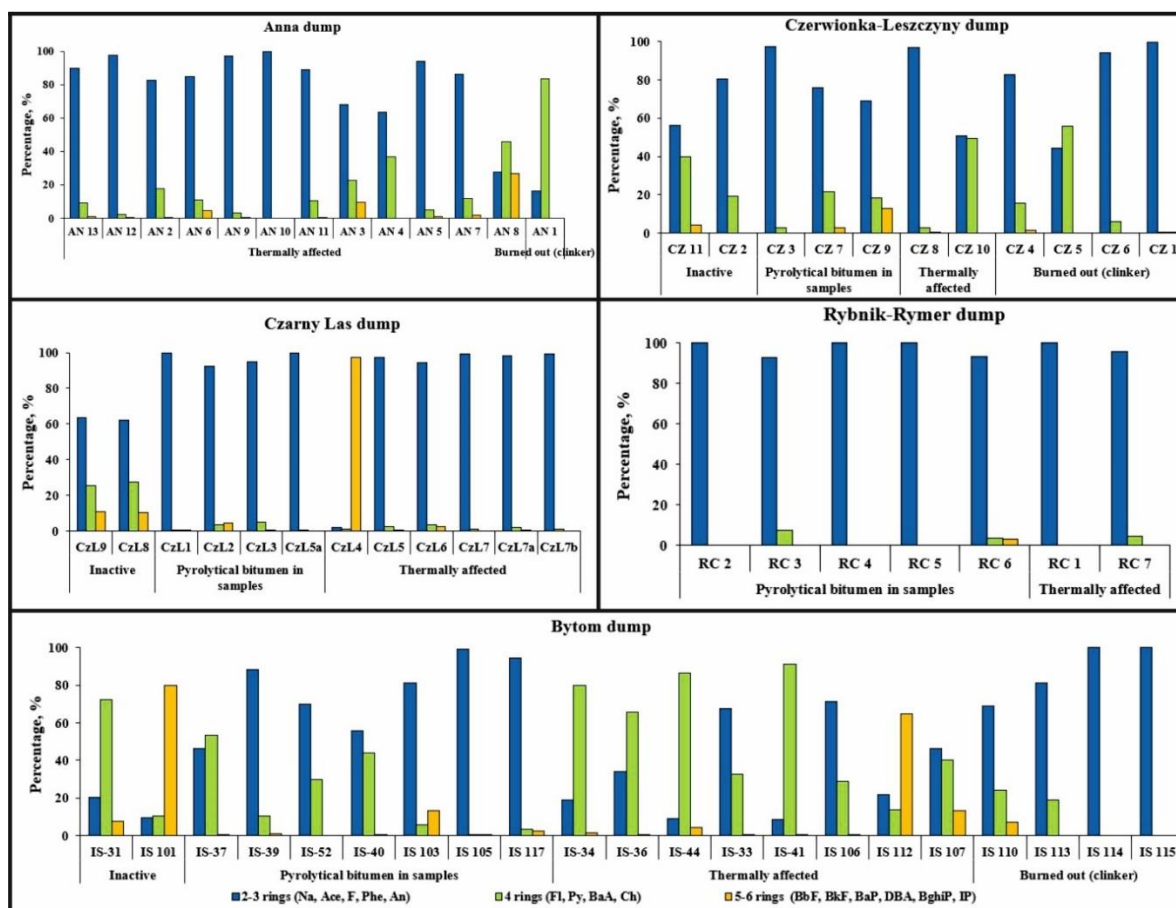
		pH(H ₂ O)	pH(KCl)	Pb	Cd	Cr	Cu	Zn	Ni	Hg	As	Na	Ace	F	Phe	An	Fl	Py	BaA	Ch	BbF	BkF	BaP	BghiP	DBA	IP	ΣPAHs [mg/kg]
nieaktywny	CZ11	6,39	6,27	31,6	0,1	33,6	37,4	63,4	27,8	0,5	10,8	0,2	0,05	0,1	0,2	0,02	0,1	0,1	0,1	0,1	0,04	-	-	-	-	-	1,0
bitum pirolityczny w próbkach	CZ2	3,71	3,58	73,0	0,1	29,1	29,1	212,0	46,4	33,0	10,3	5,6	0,8	4,8	103,6	148,2	-	-	19,3	43,9	-	-	-	-	-	-	326,2
	CZ3	4,09	3,9	76,1	0,0	41,3	41,3	86,5	42,7	713,9	8,0	0,9	0,1	3,3	4,6	107,8	-	-	0,9	2,3	-	-	-	-	-	-	119,9
	CZ7	5,52	5,19	49,4	0,1	73,2	52,2	92,6	89,8	93,1	12,8	0,02	-	0,1	0,3	135,2	0,7	17,1	14,1	6,3	3,3	1,6	0,2	0,2	-	-	179,2
	CZ9	4,44	4,16	31,9	-	27,3	42,9	62,8	52,4	56,7	4,7	2,1	0,3	2,0	0,8	0,1	0,5	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,1	-	0,2	7,5
odpady termicznie zmienione	CZ8	5,93	5,01	30,9	-	45,3	14,3	150,2	54,1	1078,9	11,1	11,6	2,9	21,7	1,1	0,5	0,5	0,2	0,4	-	-	-	-	0,04	-	-	38,8
	CZ10	7,74	6,34	73,9	0,1	53,8	44,1	570,9	47,8	0,6	6,9	0,1	0,01	0,1	0,1	-	0,1	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-	-	0,4
przeżalone odpady (klinker)	CZ1	3,65	3,58	39,3	-	43,8	52,2	41,2	37,4	0,5	9,3	0,1	0,1	0,9	9,8	147,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	-	0,01	-	-	-	158,6
	CZ4	5,63	4,87	38,5	-	44,1	27,8	43,5	30,4	26,0	5,3	-	0,03	0,2	1,0	12,1	0,6	1,0	0,3	0,6	-	0,2	0,04	-	-	-	16,0
	CZ5	6,08	5,44	10,9	-	26,6	12,1	34,1	22,2	2,8	5,1	-	-	0,02	0,1	-	0,05	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3
	CZ6	3,68	3,38	76,0	-	56,6	13,6	20,2	9,3	3,2	4,8	0,05	-	0,03	0,6	4,2	0,1	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-	-	5,1
bitum pirolityczny w próbkach (sr.)				57,6	0,1	42,7	41,4	113,5	57,8	224,2	9,0	2,2	0,4	2,6	27,3	97,8	0,6	8,8	8,7	13,2	1,8	0,9	0,3	0,2	-	0,2	158,2
odpady termicznie zmienione (sr.)				52,4	0,1	49,6	29,2	360,6	51,0	539,8	9,0	5,9	1,5	10,9	0,6	0,5	0,3	0,2	0,4	0,1	-	-	-	0,0	-	-	19,6
przeżalone odpady (klinker) (sr.)				41,2	-	42,8	26,4	34,8	24,8	8,1	6,1	0,1	0,1	0,3	2,9	54,5	0,2	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,0	-	-	-	45,0

odpady węglowe w Rybniku-Rymer

		pH(H ₂ O)	pH(KCl)	Pb	Cd	Cr	Cu	Zn	Ni	Hg	As	Na	Ace	F	Phe	An	Fl	Py	BaA	Ch	BbF	BkF	BaP	BghiP	DBA	IP	ΣPAHs [mg/kg]
bitum pirolityczny w próbkach	RC2	4,97	4,57	48,7	0,1	27,7	207,6	100,3	22,1	2,4	4,2	9,6	7,8	0,3	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17,9
	RC3	7,36	7,19	30,8	0,1	22,8	43,9	87,8	21,8	390,4	4,7	2,6	0,4	2,6	0,7	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	6,9
	RC4	7,62	7,35	22,2	0,1	20,5	28,9	45,0	16,3	9,2	3,3	4,5	11,0	37,8	1,0	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	54,7
	RC5	4,67	4,4	17,9	0,1	14,2	18,2	29,0	17,1	0,9	2,0	1,4	1,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,6
	RC6	6,92	7,05	31,1	0,2	30,9	34,7	76,0	28,8	3,2	9,3	86,7	-	-	-	-	-	-	1,8	1,4	1,1	0,3	1,4	-	-	-	92,6
	RC7	4,55	4,1	32,8	0,1	30,8	56,3	34,6	21,1	0,4	10,7	0,3	-	0,2	1,8	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,7
odpady termicznie zmienione	RC7	7,16	7,21	22,6	0,1	30,7	71,4	68,0	41,6	0,3	1,3	0,2	0,1	0,6	0,5	0,1	0,04	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6
bitum pirolityczny w próbkach (sr.)				30,1	0,1	23,2	66,7	67,6	21,2	81,2	4,7	21,0	5,1	13,6	0,6	0,3	0,2	0,1	1,0	0,8	1,1	0,3	1,4	-	-	-	34,9
odpady termicznie zmienione (sr.)				27,7	0,1	30,8	63,9	51,3	31,4	0,4	6,0	0,3	0,1	0,4	1,2	0,3	0,0	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	2,2

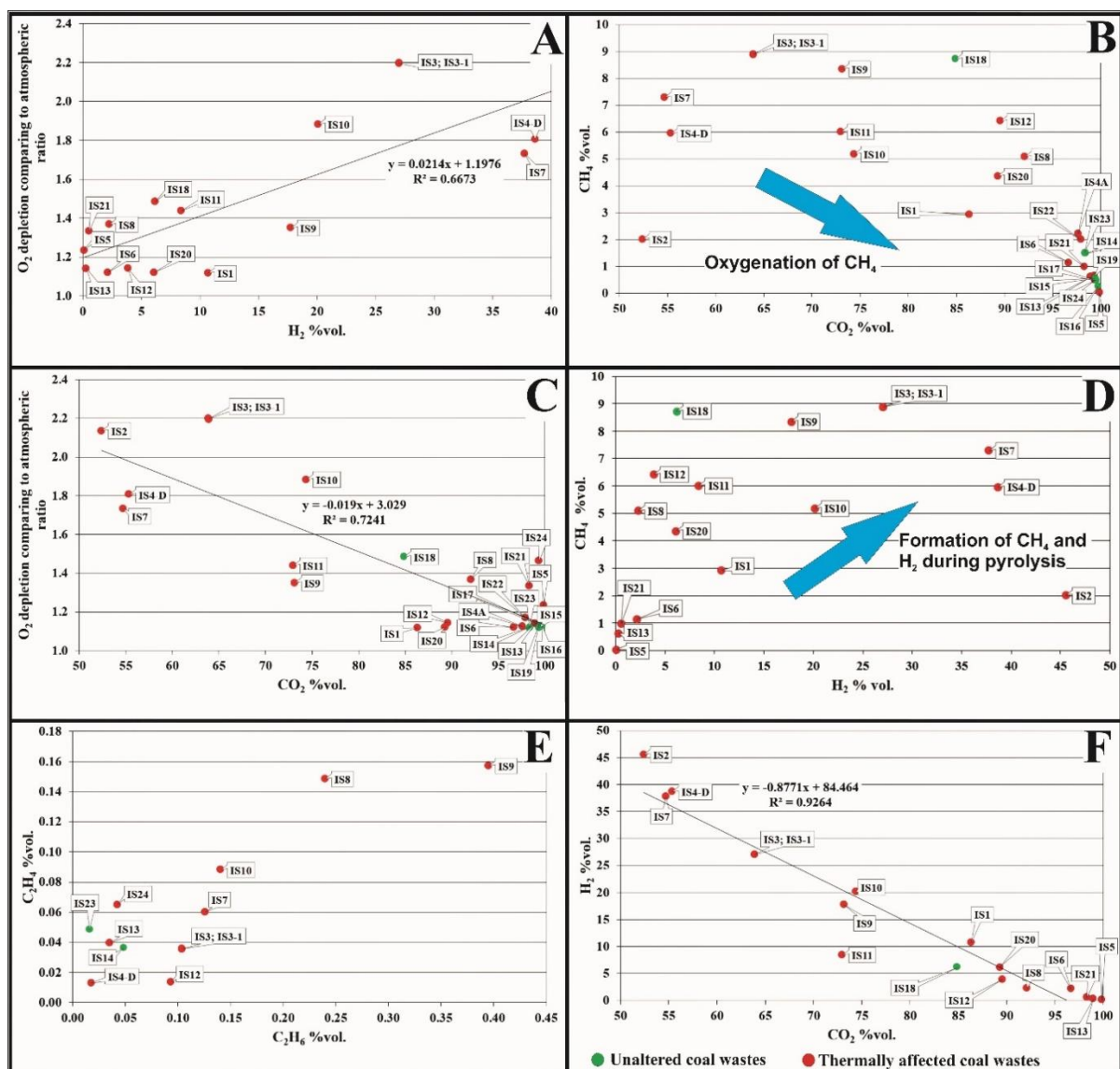
Dodatkowe próbki Czarnego Lasu (ICP-MS)

	kod próbki	pH(H ₂ O)	pH(KCl)	Pb	Cd	Cr	Cu	Zn	Ni	As	zmierzona temperatura na powierzchni (°C)				opis próbki			
nieaktywny	T1	7,7	7,0	57,9	1,7	59,1	52,5	318,1	27,5	11,7	0,1				silna pokrywa roślinna, duża ilość korzeni w glebie			
	T2	7,3	6,8	75,5	2,8	70,7	55,1	316,2	41,4	13,9	1,9							
	T3	6,4	5,3	43,4	0,5	66,5	56,2	160,6	30,5	8,8	9,8							
	T11	7,1	6,5	106,8	2,0	45,5	45,0	373,9	16,2	15,4	9,5				luźne korzenie roślin z 2019 roku			
	T12	7,9	7,3	661,3	18,4	58,4	89,3	2774,2	32,3	119,2	10							
	T13	7,8	7,5	899,8	5,7	58,5	66,1	1963,6	34,5	112,5	7,5							
	T14	8,0	7,3	653,8	4,8	69,3	64,2	1395,2	36,9	70,8	8,5							
odpady termicznie zmienione	T15	6,3	5,6	59,5	1,0	88,8	63,5	234,3	50,0	8,6	10				znaczne rozluźnienie systemu korzeniowego, martwa roślinność na powierzchni			
	T4	6,8	6,3	105,3	2,0	70,3	59,4	346,2	26,8	11,0	16,3							
	T5	6,6	5,6	66,5	1,0	60,0	43,8	217,2	26,3	9,1	23,9							
	T6	5,8	5,1	50,4	0,6	61,4	39,4	159,7	29,5	7,7	38,1							
	T7	7,6	7,3	200,3	4,5	63,9	50,9	654,1	33,8	24,6	46							
	T8	5,3	4,3	55,7	0,6	76,7	52,1	172,0	37,7	9,8	31,9							
	T9	7,8	7,3	275,1	6,8	70,4	62,8	1061,2	37,7	40,5	24,4				szczątki roślin z 2018 roku, luźne korzenie roślin z 2019 roku, odwodniona gleba			
	T10	7,9	7,4	591,4	20,5	61,2	80,6	2812,5	29,9	88,7	19							



Rysunek 4. Procentowa zawartość 2-, 3-, 4-, 5- i 6-pierścieniowych WWA w odpadach węglowych z badanych składowisk (Nádudvari i in., 2021a).

Skład gazów emitowanych ze składowisk został przedstawiony w publikacjach Nádudvari i in. (2020a; 2022). Charakterystyczne związki (opisane powyżej) oraz skład gazów, tj. wytwarzany wodór i metan, odzwierciedlają warunki koksowania. Wewnątrz składowisk temperatury mogą dochodzić do 700–1300°C, a zawartość tlenu jest znacznie zmniejszona (Nádudvari i in., 2020a). Podwyższone ilości H₂, metanu, etanu, propanu i etylenu dominują w gazach emitowanych z odpadów. Według McGannona (1971) w procesie koksowania węgla powyżej 700°C reakcje wtórne pierwotnych produktów rozkładu polegające na syntezie i degradacji prowadzą do wytwarzania wodoru wraz z węglowodorami aromatycznymi i metanem. Podwyższone ilości H₂, metanu, etanu, propanu i etylenu dominują w emitowanych gazach z powodu pirolizy, a gazy te nie występują w zimnych miejscach na hałdach. Według McGannona (1971) w procesie koksowania węgla powyżej 700°C reakcje wtórne pierwotnych produktów rozkładu polegające na syntezie i degradacji prowadzą do rozwoju wodoru z wytworzeniem węglowodorów aromatycznych i metanu. Wodór wykazuje odwrotną korelację z CO₂ (Rys. 5F), co wskazuje na fakt, że wodór powstaje preferencyjnie w warunkach niskotlenowych. Zawartość O₂ może być od 2,2 razy mniejsza (Nádudvari i in., 2020a) do 5,5 razy mniejsza niż w powietrzu atmosferycznym (Fabińska i in., 2018). CO₂ wykazał negatywną korelację z metanem, co wskazuje na związek substrat:produkt, czyli utlenianie metanu do dwutlenku węgla (Rys. 5B). Jednak inne obecne węglowodory, takie jak etan, propan i etylen, mogą również ulegać utlenianiu i wytwarzać duże ilości CO₂ w reakcjach egzotermicznych (CH₄ + 2O₂ → CO₂ + 2H₂O), które daje jako dodatkowe źródło ciepła do samozagrzewania. Z miejsc nieaktywnych termicznie uwalniane są również gazy cieplarniane, np. CH₄ i CO₂ z powodu niskotemperaturowego utlenienia materii organicznej (Nádudvari i in., 2020a).



Rysunek 5. Porównanie i rozkład zidentyfikowanych związków gazowych w wyemitowanych próbkach gazu (Nádudvari i in., 2020a).

Wykryto inne toksyczne gazy emitowane ze szczelin i otworów w składowisku, takie jak benzen, formaldehyd, NH_3 , HCl , H_2S , CO , Cl_2 , NH_3 , SO_2 i NO . Średnie roczne stężenia niektórych z tych gazów przekroczyły wielokrotnie dopuszczalne normy (RMNRF, 1998; Nádudvari i in., 2022). Następujące gazy: HCl , H_2S , CO , Cl_2 , NH_3 , SO_2 , NO , benzen i formaldehyd były wcześniej raportowane w dużych ilościach z samozagrzewających się składowisk w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym (GZW) (Kruszewski i in., 2018, 2020). H_2S , SO_2 , HCN , NH_3 i Cl_2 były drugorzędnymi składnikami tych gazów, a formaldehyd, benzen, CO i NO występowały w dużych ilościach (Tabela 2). Źródłem H_2S lub SO_2 podczas samozagrzewania (pirolizy) jest rozkład termiczny związków siarki (Sokol i in., 2005). Rozkład termiczny HCN może uwalniać NH_3 , CO i H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2 (Sokol i in., 2005; Kruszewski i in., 2018). Obecność Cl_2 (jako gazu drugorzędnego) potwierdza proces chlorowania WWA za pośrednictwem rodników chloru (Nádudvari i in., 2018, 2021a). Benzen, który jest typowym związkiem emitowanym podczas koksowania (Kirk-Othmer, 1979; Eisenhut i in., 1990), został pomierzony we wszystkich otworach w składowisku/składowiskach w ilości od $0,37 \text{ mg m}^{-3}$ do 5 mg m^{-3} .

Tabela 2. Stężenia i składy gazów z samozagrzewających się odpadów węglowych oraz dopuszczalne normy polskie (<https://powietrze.gios.gov.pl/pjp/home>).

	Zmierzone stężenia gazów (mg m ⁻³)										Dopuszczalne wartości stężenia gazu (stężenie µg m ⁻³)				
	Bytom 1	Bytom 2	Bytom 3	Bytom N ¹	Bytom M1 ²	Bytom X ³	Rybnik Rymer 1	Rybnik Rymer 2	Czerwionka Leszczyny ⁴	30 minuty ⁵	1 godzina	8 godziny	24 godziny ⁶	rok ⁷	
NH ₃	2,61	1,78	3,42	-	0,05	1,05	2,88	-	-	-	400	-	-	200	50
SO ₂	0,36	0,33	1,22	0,04	-	0,18	-	-	-	-	500	350 ¹⁰	-	125	30
NO ⁸	2,59	1,88	3,15	1,35	-	0,95	0,90	-	-	-	-	-	-	30 ¹¹	-
O ₃	2,19	2,23	1,86	0,72	0,99	1,43	1,35	-	-	-	-	-	110	-	-
C ₆ H ₆	5,59	4,41	3,15	-	0,09	2,90	0,37	-	-	-	20	-	-	10	5
CH ₂ O	2,34	1,55	4,39	0,04	0,48	1,17	1,19	-	-	-	50	-	-	20	4
HCl	3,98	7,56	-	-	-	-	-	3,91	3,84	-	200	-	-	100	25
H ₂ S	0,60	0,91	-	0,04	-	-	0,40	0,63	0,32	-	20	-	-	7	5
CO	12,05	72,01	-	1,35	-	-	15,95	15,99	7,21	-	20000	-	10000 ¹⁰	5000	2000 ¹²
HCN	0,12	0,12	-	-	-	-	0,38	0,17	0,22	-	20	-	-	10	2,5
Cl ₂	0,14	0,35	-	0,72	-	-	0,60	0,30	0,44	-	100	-	-	30	7
Stężenie (µg m ⁻³)															
Hg ⁹ (w gazach)	0,30	0,12	1,56	0,02	0,06	-	0,31	2,36	0,69	-	0,7	-	-	0,3	0,04
Stężenie (ng m ⁻³)															
Hg (w pyle)	2,20*	0,94	0,13	0,11	-	-	4,73	-	-	-	-	-	-	-	-

*Pobór pyłów pobierany był w sposób ciągły z punktów poboru gazu Bytom 1 i Bytom 2. ¹Pomiar przeprowadzono na ulicy Zofii Nalkowskiej; ²Przeprowadzono pomiary ~100 m od Bytomia punkty 1 i 2; ³pomiary wykonano ~1,5 m nad powierzchnią pomiędzy punktami 1 i 2 Bytom, a nie bezpośrednio nad otworami gazowymi; ⁴pomiary spektrometrem DUVAS DV 3000 UV były logistycznie niemożliwe; ⁵99,8 percentyl obliczono z 30-minutowych stężeń występujących w roku kalendarzowym; ⁶percentyl 98 obliczono z 24-godzinnych stężeń występujących w roku kalendarzowym; ⁷średnie stężenie w roku kalendarzowym; ⁸NO_x to suma dwutlenku azotu i tlenku azotu wyrażona jako dwutlenek azotu; ⁹całkowita rtęć i jej związki w powietrzu; ¹⁰dopuszczalny poziom ze względu na ochronę zdrowia ludzkiego; ¹¹dopuszczalny poziom ochrony roślin; ¹²wartości znormalizowanych tylko do celów obliczeniowych (Nádudvari i in., 2022).

W wyemitowanych gazach wykryto inne poważne zanieczyszczenie tj. rtęć, co wskazuje zarówno na remobilizację pierwiastkowej rtęci, jak i pirolizę HgS (Nádudvari i in., 2022). Hg zaczyna się uwalniać w temperaturze 100–150°C z węgla i ~90% jest emitowane do atmosfery. Z pirytu Hg uwalnia się w temperaturze 300–400°C przy ograniczonej dostępności tlenu (Liu i in., 2000; Guo i in., 2003; Wagner i Hlatshwayo, 2005; Lopez-Anton i in., 2011; Zhong i in., 2016). Inne związki Hg rozkładają się, uwalniając Hg do atmosfery w 80°C w przypadku HgCl₂ oraz w 170–250°C, w przypadku HgS i HgO (Lopez-Anton i in., 2011; Zhong i in., 2016). To wszystko może wyjaśniać wysokie stężenia Hg (0,14 do 2,4 µg m⁻³) w powietrzu nad gorącymi punktami na składowiskach. Ogólne średnie stężenie gazowej rtęci na tych składowiskach wyniosło 0,89 µg m⁻³. Wcześniej Pyta i in. (2009) podali stężenie Hg w zanieczyszczonym powietrzu Górnego Śląska w zakresie 0,004–0,009 µg m⁻³, a poziom Hg z erupcji wulkanicznych to 0,004–0,13 µg m⁻³ (Bagnato i in., 2014). Stężenia Hg z samozagrzewających się odpadów węglowych są 98 razy wyższe niż w powietrzu regionów przemysłowych (w porównaniu z Pyta i in., 2009), gdzie węgiel jest komercyjnie spalany dla pozyskania energii elektrycznej i ciepłej (Nádudvari i in., 2022). Badania wykazały, że stężenie Hg w pyle zawieszonym wahało się od 0,11 do 2,20 ng m⁻³. Wynika z tego, że średnie stężenie Hg w pyle powietrznym wokół gorących miejsc na składowiskach jest ponad 22-krotnie wyższe niż dopuszczalne polskie normy roczne dla stężenia Hg w powietrzu (RMNRF, 1998). To wskazuje na uruchamianie Hg i migrację w obrębie otoczenia składowisk i w ich sąsiedztwie.

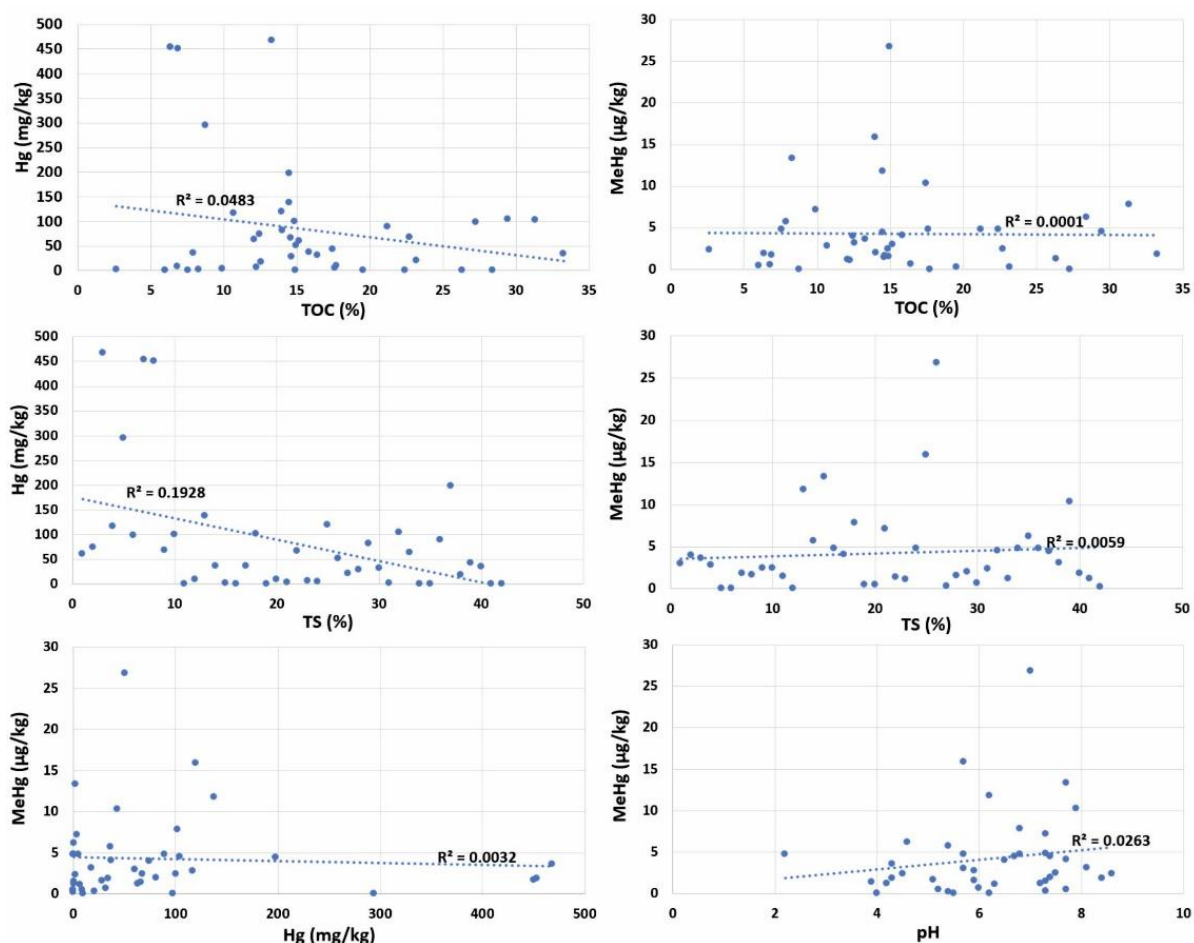
3. Wzbogacanie tworzenia Hg i MeHg podczas spalania odpadów węglowych

Wysokie stężenia Hg stwierdzono w emitowanych gazach, również próbki odpadów węglowych zawierały podwyższony poziom Hg (~100–1078 mg/kg) odzwierciedlający mobilizację/parowanie Hg z głębszych części składowisk (Nádudvari i in., 2021a, 2022; Tabela 1, 3). W przypadku inicjalnego etapu samozagrzewania, w którym temperatura wahała się w zakresie 0,1–51,1°C, stężenie Hg wynosiło zaledwie 0,1–1,4 mg/kg (Abramowicz i in., 2021), co generalnie zgadza się z nieaktywnymi termicznie odpadami węglowymi (0,2 do 0,5 mg/kg) (Nádudvari i in., 2021a) lub węglami z GZW (0,1–0,4 mg/kg) (Hlawiczka i in., 2003). Wysokie stężenia Hg na składowiskach samozagrzewających się stanowią poważny problem, a poziomy stężeń przekraczają dopuszczalne wartości (Dz. U. - poz. 1395, Dz.U., 2016; Nádudvari i in., 2021a). Porównywalnie podwyższone zawartości Hg (>240 mg/kg) stwierdzono na terenach wydobywania rtęci (Higuera i in., 2014).

Wysokie stężenia Hg i specyficzne środowisko na samozagrzewających się składowiskach odpadów powęglowych spowodowało powstawanie wysokich stężeń metylortęci (MeHg; 0,05–26,8 µg/kg, Tabela 3) i zostało po raz pierwszy opisane na powierzchni składowisk przez Nádudvari i in. (2022) jako poważne zagrożenie. MeHg ma niekorzystne skutki zdrowotne, takie jak neuro-, cyto-, nefro- i immunotoksyczność, teratogenność i jest najbardziej szkodliwą formą Hg ze względu na jej wysoką biodostępność (Hamasaki i in., 1995; Clarkson, 1997; Mergler i in., 2007; Parks i in., 2013). Nie było korelacji ani trendów między stężeniami MeHg a Hg pierwiastkowego, TS, TOC i pH (Rys. 6), co jest niezgodne z danymi literaturowymi (Miller i Akagi, 1979; Wright i Hamilton, 1982; Gilmour i in., 1992; Hintelmann i in., 1995; King i in., 1999). Ponadto nie stwierdzono zależności między niskim pH a wysokim stężeniem MeHg, tj. kwaśne pH wskazywało na zmniejszoną ilość MeHg, prawdopodobnie mobilizowanego do otoczenia składowiska.

Tabela 3. Poziomy stężenie metali ciężkich i MeHg w próbkach z tego badania (Nádudvari i in., 2022).

kod próbki	opis próbki	mg/kg																											Hg (AAS)	w %									
		TOC pH (%)	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	As	U	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	La	Cr	Ba	W	Sc	Tl	Ga	Se	Hg	MeHg		Fe	S	Ca	P	Mg	Ti	Al	Na	K	
odpady węglowe w Czerwionce-Leszczynach																																							
CZ1B	termicznie zmienione+bitum	5,7	15,2	<0,5	27,5	24,4	61	<0,5	23,5	8,6	232	<5	1,9	6,5	44	<0,5	<0,5	0,5	25	12,8	36,4	157	<0,5	6,6	<0,5	6	<2	21,9	60,1	2,99	1,77	0,5	0,06	0,029	0,32	0,01	2,02	0,01	0,42
CZ1C	termicznie zmienione	6,5	12,5	<0,5	29,4	26,4	80	<0,5	37,9	16	353	<5	1,9	6,2	24	<0,5	<0,5	0,7	26	11,8	25,8	134	<0,5	6,1	<0,5	6	<2	26,6	74,1	3,99	2,51	0,79	0,05	0,024	0,36	0,016	1,82	<0,01	0,42
CZ2	termicznie zmienione	4,3	13,3	5,4	128,2	624,0	307	<0,5	65,3	14,6	431	12	1,4	6,9	59	<0,5	2,7	0,5	27	14,6	128,5	367	0,6	5,6	<0,5	9	<2	109,5	468,0	3,57	12,58	2,12	0,03	0,026	0,19	0,008	3,12	0,02	0,47
CZ3	termicznie zmienione	5,9	10,7	<0,5	39,4	65,2	131	<0,5	50,5	20,1	719	5	2,2	12,1	63	<0,5	0,7	0,5	39	32,6	37,2	346	<0,5	7,1	<0,5	9	<2	23,5	116,9	2,78	8,43	0,81	0,14	0,072	0,33	0,025	3,56	0,02	0,42
CZ4	termicznie zmienione	6,2	8,8	0,6	47,9	258,7	233	<0,5	42	13,6	260	7	2,2	9,2	82	<0,5	0,7	0,8	30	19,6	44,5	293	<0,5	7,4	<0,5	8	<2	90,8	294,3	<0,05	3,78	0,81	0,06	0,04	0,22	0,009	3,54	0,02	0,51
CZ5	termicznie zmienione+bitum+siarka	4	27,3	<0,5	35,7	24,6	56	<0,5	35,1	15,5	241	6	1,7	4,6	53	<0,5	0,8	<0,5	29	10,3	19,2	223	<0,5	5,1	<0,5	<5	<2	27,0	97,8	<0,05	2,62	1,35	0,05	0,024	0,24	0,011	0,97	<0,01	0,29
CZ6	termicznie zmienione+bitum+siarka	4,3	6,4	<0,5	37,1	58,3	125	<0,5	59,9	21,3	454	<5	2,2	13,8	136	<0,5	1,2	<0,5	50	35,7	60,3	499	<0,5	10,2	0,6	9	<2	281,8	453,3	1,86	5,61	3,83	0,09	0,063	0,35	0,014	6,63	0,04	0,65
CZ7	termicznie zmienione	5,1	6,9	<0,5	41,6	55,3	179	<0,5	50,8	18,3	318	9	2,1	14,4	194	<0,5	0,8	0,8	43	36,9	44,7	632	<0,5	9,1	0,7	12	<2	165,9	450,3	1,65	4,15	3,41	0,22	0,139	0,30	0,015	7,18	0,03	0,59
CZ8	termicznie zmienione+bitum+siarka	4,5	22,7	0,6	37	21,1	35	<0,5	29	13,8	61	<5	1,5	6,6	50	<0,5	<0,5	0,5	31	13,5	31,5	163	<0,5	4,9	<0,5	6	<2	37,9	67,7	2,41	1,35	1,21	0,04	0,042	0,15	0,013	1,83	0,01	0,32
odpady węglowe w Bytomiu																																							
BY1	termicznie zmienione	7,5	14,8	<0,5	41,2	101,6	431	<0,5	23,9	8,9	362	6	1,5	8	29	3,2	1,2	0,5	28	9,9	20,9	86	<0,5	4,4	0,6	<5	<2	31,2	100,2	2,45	1,94	4,69	0,55	0,016	0,33	0,015	1,14	<0,01	0,25
BY2	termicznie zmienione	7,3	14,9	0,5	48,3	148,8	611	<0,5	30	11,5	839	9	2,1	9,8	39	5,1	1,3	<0,5	39	14	49,8	123	<0,5	5,5	<0,5	5	<2	0,7	0,6	1,48	2,99	1,1	0,72	0,025	0,48	0,022	1,7	0,01	0,27
BY3	termicznie zmienione+siarka	5,5	17,7	0,8	36,2	23,1	102	<0,5	24,2	8,8	424	<5	1,7	7,4	61	<0,5	0,7	<0,5	28	12,8	25,3	62	<0,5	6,1	<0,5	5	<2	4,2	9,8	<0,06	2,33	0,5	1,52	0,017	0,99	0,016	1,53	<0,01	0,29
BY4	termicznie zmienione+bitum+siarka	6,2	14,5	<0,5	27	27,2	79	<0,5	20,5	8,2	1848	<5	1,7	9,9	98	<0,5	0,6	<0,5	45	10,7	32,9	112	<0,5	13	<0,5	<5	<2	35,5	138,0	11,80	11,60	6,03	2,18	0,079	1,58	0,02	0,97	<0,01	0,22
BY5	termicznie zmienione	5,4	7,9	1	45,9	65,4	229	<0,5	34,1	11,5	1880	<5	2,1	10,3	73	1,1	1,1	<0,5	65	16,3	105,6	131	2,2	5,7	<0,5	6	<2	12,9	36,5	5,69	3,45	0,57	1,15	0,066	0,61	0,034	2,04	0,02	0,37
BY6	termicznie zmienione	7,7	8,3	<0,5	33	300,5	1734	0,7	23,4	9,1	1104	23	1,6	7,7	42	11,9	0,5	<0,5	30	11	42,4	112	<0,5	4,1	0,6	<5	<2	1,3	2,0	13,30	2,54	0,51	4,15	0,02	2,21	0,012	1,3	0,01	0,21
BY7	termicznie zmienione+bitum	5,7	7,6	0,6	42,7	130,9	622	<0,5	33,7	11,4	1732	9	1,4	8,9	34	5,5	<0,5	0,5	55	13,4	55	112	0,5	5,3	<0,5	6	<2	0,3	0,2	4,77	2,94	0,3	1,82	0,039	1,14	0,024	1,73	0,02	0,3
BY8	termicznie zmienione+bitum	7,7	15,8	<0,5	39,7	273	1207	0,5	27,9	10,2	1258	13	1,4	8,1	30	8,1	0,7	<0,5	44	11,2	53,3	92	<0,5	4,9	0,7	<5	<2	26,7	37,1	4,06	2,79	6,82	1,49	0,028	0,89	0,02	1,49	0,01	0,23
BY9	termicznie zmienione+bitum	6,8	31,3	<0,5	55,5	125,5	508	<0,5	18,4	7,6	1013	9	1,2	6,2	32	4,2	1	<0,5	44	8,2	32,9	89	1	3,7	0,5	<5	<2	43,6	102,2	7,80	2,58	3,23	0,82	0,032	0,42	0,019	1,07	<0,01	0,21
BI1	termicznie zmienione	7,7	6,0	<0,5	32,6	24,5	123	<0,5	29,1	8,4	285	<5	1,8	10,7	19	<0,5	<0,5	0,6	41	18,5	47,4	99	<0,5	6,8	<0,5	9	<2	0,1	0,2	0,46	1,82	2,17	0,05	0,017	0,59	0,023	2,84	0,02	0,40
BI2/1	termicznie zmienione	5,2	6,8	<0,5	26,4	68,6	213	<0,5	19,3	6,5	310	<5	1,4	8,5	19	1,6	0,5	0,7	29	15,5	41,1	100	<0,5	3,7	<0,5	6	<2	2,4	8,6	0,47	1,46	0,76	0,65	0,015	0,57	0,018	1,80	0,01	0,36
BI2/2	termicznie zmienione	7,3	9,9	<0,5	26,4	119,3	233	<0,5	10,6	3,2	181	5	1,1	5,4	40	2,0	0,7	<0,5	22	6,9	16,4	91	<0,5	3,3	<0,5	<5	<2	3,2	3,7	7,14	1,08	23,45	0,59	0,010	0,28	0,017	0,80	0,02	0,15
BI3	termicznie zmienione	3,9	14,6	1,9	48,3	143,6	285	<0,5	27,0	6,3	385	9	1,5	6,9	32	1,4	1,6	0,6	42	9,3	73,3	288	0,8	4,2	<0,5	<5	<2	9,8	66,0	1,38	2,52	1,22	0,94	0,025	0,25	0,025	1,06	<0,01	0,23
BI4	termicznie zmienione	6,3	12,3	1,0	43,6	68,2	277	<0,5	30,9	12,3	1489	8	1,9	6,7	65	1,1	1,3	0,7	78	10,4	101,3	115	1,7	5,8	<0,5	6	<2	1,0	6,8	1,08	3,53	0,71	3,02	0,051	1,31	0,055	1,54	0,02	0,31
BI5	termicznie zmienione+żużel	7,3	17,6	3,2	71,9	205,4	885	<0,5	35,0	12,0	11749	13	3,3	10,8	196	5,0	2,1	0,5	509	16,8	647,2	317	60,3	8,3	0,8	7	<2	2,5	5,2	4,79	6,69	0,60	8,10	0,354	1,73	0,109	1,75	0,08	0,27
BI6	termicznie zmienione	5,7	14,0	<0,5	17,0	48,7	83	<0,5	17,2	5,3	261	<5	1,0	3,9	65	<0,5	<0,5	<0,5	23	6,1	39,3	78	0,5	3,0	<0,5	<5	<2	43,6	119,6	15,90	1,96	28,13	1,55	0,022	0,21	0,025	0,95	<0,01	0,21
BI7	termicznie zmienione	7	15,0	1,0	37,5	64,3	303	<0,5	27,4	8,9	3867	6	1,8	7,8	71	1,8	0,7	0,5	94	11,5	168,6	112	16,2	5,9	<0,5	<5	<2	14,1	50,9	26,80	3,29	1,57	2,93	0,079	1,17	0,033	1,30	0,02	0,25
BI8	termicznie zmienione	7,3	23,2	<0,5	30,3	23,3	86	<0,5	24,6	9,9	394	<5	1,9	5,0	324	<0,5	1,1	<0,5	22	7,0	24,9	41	<0,5	4,7	<0,5	<5	<2	16,2	20,7	0,28	1,92	3,77	1,59	0,016	1,18	0,016	0,92	<0,01	0,20
BI9	termicznie zmienione	5,9	14,7	<0,5	30,8	59,3	112	<0,5	29,4	10,6	356	7	1,6	8,1	22	<0,5	1,1	<0,5	34	11,8	27,2	67	<0,5	5,0	<0,5	5	<2	3,9	28,4	1,57	2,13	2,75	0,34	0,030	0,48	0,025	1,56	0,01	0,34
BI11	termicznie zmienione+bitum	7,4	14,0	1,6	64,4	211,1	1081	0,6	33,0	10,2	5627	14	1,9	7,7	63	9,1	1,4	0,9	114	15,2	108,7	153	13,7	4,7	0,6	7	<2	16,8	81,5	1,97	8,26	0,90	2,46	0,083	0,99	0,032	1,99	0,03	0,29
BI12	termicznie zmienione+bitum	6	16,4	0,6	44,2	34,2	136	<0,5	30,2	9,9	920	<5	1,9	8,5	42	0,6	0,8	0,6	66	12,3	64,5	86	3,5	4,9	<0,5	<5	<2	5,6	31,7	0,64	2,25	0,94	1,12	0,038	0,69	0,034	1,25	<0,01	0,28
BI13	przepalone odpady (klinker)	8,6	2,6	1,2	54,0	139,8																																	



Rysunek 6. Korelacje pH – Hg – MeHg – TS i TOC w 42 próbkach (Nádudvari i in., 2022).

Brakowało również genów drobnoustrojów odpowiedzialnych za metylację Hg; obecny był tylko gen *merA* (Nádudvari i in., 2022). Gen ten koduje centralny enzym w operonie, który chroni mikroorganizmy zamieszkujące składowiska poprzez skuteczną detoksykację pochodnych Hg i jest odpowiedzialny za redukcję Hg^{2+} do lotnej Hg^0 (Boyd i Barkay, 2012). Zatem wyniki te sugerują, że tworzenie się MeHg na składowiskach jest abiotyczne. Jednak MeHg jest głównie wytwarzana w przyrodzie przez mikroorganizmy (Hsu-Kim i in., 2013) i występuje najczęściej w środowiskach beztlenowych (Gilmour i in., 2013; Podar i in., 2015).

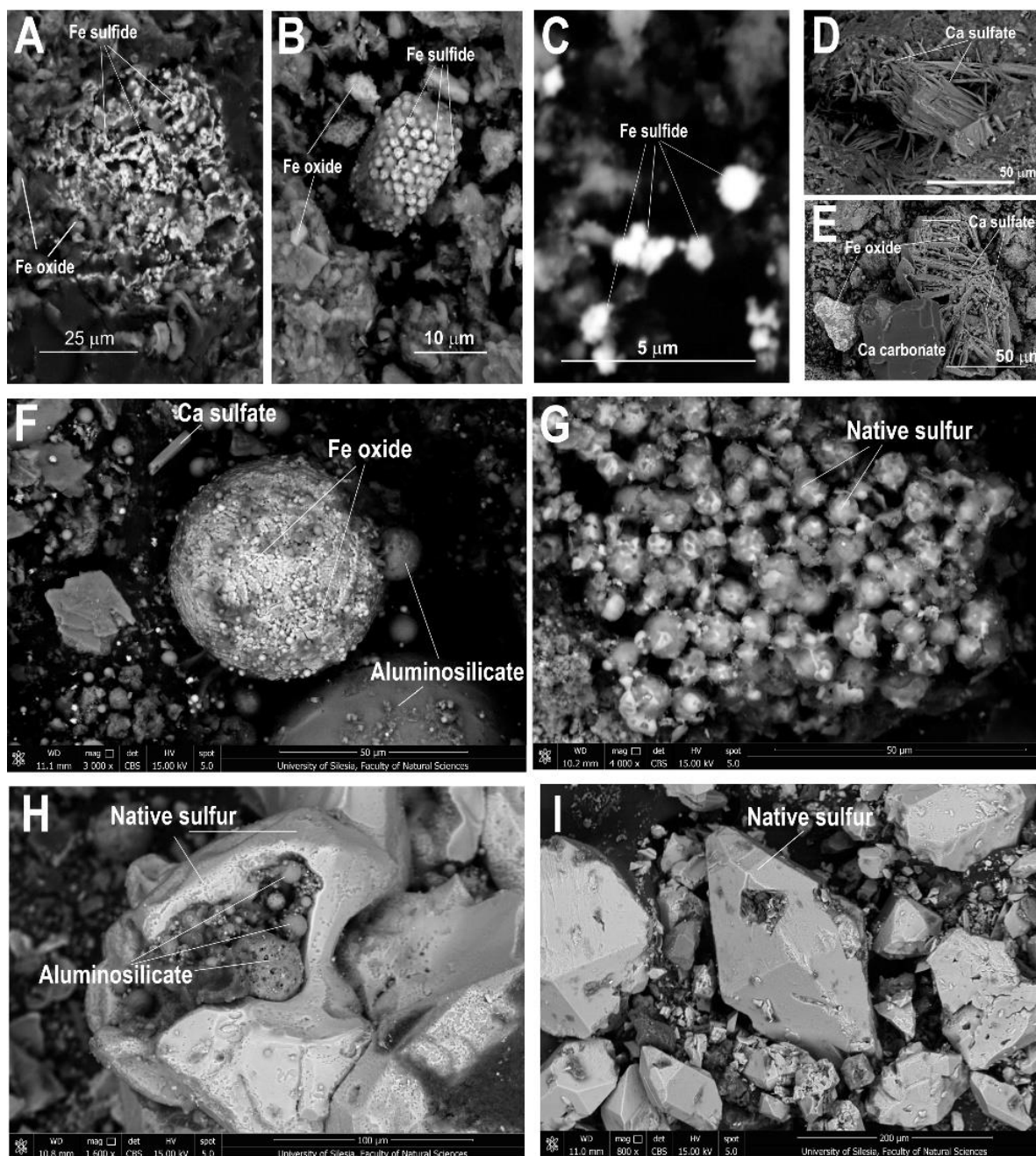
Mechanizm metylacji Hg na hałdach jest prawdopodobnie chemiczny. Powszechnie wiadomo, że metylacja Hg zachodzi w wyniku reakcji fotochemicznych i reakcji wolnych rodników metylowych w warunkach otoczenia w środowisku wodnym (Tanaka i in., 1978; Ullrich i in., 2001; Celó i in., 2006) lub w fazie gazowej (Trotman-Dickenson i Steacie, 1950; Ogihara i in., 2020). Potencjalne czynniki metylujące mogą obejmować małe cząsteczki organiczne, takie jak etan, jodek metylu i siarczek dimetylu (Ogihara i in., 2020; Celó i in., 2006) oraz większe organiczne składniki, takie jak kwasy fulwowe i huminowe (Lee i in., 1985; Weber i in., 1985; Ullrich i in., 2001; Celó i in., 2006). W reakcji te dwa kwasy doprowadziły do metylacji i katalizy nieorganicznej rtęci przez jony Fe^{3+} i Cu^{2+} . Wszystkie kwasy fulwowe mogą metylować nieorganiczną Hg, ale związki o niższej masie cząsteczkowej (<200 Da) są najbardziej reaktywne (Falter, 1999; Segade i in., 2010). Frakcje polarne zawierały kwasy: karbaminowy, N,N-dietylokarbaminowy i N-etylo-N-propylokarbaminowy oraz produkty reakcji kwasu węglowego z amoniakiem i ewentualnie rodniki alkilowe (Rys. 2D, E). Źródła alkoholu diacetonowego, kwasu mlekowego i fumarowego oraz glicerolu (Rys. 2D) prawdopodobnie pochodzą z pirolizy sacharydów. Śladowe kwasy dikarboksyłowe (Rys. 2E) są prawdopodobnie końcowymi produktami utleniania prekursorów alifatycznych. Obecność

izochinolin (IQ) w próbkach może sugerować tworzenie się kompleksów z nieorganiczną rtęcią (np. IQHgCl_2 , IQ_2HgCl_2 , Ahuja i Garg, 1972), które mogą wspomagać wzbogacanie i transport Hg (Nádudvari i in., 2022). Odnotowano fotochemiczne tworzenie się MeHg przez kwas octowy, kwas propionowy, metanol lub etanol, chlorek rtęciowy w wodzie lub pary Hg w fazie gazowej (Akagi i Sakagami, 1972; Takizawa i in., 1976). Hayashi i in. (1979) zsyntetyzowali MeHg w mieszaninie reakcyjnej aminokwasów alifatycznych i chlorku rtęci przez napromieniowanie ultrafioletowe. Według Faltera (1999) reakcja metylacji $\text{Hg}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{Hg}^+ + \text{CO}_2$ może tworzyć przez destylację z parą wodną, w której kwas octowy może dekarboksylować do CO_2 i grupy metylowej wiążącej się z Hg^{2+} . Kwasy octowy, mlekowy, karbaminowy i dietylokarbaminowy zidentyfikowano metodą GC-MS we frakcjach polarnych większości badanych próbek (Rys. 2D). Kwas octowy, aldehyd octowy, metanol, etanol, propanol oraz wysoki poziom amoniaku były powszechnie spotykane w gazach emitowanych przez składowiska (Tabele 2). Były również zidentyfikowane wcześniej przez Kruszewskiego i in. (2018; 2020) w gazach emitowanych przez hałdy. Ponadto, mechanizm łańcucha wolnorodnikowego jest dobrze znanym procesem zachodzącym podczas termicznego krakingu węglowodorów (Roberts i Caserio, 1965; Hemelsoet i in., 2008) i jest innym, prawdopodobnym sposobem metylacji Hg. Takie środowisko jest bardzo powszechne na hałdach. Temperatury wewnątrz hałd wahają się od 200 do 800°C, co powoduje rozległe powstawanie wolnych rodników i reakcje między tworzącymi się związkami organicznymi. Przykładowo piroliza monomeru ligniny w temperaturze 600°C wykazała powstawanie rodników metylowych, które mogą być odpowiedzialne za złożone procesy alkilacji (Shukla i in., 2010; Georganta i in., 2017) oraz metylację Hg (Zhou i in., 2020). Związki organiczne zidentyfikowane w próbkach i emitowanych gazach, takie jak kwasy organiczne (Rys. 2D) lub wolne rodniki metylowe, są typowe w takich środowiskach spalania i mogą być odpowiedzialne za powstawanie MeHg (Nádudvari i in., 2022).

4. Zanieczyszczenia toksycznymi metalami ze składowisk odpadów węglowych

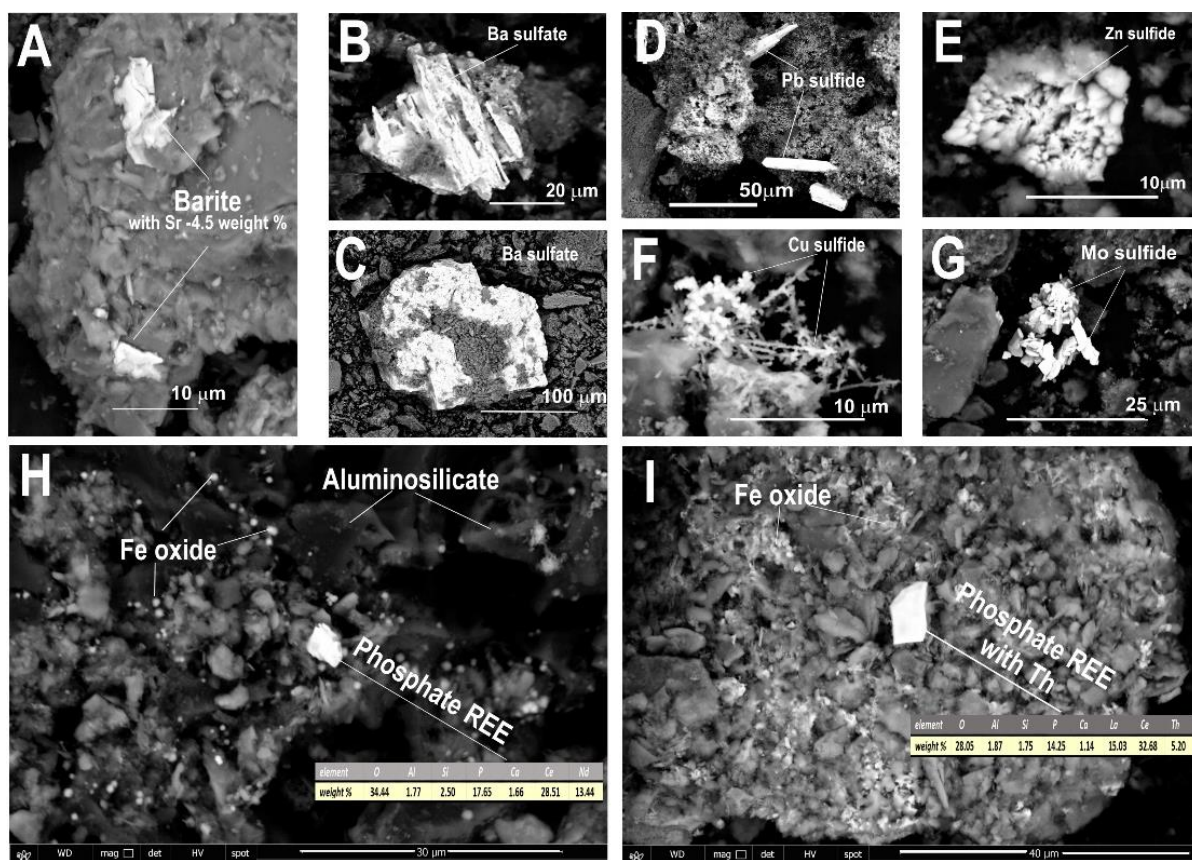
Próbki odpadów powęglowych poddane wpływowi termicznemu zawierające bitumin pirolityczny są koloru czarnego, szarego lub szarobeżowego. Składają się głównie z kwarcu, muskowitu, minerałów ilastych: kaolinitu i illitu, skaleni K i Na, chlorytu, framboidalnego pirytu i minerałów węglanowych, takich jak syderyt, syderyt magnezytowy, kalcyt i dolomit (Nádudvari i in., 2020a; 2021a). Minerale ilaste zaczynają tracić wodę podczas ogrzewania, chociaż ich struktury nie mogą zostać zniszczone przez ciepło. Przy wysokiej temperaturze dochodzi do wypalenia - utworzenia klinkieru o różowo-beżowej barwie, zawierającego niewielką ilość lub nie zawierającego minerałów ilastych (Nádudvari i in., 2021a). Podczas samozagrzewania wysokie temperatury przekształcają kaolinit w mulit, illit w muskowit oraz powodują powstawanie hematytu, siarki elementarnej i trydymitu (Grapes, 2006). Najczęściej zidentyfikowanymi minerałami metalonośnymi na obrazach BSE są agregaty i submikroskopowe ziarna tlenków Fe w zakresie od 1 do 500 μm . Siarczek Fe (piryt) był rzadko zidentyfikowany w odpadach poddanych oddziaływaniu termicznemu z powodu rozkładu pirytu w wyższych temperaturach (Nádudvari i in., 2020a). Ślady pirytu występowały w postaci agregatów submikroskopowych (Rys. 7A), a niektóre z nich przypominały framboidy (Rys. 7B). Niektóre kuliste siarczki Fe miały małe rozmiary, 1–5 μm , (Rys. 7C) i powstały w środowiskach redukcyjnych w wyniku procesów wtórnej krystalizacji. Część piryków nie zmieniła się w procesach termicznych, ponieważ znajdowała się w nienaruszonych termicznie cząstkach węgla. Gips jest również powszechny w formie typowych płytkowych kryształów (Rys. 7F) i agregatów krystalicznych. (Rys. 7D). Niektóre gipsy miały kształty „różowy pustynny” (Rys. 7E), powstałe w suchych warunkach atmosferycznych, co wskazuje na krystalizację z wód bogatych w siarczan w warunkach wysokiego parowania podczas

samoogrzewania (Rys. 7D, E). Obecność siarczanów Ca i Fe w odpadach sugeruje rozwój procesów odwadniania kwaśnych odpadów (AWD) na składowiskach. Podczas utleniania pirytu jony Fe^{3+} oprócz siarczanów tworzą również tlenki lub wodorotlenki Fe, takie jak getyt. Siarka elementarna i salmiak wykwitwały w wielu próbkach (Nádudvari in., 2020a). Siarka rodzima tworzy drobnoziarniste agregaty (Rys. 7G) i izolowane kryształy (Rys. 7I), czasami wykazując dowody rozpuszczania i erozji (Rys. 7H). Na ogół rodzime agregaty siarki miały wielkość do kilku centymetrów. Wiele takich próbek odpadów węglowych charakteryzuje się wysoką zawartością siarki 13,5-30 % (Tabela 3) (Nádudvari i in., 2022). Powłoka organiczna zwykle otacza siarkę elementarną, prawdopodobnie utworzoną przez mikroorganizmy (Kruszewski, 2013, 2019; Nádudvari i in., 2020a).



Rysunek 7. Obrazy BSE z samonagrzewających się odpadów węglowych. Minerale Fe (A, B, C), siarczany Ca (D, E) i siarka rodzima (G, H, I) (Nádudvari i in., 2022).

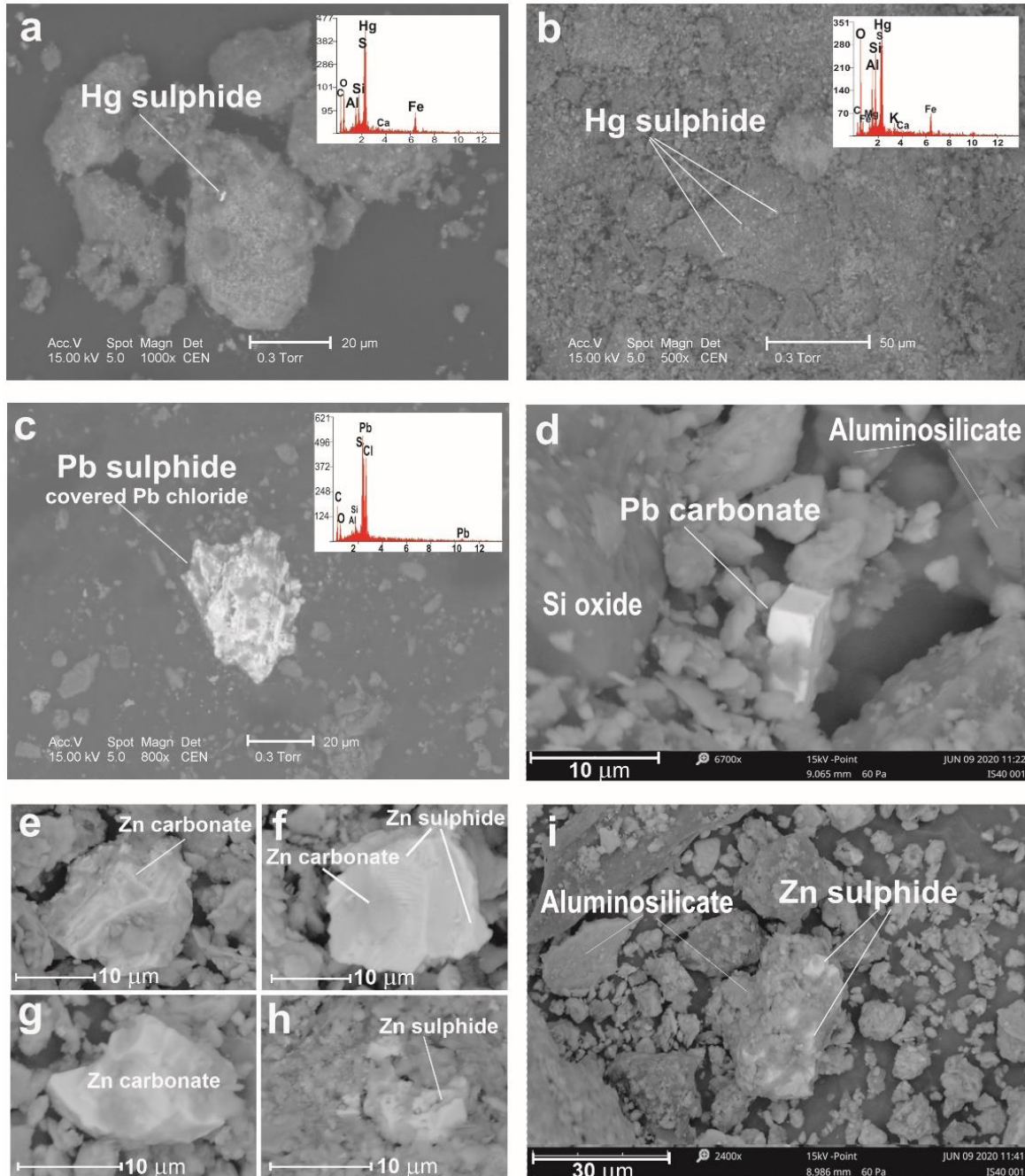
Fosforany występowały z pierwiastkami ziem rzadkich (REE), takimi jak Ce i Nd (Rys. 8H) lub rzadko z La i Ce, zawierającymi znaczne ilości Th (Rys. 8I). Baryt był często identyfikowany (Rys. 8A-C) z postaciami krystalicznymi, płytkowymi ziarnami o wielkości do 300 μm (Rys. 8C). Stront (maks. 4,5% wag.) stwierdzono w widmach EDS niektórych barytów (Rys. 8A). Tor był powiązany z cyrkonem, monazytem, apatytem, ksenotymem i minerałami ilastymi (Rys. 8I). Przeprowadzono szczegółowe pomiary radioaktywności odpadów węglowych zawierających pierwiastki promieniotwórcze U i Th. Ilości materiałów sypkich dają moc dawki wewnętrznej, która nie powinna przekraczać wartości 1 mSv y^{-1} (jedność), $I \leq 1$. Obliczone wartości I wraz z poszczególnymi wkładami ^{40}K , ^{226}Ra i ^{232}Th nie przekroczyły wartości krytycznej 1 dla indeks I, a wszystkie próbki miały średni I równy 0,59. Zmierzone moce dawek dla badanych składowisk i ich otoczenia są wyższe niż średnia ważona dla populacji, ale mieszczą się w zakresie mocy dawek promieniowania ziemskiego (Nádudvari i in., 2022).



Rysunek 8. Obrazy BSE minerałów metalonośnych i siarki z termicznie przeobrażonych odpadów węglowych. Baryt (A,B,C); siarczki Pb, Zn, Cu, Mo (D,E,F,G); i fosforan ziem rzadkich (H,I) (Nádudvari i in., 2022).

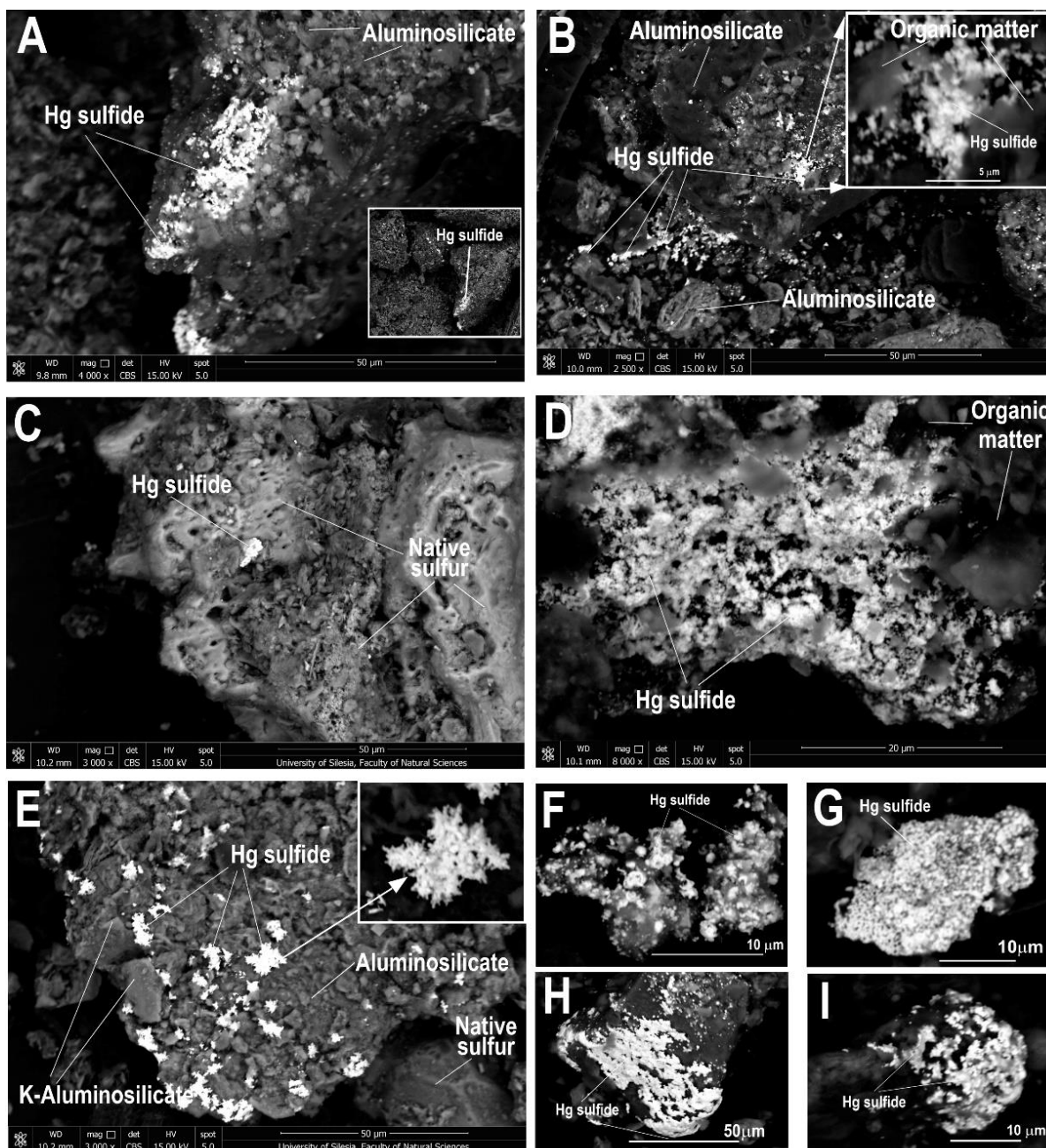
Samozagrzewanie ma istotny wpływ na rozkład i koncentrację pierwiastków Pb, Cd, Zn, Hg i As, i są wzbogacone w termicznie zmienionych odpadach i próbkach zawierających bitumin pirolityczny (Tabele 1, 3). Warto zauważyć, że wypalone odpady mogą również zawierać wyższe stężenia pierwiastków śladowych, tj. Pb, Cd, Cr, Zn, As (Tabele 1, 3), oraz że w tym materiale brakuje materii organicznej (Nádudvari i in., 2021a). Ponadto występowanie niskiego pH (3,0–4,5) może pomóc w mobilizacji tych pierwiastków (Tabele 1, 3). Wysokie stężenia metali ciężkich: Hg, Zn, Fe, Cu, Ba i Pb pozwalają na identyfikację źródłowych faz mineralnych i ich zmian (Tabele 1, 3). W celu identyfikacji HgS, próbki odpadów węglowych zostały przesiane. Frakcję $<0,2 \text{ mm}$ przygotowano w oddzielnych

porcjach do obrazowania SEM i mikroanalizy EDS; dlatego minerały metalonośne w drobnych frakcjach mogły być widoczne z lepszym szczegółów w pracy Nádudvari i in., (2022) w porównaniu z pracą Nádudvari i in., (2021a). Ołów występuje w postaci galeny, której powierzchnia może ulec utlenieniu i wykazuje ślady wietrzenia lub w postaci krystalicznych węglanów ołowiu (<10 µm), prawdopodobnie cerusytu (Nádudvari i in., 2021a). Również chlor znajdujący się w widmie EDS może odpowiadać fazie, takiej jak kotunnit (PbCl₂) krystalizujący na galenie (Rys. 9). Fazy mineralne Zn, takie jak sfaleryt i smithsonit, mogą być wszechobecne w odpadach węglowych. Mogą pochodzić z węgla i skał węglonośnych, występując w postaci ziaren krystalicznych (<20 µm) lub mogą tworzyć agregaty >30 µm z materią organiczną i glinokrzemianami (Nádudvari i in., 2021a) (Rys. 9).



Rysunek 9. Obrazy BSE z odpadów węglowych poddanych oddziaływaniu termicznemu. Zdyspergowany HgS w glinokrzemianach i węglanach (a,b); cząstka galeny PbS pokryta chlorkiem Pb (c); Cząstka PbCO₃ (d); Siarczki i węglany Zn (e-i) (Nádudvari i in., 2021a).

Inne metale występują jako siarczki metali, takie jak CuS, kowelit lub chalkozyn (Rys. 8F), MoS₂, molibdenit (Rys. 8G), HgS, cynober lub metacynober (Rys. 10A–I). Występowanie drobnokrystalicznego HgS tworzyło cienkie, nieregularne nagromadzenia na krawędziach ziaren glinokrzemianu (Rys. 10B i I). Krystalizacja HgS spowodowała powstanie warstwy o grubości kilku μm (Rys. 10G,H) lub mineralizacja HgS często występuje jako izolowane agregaty krystaliczne o rozległych strukturach przestrzennych (Rys. 10E, F). Minerale Hg w odpadach samoogrzewających się występują głównie w postaci siarczków (cynobru i metacynobru) oraz Hg rodzimej. Chociaż znanych jest około 90 minerałów rtęci w kombinacjach z Cl, As, Sb, Pb, Cu, Ag, Te itp., cynober jest dominującą i uważaną za najbardziej stabilną formę HgS. Jednak Dickson i Tunell (1959) wykazali, że cynober zamienia się w metacynober w 344°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Cynober może krystalizować z roztworów hydrotermalnych w stosunkowo niskich temperaturach (<200°C, Hazen i in., 2012). Tworzenie się HgS w warunkach alkalicznych jest również możliwe, ponieważ samozagrzewanie odbywa się przy ograniczonym dopływie tlenu, a pH w wielu próbkach jest obojętne lub zasadowe (Nádudvari i in., 2020a; 2021a). Dlatego takie warunki sprzyjają stabilizacji cynobru (Svensson i in., 2006).



Rysunek 10. Obrazy BSE siarczków Hg w różnych formach występujących w z samoogrzewających się odpadach węglowych (Nádudvari i in., 2022).

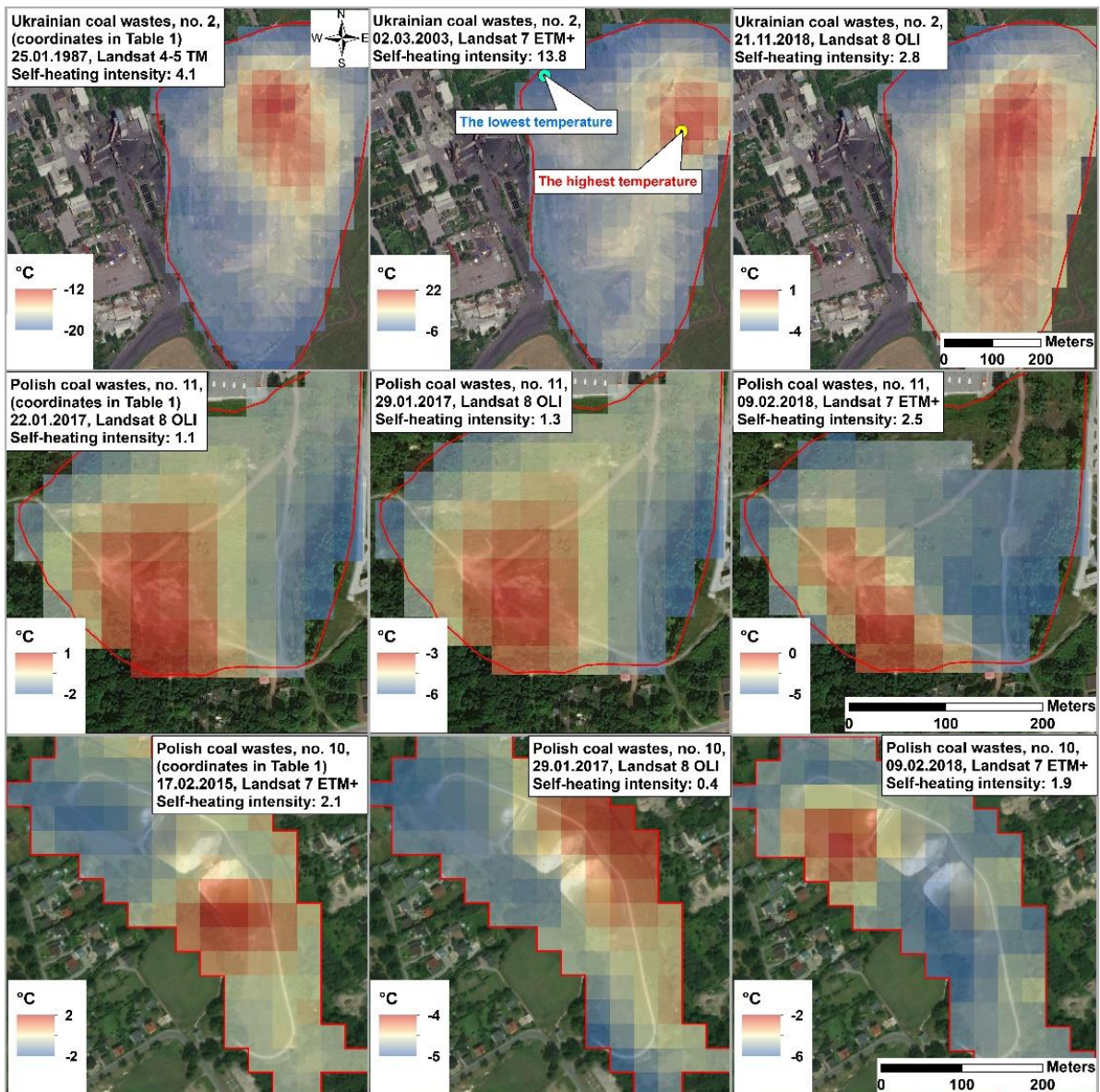
5. Zanieczyszczenia związane z samzagrzewaniem odpadów węglowych

W publikacjach Nádudvari i in. (2021a, 2022) przedstawiono jaki efekt mogą mieć składowiska na środowisko, zwłaszcza w ich bezpośrednim sąsiedztwie. Wysoki poziom Hg, Pb, Cd, WWA i wielu innych TZO (Trwałe Zanieczyszczenia Organiczne), takich jak chlorowane WWA, heterocykliczne związki azotu i siarki, powstałe lub wzbogacone podczas samozagrzewania się tych składowisk, należy uznać za istotne zagrożenie dla środowiska. Według Dz. U. - poz. 1395, Dz.U., (2016), stężenia 2–3, 4 i 5–6 pierścieniowych WWA, jak również w szczególności Hg, Pb, As i Cd w wielu próbkach na składowiskach osiągnęły i kilkakrotnie przekroczyły dopuszczalne poziomy w glebach do 25 cm głębokości. W związku z tym, dożywotnie ryzyko zachorowania na raka jest znaczne z powodu nagromadzenia WWA i metali ciężkich na hałdach i dostęp do tych miejsc powinien być zabroniony (Nádudvari i in.,

2021a). Wysokie stężenie Hg w próbkach odpadów waha się od umiarkowanego do bardzo wysokiego zagrożenia ekologicznego i zdrowotnego. Ponadto lotna rtęć w emitowanych gazach i pyłe przekraczała w wielu przypadkach normy dopuszczalne (Nádudvari i in., 2022). Przekroczone dopuszczalne poziomy stężenie WWA i metali ciężkich należy rozpatrywać łącznie z obecnością MeHg w przypadku zamiaru ponownego wykorzystania lub rekultywacji takich odpadów.

6. Teledetekcja, możliwości monitorowania kamer termowizyjnych i klasyfikacja samozagrzewania

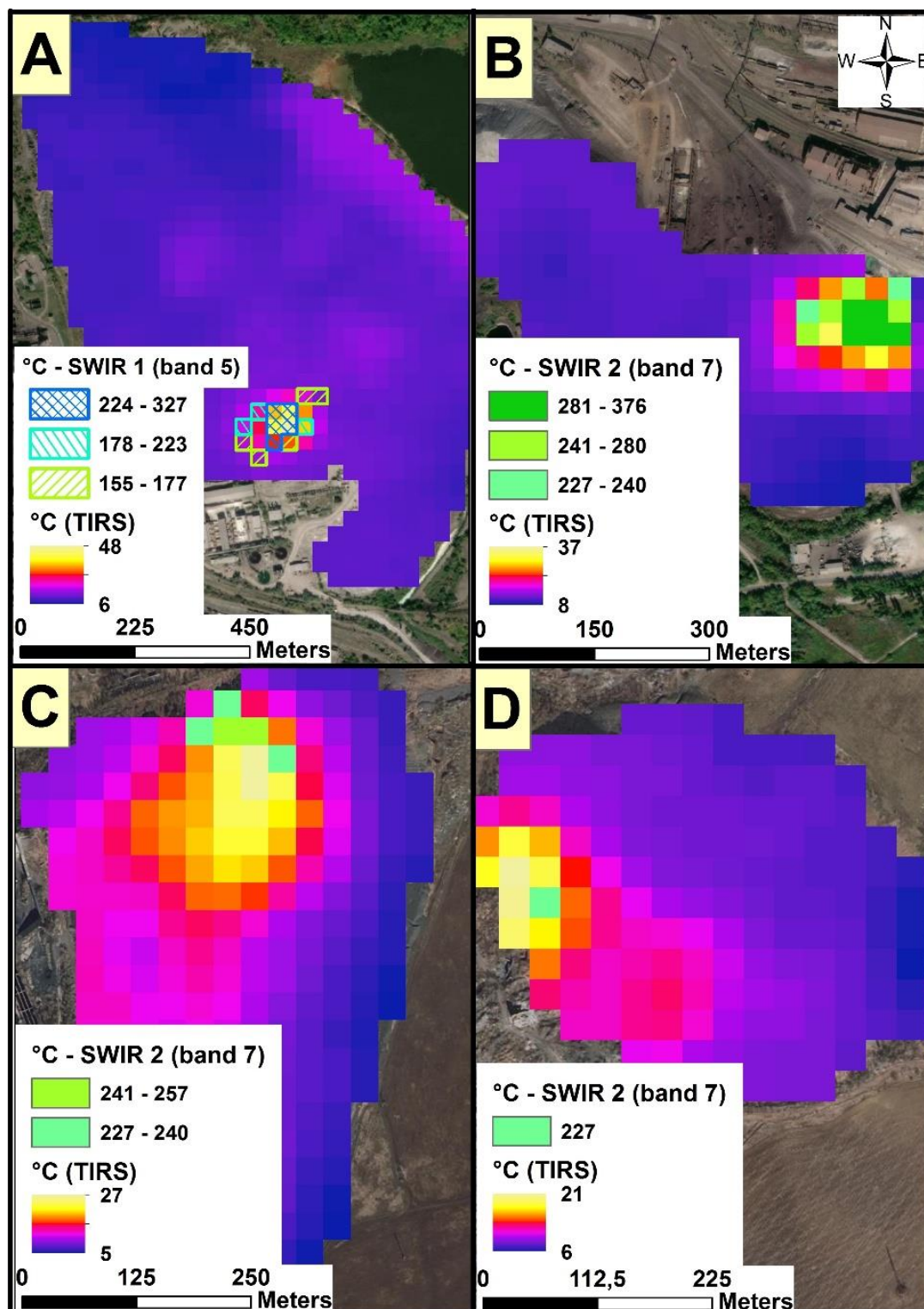
Opisane powyżej zagrożenia środowiskowe składowisk wymagają bezpieczniejszych i tańszych metod monitoringu w celu zlokalizowania i sklasyfikowania stopnia rozwoju gorących punktów. Ta część również stanowi kontynuację mojej pracy doktorskiej (Nádudvari, 2014) i została zaprezentowana głównie w pracy Nádudvari i in. (2021b) poprzez dodanie nowych elementów, tj. propozycję klasyfikacji pożarów odpadów węglowych, możliwości monitoringu za pomocą kamer termowizyjnych oraz zastosowanie wcześniej nieużywanych pasm do pokazywania ekstremalnie gorących powierzchni pokrywających duże obszary na składowiskach z Ukrainy (Nádudvari i in., 2021b). Do teledetekcji składowisk odpadów węglowych wykorzystano ogólnodostępną serię Landsat i obrazy ASTER (<https://earthexplorer.usgs.gov>), głównie obrazy pokrytych śniegiem oraz termiczne czujniki podczerwieni (TIRS), które z powodzeniem zostały zastosowane w pracy Nádudvari (2014). Samozagrzewanie się składowisk odpadów węglowych można uznać za anomalię powierzchni o wysokiej temperaturze. Jednak gorące powierzchnie na takich składowiskach z małymi obszarami (obszar gorącego punktu jest mniejszy niż czujnik satelitarny TIR) są trudne do wykrycia i odróżnienia od otaczających je wartości pikseli. Również w takich przypadkach temperatury zimnego powietrza mogą zaburzyć sygnał z samozagrzewającego się gorącego punktu, a reakcja termiczna czujnika TIR zostaje pomniejszona (Nádudvari i Ciesielczuk 2018; Nádudvari i in., 2021b). Ogólnie rzecz biorąc, zdjęcia pokryte śniegiem są doskonałą opcją do lokalizowania gorących punktów, ponieważ są one dostępne częściej (Nádudvari, 2014) niż zdjęcia nocne; jednak plusem obrazów nocnych jest to, że nie są zakłócone przez efekty słoneczne (Nádudvari i in., 2021c). Obrazy pokrywy śnieżnej mogą generować fałszywe wyniki, tj. małą ilość śniegu i rozproszenie śniegu spowodowane kształtem hałdy (Nádudvari i Ciesielczuk 2018). Istotna jest również rozdzielczość czujnika; np. Landsat 7ETM+ z 60 m TIR może wykryć mniej gorących punktów niż Landsat 8OLI o długości 100 m (Rys. 11 patrz polskie odpady węglowe nr 10), co czyni Landsata 7ETM+ najskuteczniejszym czujnikiem wykorzystywanym do takich celów (Nádudvari i in., 2021b).



Rysunek 11. Trzy reprezentatywne składowiska odpadów węglowych jako przykłady obliczania wskaźnika SHII (Nádudvari i in., 2021b).

Zwykle temperatura powierzchni na składowisku aktywnym termicznie waha się od 7°C do 85°C , ale w przypadku otwartego ognia może wynosić $>200^{\circ}\text{C}$ (Misz-Kennan, 2010). Ogólnie rzecz biorąc, w podgrzanym miejscu na składowisku różnica między temperaturą powierzchni i powietrza wynosi $>3^{\circ}\text{C}$ (Barosz, 2002; Tabor, 2002). Ponadto na strefy o wysokiej temperaturze ze średnią temperaturą $\geq 50^{\circ}\text{C}$ na ogół nie ma wpływu temperatura powietrza ani temperatura tła piksela (Chatterjee, 2006). Tym samym zastosowane pasma Landsat TIR nadają się do wykrywania gorących punktów na odpadach węglowych (Nádudvari i Ciesielczuk 2018). Jednak w niektórych przypadkach, gdy temperatura powierzchni zajmuje obszar piksela, temperatury zintegrowane z pikselami osiągają czułość TIR $\sim 70^{\circ}\text{C}$, zwaną pasmem nasyconym (Chatterjee, 2006; Nádudvari i in., 2020b). Wyższe temperatury można z powodzeniem wykryć za pomocą nocnych obrazów Landsat w paśmie SWIR (krótka fala podczerwona) i zlokalizować te gorące punkty na ekstremalnie płonących wysypiskach (Rys. 12). Najwyższe temperatury powierzchniowe na składowiskach ukraińskich sięgały $327\text{--}376^{\circ}\text{C}$ przy rozdzielczości 30×30 m. Takie wartości wskazują na otwarty ogień lub silne tlenie się na powierzchni (Nádudvari i in., 2021c). Obliczenie pasma SWIR przeprowadzono według

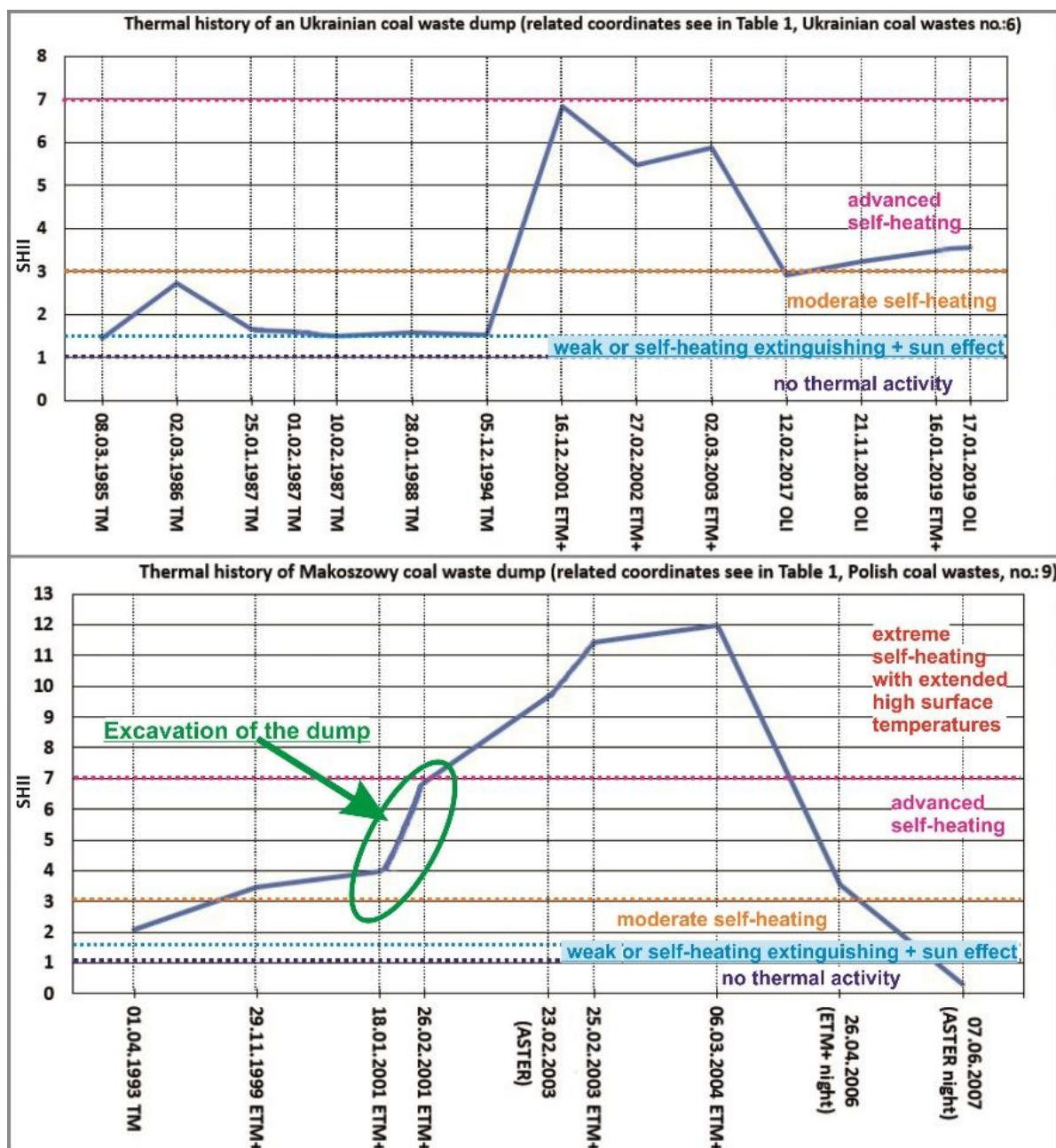
Nádudvari i in. (2020b), gdzie stałe kalibracji obliczono dla każdego pasma. Ponadto w badaniach Nádudvari i in. (2020b) opisano granice temperatur dla pasm SWIR w przypadku wylewów lawy o ekstremalnie wysokich temperaturach.



Rysunek 12. Ukraińskie składowiska odpadów węglowych z Donieckiego Zagłębia Węglowego. Landsat 7 ETM+, nocne zdjęcie satelitarne pozyskano: 13.05.2002 – czas centralny sceny: 18:52:12. Mapa podstawowa: GoogleEarth – 2021 (Nádudvari i in., 2021c).

Wykorzystanie kamery termowizyjnej do monitorowania termicznej aktywności składowisk odpadów powęglowych jest jedną z najlepszych możliwości pomiarowych. Jednak zdjęcia należy wykonywać w odpowiednich warunkach, aby uzyskać wiarygodne wyniki – przy braku wiatru, mgły, deszczu, przy stabilnej temperaturze powietrza i całkowitym zachmurzeniu (alternatywnie przed wschodem lub po zachodzie słońca) (Nádudvari i in., 2021c). Tak wykonane obrazy mogą ujawnić więcej szczegółów, takich jak anomalie w niskich lub wysokich temperaturach, gorące powierzchnie z widocznymi pęknięciami, kształty linii lub rozszerzone plamy oraz wąwozy erozyjne. W miarę nasilania się erozji spalone bloki mogą erodować lub zsuwać się, co może wzmocnić ogień poprzez większy dostęp tlenu do głębiej umiejscowionych gorących punktów (Nádudvari i in., 2021c).

Temperatury nie reprezentują konkretnego etapu termicznego na hałdach i właśnie takie pożary powinny być sklasyfikowane. Dlatego wskaźnik intensywności samozagrzewania (SHII) został zaproponowany przez Nádudvari i in., (2021b). Indeks jest oparty na najwyższych (piksel maks.) i najniższych (pikselach min.) wartościach pasma TIRS zagrzewających się składowisk z pominięciem sztucznych struktur, jezior lub stawów [$SHII = (\text{piksel maks.} - \text{piksel min.})/2$]. Te proporcje powinny być używane tylko w przypadku zdjęć nocnych przy relatywnie niskich temperaturach ($\sim <10-15^{\circ}\text{C}$) i zdjęć obszarów pokrytych śniegiem w ciągu dnia. Wartości proporcji rosną, gdy aktywność termiczna jest wysoka. Różnice w albedo takich jak kąt nachylenia, mogą znacząco wpływać na anomalie termiczne (Nádudvari i in., 2021b). Wskaźnik został przetestowany na ukraińskich i polskich składowiskach węgla, a różne aktywności termiczne ujawniono na podstawie wartości progowych, tj. ekstremalna aktywność termiczna (>7), zaawansowana (3–7), umiarkowana (3–1,5), początkowa (1,5–1), brak aktywności (<1). SHII pomaga w odtworzeniu historii termicznej składowisk, tj. eksploatacja odpadów węglowych (Rys. 13), gdzie temperatury drastycznie wzrastają. Intensywne samozagrzewanie powierzchni może rozpocząć się, gdy hałda z trwającym wewnątrz procesem termicznym zostanie otwarta przez wykop. Widać to doskonale na schemacie (Rys. 13) dla składowiska Makoszowy, gdzie wydobywanie odpadów węglowych rozpoczęło się na początku 2000 roku, a aktywność termiczna ustała około 2007 roku. Do 2013 r. wszystkie odpady węglowe zostały usunięte ze składowiska Makoszowy (Nádudvari i Ciesielczuk, 2018). Podobną tendencję widać na reprezentatywnym składowisku (Rys. 13) z Donieckiego Zagłębia Węglowego dla okresu 2001–2003, gdzie samozagrzewanie przeszło ze stadium początkowego/słabego do stadium zaawansowanego w latach 1987–1994. SHII nie wykazała również różnic we wzorcu intensywności ciepła między polskimi i ukraińskimi samozagrzewającymi się składowiskami (Nádudvari i in., 2021b).



Rysunek 13. Wykresy osi czasu dla dwóch reprezentatywnych składowisk odpadów węglowych w Polsce i na Ukrainie (Nádudvari i in., 2021b).

7. Najważniejsze osiągnięcia naukowe będące podstawą wszczęcia postępowania habilitacyjnego:

1. Opisałem trzy procesy zachodzące na składowiskach, tj. utlenianie, pirolizę i absorpcję pokazali przez określone związki. Proces utleniania (spalania) związany jest z tworzeniem aromatycznych ketonów, aromatycznych związków tlenu oraz syntezą wysokich stężeń antracenu. Wiele opisanych związków organicznych wskazywało na warunki pirolityczne, przejawiające się znacznie obniżoną zawartością tlenu, sprzyjającą wewnętrznym warunkom koksowania. Przejawia się to tworzeniem dużych ilości fenoli, chinolin, pirydyn, alkilobenzenów, heterocyklicznych związków siarki (benzotiofen, dibenzotiofen, benzonaftotiofen, tiofenol i związków polichlorowanych z równoczesnym tworzeniem się

wysokiej zawartości H₂, metanu, etanu, propanu, etylenu, H₂S, SO₂, czy benzenu w gazach. W wypalonych odpadach stwierdzono zaadsorbowane lżejsze WWA.

2. Wykazałem, że ze względu na specyficzne warunki na składowiskach mogą wystąpić reakcje chlorowania WWA i mogą tworzyć się nowe związki organiczne wskutek syntezy wewnątrz składowiska. Podobnie proces sprzyja powstaniu: benzenotiolu, metylobenzenotiolu, dimetylobenzenotiolu i organicznych polisiarczków. Reakcje chemiczne wewnątrz hałd oparte są na rozmaitych rodnikach podczas samozagrzewania.

3. Stwierdziłem, że samozagrzewanie nie tylko wpłynęło na skład materii organicznej, ale miało istotny wpływ na stężenia metali ciężkich (migracja z głębszych części składowisk). Szczególnie ekstremalne koncentracje Hg zostały zidentyfikowane w termicznie zmienionych odpadach i próbkach z pirolitycznym bituminem. Wysoka zawartość Hg i sprzyjające warunki wewnątrz samozagrzewających się składowisk doprowadziły do powstania bardziej toksycznej MeHg. Wcześniej tworzenie MeHg było opisywane w warunkach ściśle beztlenowych i syntezowanej przez mikroorganizmy (głównie bakterie redukujące siarczany). Na hałdach nie zidentyfikowano żadnych bakterii które mogłyby być odpowiedzialne za produkcję MeHg. Dlatego powstawanie MeHg następowało w wyniku reakcji chemicznych z kwasami organicznymi lub wolnymi rodnikami metylowymi, które są powszechne w palących się składowiskach pogórnich. Niemniej dokładny proces metylacji Hg podczas spalania hałd węglowych pozostaje niejasny pomimo uzyskanych danych i licznych przesłanek. Jednak obecność MeHg i Hg w próbkach, które są następnie rozwiewane i transportowane jak również w gazach wskazuje na potencjalne zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzkiego.

4. Analizy mineralogiczne wykazały, że Hg była obecna w postaci cynobru lub metacynobru (HgS) w drobnej frakcji odpadów poddanych oddziaływaniu termicznemu w stabilnej postaci. Remobilizację Hg lub jej dyspersję do środowiska potwierdza podwyższone stężenie Hg w pyłe, emitowanym gazie, czy też obfitość HgS we frakcjach <0,2 mm odpadów węglowych.

5. Biorąc pod uwagę skutki środowiskowe takich składowisk, należało wprowadzić szczegółowe metody klasyfikacji i monitoringu pożarowego. Spośród dostępnych obrazów Landsat, Landsat 7ETM+ wydaje się najlepszą opcją (rozdzielczość 60 m) do wykrywania gorących punktów o mniejszym zasięgu. Gorące punkty o wyższych temperaturach można zidentyfikować za pomocą nocnych obrazów Landsat z SWIR (rozdzielczość 30 m). Kamery termowizyjne mogą ujawniać najbardziej szczegółowe oznaki anomalii nisko- i wysokotemperaturowych i zapewniają obrazy o wyższej rozdzielczości niż obrazy satelitarne. Kamery termowizyjne mogą ujawniać najbardziej szczegółowe oznaki anomalii nisko- i wysokotemperaturowych z różnymi otworami i zapewniają obrazy o wyższej rozdzielczości niż obrazy satelitarne. Według SHII rzuty można sklasyfikować jako ekstremalną aktywność termiczną, zaawansowaną, umiarkowaną, początkową i brak aktywności, co może pomóc w monitorowaniu i zapobieganiu bardziej intensywnemu pożarowi. Co więcej, SHII może ujawnić historię termiczną skutków zwałowania wykopów, gdy temperatury gwałtownie rosną. Podczas analizy obrazów termowizyjnych (zdjęcia satelitarne lub dane z kamery termowizyjnej) należy uwzględnić zakłócenia oddziaływania słońca.

Bibliografia

- Achten, C., Hofmann, T., 2009. Native polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in coals – a hardly recognized source of environmental contamination. *Sci. Total Environ.* 407, 2461–2473. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.008>.
- Ahrens, M.J., Depree, C.V., 2004. Inhomogeneous distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in different size and density fractions of contaminated sediment from Auckland Harbour, New Zealand: an opportunity for mitigation. *Mar. Pollut. Bull.* 48, 341–350. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2003.08.013>.
- Ahuja, I.S., Garg, A., 1972. Complexes of quinoline and isoquinoline with some zinc (II), cadmium (II) and mercury (II) salt. *Inorg. Chim. Acta* 6, 453–458.
- Akagi, H., Sakagami, Y., 1972. Studies on photochemical alkylation of inorganic mercury. II. Alkylation of inorganic mercury in water by irradiation with sunlight or blacklight. *Eisei Kagaku* 18, 358–362. <https://doi.org/10.1248/jhs1956.18.358>.
- Bagnato, E., Tamburello, G., Avard, G., Martinez-Cruz, M., Enrico, M., Fu, X., Sprovieri, M., Sonke, J.E., 2014. Mercury fluxes from volcanic and geothermal sources: an update. In: Zellmer, G.F., Edmonds, M., Straub, S.M. (Eds.), *The Role of Volatiles in the Genesis, Evolution and Eruption of Arc Magmas*. Geological Society, London. <https://doi.org/10.1144/SP410.2> (Special Publications).
- Barber, J., Sweetman, A., Jones, K., 2005. Hexachlorobenzene - Sources, Environmental Fate and Risk Characterisation. 17. Euro Chlor Publisher Science Dossier, p. 120.
- Barosz, S., 2002. Monitoring of the dismantling and reclamation of the coal waste dumps. In: *Proceedings – VII Conference “Long Term Proecological Undertakings in the Rybnik Coal Area”*, October 2002. Rybnik, pp. 149–156 (in Polish).
- Bixian, M., Jiamo, F., Gan, Z., Zheng, L., Yushun, M., Guoying, S., Xingmin, W., 2001. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Pearl river and estuary, China: spatial and temporal distribution and sources. *Appl. Geochem.* 16, 1429–1445. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00050-6](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00050-6).
- Boyd, E.S., Barkay, T., 2012. The mercury resistance operon: from an origin in a geothermal environment to an efficient detoxification machine. *Front. Microbiol.* 3, 349. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00349>.
- Cabral, R., Hoshiya, T., Hakoi, K., Hasegawa, R., Ito, N., 1996. Medium-term bioassay for the hepatocarcinogenicity of hexachlorobenzene. *Cancer Lett.* 100, 223–226. [https://doi.org/10.1016/0304-3835\(95\)04089-7](https://doi.org/10.1016/0304-3835(95)04089-7).
- Carras, J.N., Day, S.J., Saghafi, A., Williams, D.J., 2009. Greenhouse gases emissions from low-temperature oxidation and spontaneous combustion at open-cut coal mines in Australia. *Int. J. Coal Geol.* 78, 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2008.12.001>.
- Celo, V., Lean, D.R.S., Scott, S.L., 2006. Abiotic methylation of mercury in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* 368, 126–137. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.09.043>.
- Charette, A.B., 2015. *Handbook of Reagents for Organic Synthesis: Reagents for Heteroarene Functionalization*. John Wiley and Sons, p. 824.
- Chatterjee, R.S., 2006. Coal fire mapping from satellite thermal IR data—A case example in Jharia Coalfield, Jharkhand, India. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing* 60, 113–128. <https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2005.12.002>.
- Ciesielczuk, J., Misz-Kennan, M., Hower, J.C., Fabiańska, M.J., 2014. Mineralogy and geochemistry of coal wastes from the Starzykowiec coal-waste dump (Upper Silesia, Poland). *Int. J. Coal Geol.* 127, 42–55. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.02.007>.
- Clarkson, T.W., 1997. The toxicology of mercury. *Crit. Rev. Clin. Lab. Sci.* 34, 369–403. <https://doi.org/10.3109/10408369708998098>.

- Davidi, S., Grossman, S.L., Cohen, H., 1995. Organic volatile emissions accompanying the low-temperature atmospheric storage of bituminous coals. *Fuel* 74, 1357–1362. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00088-M](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00088-M).
- De Coster, J., Ergut, A., Levendis, Y.A., Richter, H., Howard, J.B., Carlson, J.B., 2007. PAH emission from high-temperature oxidation of vaporized anthracene. *Proc. Combust. Inst.* 31, 491–499. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.211>.
- Dickson, F.W., Tunell, G., 1959. The stability relations of cinnabar and metacinnabar. *Am. Mineral.* 44, 471–487.
- Dz. U. (pos. 1395, Journal of Laws), 2016. Regulation of the Minister of Environment of September 1, 2016 on the method of assessing the pollution of the earth's surface, pp 10 – 14.
- Eisenhut, W., Friedrich, F., Reinke, M., 1990. Coking plant environment in West Germany. *Coke Mak. Int.* 1, 74–77.
- Fabiańska, M.J., Ciesielczuk, J., Kruszewski, Ł., Misz-Kennan, M., Blake, D.R., Stracher, G., Moszumańska, I., 2013. Gaseous compounds and efflorescences generated in selfheating coal-waste dumps – a case study from the Upper- and Lower Silesian Coal Basins (Poland). *Int. J. Coal Geol.* 116-117, 247–261. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2013.05.002>.
- Fabiańska, M.J., Ciesielczuk, J., Misz-Kennan, M., Kruszewski, Ł., 2015. Rare organic minerals on self-heating coal waste dumps - the Wełnowiec case. *Mineralogia Special Papers.* 44, p. 116.
- Fabiańska, M.J., Ciesielczuk, J., Nádudvari, Á., Misz-Kennan, M., Kowalski, A., Kruszewski, Ł., 2019. Environmental influence of gaseous emissions from self-heating coal waste dumps in Silesia, Poland. *Environ. Geochem. Health* 41, 575–601. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0153-5>.
- Fabiańska, M.J., Ciesielczuk, J., Nádudvari, Á., Misz-Kennan, M., Kowalski, A., Kruszewski, Ł., 2018. Environmental influence of gaseous emissions from self-heating coal waste dumps in Silesia, Poland. *Environ. Geochem. Health* 41, 575–601. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0153-5>.
- Fabiańska, M.J., Kurkiewicz, S., 2013. Biomarkers, aromatic hydrocarbons and polar compounds in the Neogene lignites and gangue sediments of the Konin and Turoszów Brown Coal Basins (Poland). *Int. J. Coal Geol.* 107, 24–44. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.11.008>.
- Fabiańska, M.J., Misz-Kennan, M., Ciesielczuk, J., Pierwoła, J., Nitecka, N., Brzoznowski, J., 2017. Thermal history of coal wastes reflected in their organic geochemistry and petrography; the case study: the Katowice-Wełnowiec dump, Poland. *Int. J. Coal Geol.* 184, 11–26. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2017.10.008>.
- Falter, R., 1999. Experimental study on the unintentional abiotic methylation of inorganic mercury during analysis: Part 1: localisation of the compounds effecting the abiotic mercury methylation. *Chemosphere* 39, 1051–1073. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00178-2](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00178-2).
- Fernandes, M.B., Sicre, M.A., Boireau, A., Tronczynski, J., 1997. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary. *Mar. Pollut. Bull.* 34, 857–867. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(97\)00063-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(97)00063-5).
- Finkelman, R.B., 2004. Potential health impacts of burning coal beds and waste banks. *Int J. Coal Geol.* 59, 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2003.11.002>.
- Gallegos, E.J., 1981. Alkylbenzenes derived from carotenes in coal by GC/MS. *J. Chromatogr. Sci.* 19, 177–182. <https://doi.org/10.1093/chromsci/19.4.177>.
- Gao, G., Wang, L., Li, Z., Xie, Y., He, Q., Wang, Y., 2019. Adsorptive removal of pyridine in simulation wastewater using coke powder. *Processes* 7, 459–478. <https://doi.org/10.3390/pr7070459>.

- Georganta, E., Rahman, R.K., Raj, A., Sinha, S., 2017. Growth of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by methyl radicals: pyrene formation from phenanthrene. *Combust. Flame* 185, 129–141.
- Gilmour, C.C., Henry, E.A., Mitchell, R., 1992. Sulfate stimulation of mercury methylation in freshwater sediments. *Environ. Sci. Technol.* 26, 2281–2287. <https://doi.org/10.1021/es00035a029>.
- Gilmour, C.C., Podar, M., Bullock, A.L., Graham, A.M., Brown, S.D., Somenahally, A.C., Johs, A., Hurt Jr, R.A., Bailey, K.L., Elias, D.A., 2013. Mercury methylation by novel microorganisms from new environments. *Environ. Sci. Technol.* 47, 11810–11820. <https://doi.org/10.1021/es403075t>.
- Graedel, T.E., Hawkins, D.T., Claxton, L.D., 1986. *Atmospheric Chemical Compounds*. Academic Press, NY, p. 187.
- Grapes, R., 2006. *Pyrometamorphism*. Springer, pp. 1–275.
- Grimmer, G., Brune, H., Deutsch-Wenzel, R., Naujack, K.-W., Misfeld, J., Timm, J., 1983. On the contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons to the carcinogenic impact of automobile exhaust condensate evaluated by local application onto mouse skin. *Cancer Lett.* 21, 105–113. [https://doi.org/10.1016/0304-3835\(83\)90089-7](https://doi.org/10.1016/0304-3835(83)90089-7).
- Guo, X., Zheng, C., Jia, X., Sun, T., 2003. The behavior of mercury, arsenic, selenium during coal combustion. *J. Eng. Thermophys.* 24, 703–706.
- Gustafson, D.L., Long, M.E., Thomas, R.S., Benjamin, S.A., Yang, R.S.H., 2000. Comparative hepatocarcinogenicity of hexachlorobenzene, pentachlorobenzene, 1,2,4,5 tetrachlorobenzene, and 1,4 dichlorobenzene: application of a medium-term liver focus bioassay and molecular and cellular indices. *Toxicol. Sci.* 53, 245–252. <https://doi.org/10.1093/TOXSCI/53.2.245>.
- Hamasaki, T., Nagase, H., Yoshioka, Y., Sato, T., 1995. Formation, distribution, and ecotoxicity of methylmetals of tin, mercury, and arsenic in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 25, 45–91. <https://doi.org/10.1080/10643389509388474>.
- Harrison, E., Telnaes, N., Wilhelms, A., Horsfield, B., van Duin, A., Bennett, B., Larter, S.R., 1997. Maturity controls on carbazole distribution in coals and source rocks. Poster Sessions From the 18th International Meeting on Organic Geochemistry, Maastricht, The Netherlands, 22–26 September 1997, Abstracts Part I, pp. 235–236.
- Hayashi, K., Kawai, S., Ohno, T., Maki, Y., 1979. Photoalkylation of inorganic mercury in the presence of amino acids, II. Photomethylation of inorganic mercury by aliphatic-amino acids. *Yakugaku Zasshi* 99, 1250–1253. https://doi.org/10.1248/yakushi1947.99.12_1250.
- Hazen, R.M., Golden, J., Downs, R.T., Hystad, G., Grew, E.S., Azzolini, D., Sverjensky, D. A., 2012. Mercury (Hg) mineral evolution: a mineralogical record of supercontinent assembly, changing ocean geochemistry, and the emerging terrestrial biosphere. *Am. Mineral.* 97, 1013–1042. <https://doi.org/10.2138/am.2012.3922>.
- Hemelseoet, K., Van Speybroeck, V., Van Geem, K.M., Marin, G.B., Waroquier, M., 2008. Using elementary reactions to model growth processes of polyaromatic hydrocarbons under pyrolysis conditions of light feedstocks. *Mol. Simul.* 34, 193–199. <https://doi.org/10.1080/08927020801930588>.
- Higueras, P., Fernández-Martínez, R., Esbrí, J.M., Rucandío, I., Loredó, J., Ordóñez, A., Álvarez, R., 2014. Mercury soil pollution in Spain: a review. In: Jiménez, E., Cabañas, B., Lefebvre, G. (Eds.), *Environment, Energy and Climate Change I. The Handbook of Environmental Chemistry*, vol 32. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/698_2014_280.
- Hintelmann, H., Welbourn, P.M., Evans, R.D., 1995. Binding of methylmercury compounds by humic and fulvic acids. *Water, Air Soil Pollut.* 80, 1031–1034. <https://doi.org/10.1007/BF01189760>.

- Hsu-Kim, H., Kucharzyk, K.H., Zhang, T., Deshusses, M.A., 2013. Mechanisms regulating mercury bioavailability for methylating microorganisms in the aquatic environment: a critical review. *Environ. Sci. Technol.* 47, 2441–2456. <https://doi.org/10.1021/es304370g>.
- Jehlička, J., Žáček, V., Edwards, H.G.M., Shcherbakova, E., Moroz, T., 2007. Raman spectra of organic compounds kladnoite (C₆H₄(CO₂)NH) and hoelite (C₁₄H₈O₂) - rare sublimation products crystallising on self-ignited coal heaps. *Spectrochim. Acta A* 68, 1053–1057. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.02.009>.
- Kaymakçı, E., Didari, V., 2002. Relations between coal properties and spontaneous combustion parameters. *Turk. J. Eng. Environ. Sci.* 26, 59–64. [https://doi.org/10.1016/s0140-6701\(03\)90480-2](https://doi.org/10.1016/s0140-6701(03)90480-2).
- King, J.K., Saunders, F.M., Lee, R.F., Jahnke, R.A., 1999. Coupling mercury methylation rates to sulfate reduction rates in marine sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 18, 1362–1369. <https://doi.org/10.1002/etc.5620180704>.
- Kirk-Othmer, 1979. *Encyclopedia of Chemical Technology*, third ed. Wiley, New York, NY, pp. 284–305.
- Kruszewski, Ł., 2013. Supergene sulphate minerals from the burning coal mining dumps in the Upper Silesian Coal Basin, South Poland. *Int. J. Coal Geol.* 105, 91–109. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.12.007>.
- Kruszewski, Ł., Fabiańska, M.J., Ciesielczuk, J., Segit, T., Orłowski, R., Motyliński, R., Kusy, D., Moszumańska, I., 2018. First multi-tool exploration of a gas-condensate-pyrollysate system from the environment of burning coal mine heaps: an in situ FTIR and laboratory GC and PXRD study based on Upper Silesian materials. *Sci. Total Environ.* 640–641, 1044–1071. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.319>.
- Kruszewski, Ł., Fabiańska, M.J., Segit, T., Kusy, D., Motyliński, R., Ciesielczuk, C., Deput, E., 2020. Carbon nitrogen compounds, alcohols, mercaptans, monoterpenes, acetates, aldehydes, ketones, SF₆, PH₃, and other fire gases in coal-mining waste heaps of Upper Silesian Coal Basin (Poland) – a re-investigation by means of in situ FTIR external database approach. *Sci. Total Environ.* 698, 134274 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134274>.
- Langner, P., Mikutta, C., Suess, E., Marcus, M.A., Kretzschmar, R., 2013. Spatial distribution and speciation of arsenic in peat studied with microfocused X-ray fluorescence spectrometry and X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 47, 9706–9714. <https://doi.org/10.1021/es401315e>.
- Larter, S.R., Bowler, B.F.J., Li, M., Chen, M., Brincat, D., Bennett, B., Noke, K., Donohoe, P., Simmons, D., Kohnen, M., Allan, J., Telnaes, N., Horstad, I., 1996. Molecular indicators of secondary oil migration distances. *Nature* 383, 593–597. <https://doi.org/10.1038/383593a0>.
- Lee, Y.-H., Hultberg, H., Andersson, I., 1985. Catalytic effect of various metal ions on the methylation of mercury in the presence of humic substances. *Water Air Soil Pollut.* 25, 391–400. <https://doi.org/10.1007/BF00283791>.
- Lewińska-Preis, L., Fabiańska, M.J., Parzentny, H., Kita, A., 2008. Geochemical characteristics of the macromolecular part of crude and biodesulphurised flame coal density fractions. *Chem. Erde* 68, 279–293. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2006.09.001>.
- Li, M., Wang, T.-G., Liu, J., Zhang, M., Lu, H., Ma, Q., Gao, L., 2008. Total alkyl dibenzothiophenes content tracing the filling pathway of condensate reservoir in the Fushan depression, South China Sea. *Sci. China Ser. D Earth Sci.* 51 (Suppl. II), 138–145. <https://doi.org/10.1007/s11430-008-6025-6>.
- Liang, Y., Liang, H., Zhu, S., 2016. Mercury emission from spontaneously ignited coal gangue hill in Wuda coalfield, Inner Mongolia, China. *Fuel* 182, 525–530. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.092>.
- Liu, G., Yang, P., Zhang, W., Wang, G., Feng, Q., 2000. Research on separation of minor elements from coal during combustion. *J. China Univ. Min. Technol.* 10, 62–65.

- Liu, G., Zheng, M., Liu, W., Wang, C., Zhang, B., Gao, L., Su, G., Xiao, K., Lv, P., 2009. Atmospheric emission of PCDD/Fs, PCBs, hexachlorobenzene, and pentachlorobenzene from the coking industry. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9196–9201. <https://doi.org/10.1021/es902429m>.
- Lohrer, C., Schmidt, M., Krause, U., 2005. Influence of environmental parameters on the self-ignition behavior of coal, in: *Proceedings of the International Conference on Coal Fire Research*, Beijing, November-December 2005, pp. 210–232.
- Lopez-Anton, M.A., Perry, R., Abad-Valle, P., Díaz-Somoano, M., Martínez-Tarazona, M. R., Maroto-Valer, M.M., 2011. Speciation of mercury in fly ashes by temperature programmed decomposition. *Fuel Process. Technol.* 92, 707–711. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.12.002>.
- Luo, K., Xu, L., Li, R., Xiang, L., 2002. Fluorine emission from combustion of steam coal of north China plate and northwest China. *Chin. Sci. Bull.* 47, 1346–1350. <https://doi.org/10.1360/02tb9298>.
- Marynowski, L., Kubik, R., Uhl, D., Simoneit, B.R.T., 2014. Molecular composition of fossil charcoal and relationship with incomplete combustion of wood. *Org. Geochem.* 77, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2014.09.003>.
- Marynowski, L., Pięta, M., Janeczek, J., 2004. Composition and source of polycyclic aromatic compounds in deposited dust from selected sites around the Upper Silesia. *Pol. Geol. Quart.* 48, 169–180.
- McGannon, H.E., 1971. *The making, shaping, and treating of steel*. U.S. Steel Corporation, Pittsburg, PA, pp 104–177.
- McNeil, D., 1983. Tar and pitch. In: Grayson, M., Eckroth, D. (Eds.), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd edition vol. 22. John Wiley and Sons, Inc., New York, pp. 566–594.
- Mergler, D., Anderson, H.A., Chan, L.H.M., Mahaffey, K.R., Murray, M., Sakamoto, M., Stern, A.H., 2007. Methylmercury exposure and health effects in humans: a worldwide concern. *Ambio* 36, 3–11. [https://doi.org/10.1579/0044-7447\(2007\)363](https://doi.org/10.1579/0044-7447(2007)363).
- Miller, D.R., Akagi, H., 1979. pH affects mercury distribution, not methylation. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 3, 36–38. [https://doi.org/10.1016/0147-6513\(79\)90057-5](https://doi.org/10.1016/0147-6513(79)90057-5).
- Misz-Kennan, M., 2010. Thermal alterations of organic matter in coal wastes from Upper Silesia, Poland. *Mineralogia* 41, 105–237. <https://doi.org/10.2478/v10002-010-0001-4>.
- Misz-Kennan, M., Fabiańska, M.J., 2011. Application of organic petrology and geochemistry to coal waste studies. *Int. J. Coal Geol.* 88, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.07.001>.
- Monterroso, C., Macias, F., 1998. Drainage waters affected by pyrite oxidation in a coal mine in Galicia (NW Spain): composition and mineral stability. *Sci. Total Environ.* 216, 121–132. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00149-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00149-1).
- Nádudvari Á., 2014. Thermal mapping of self-heating zones on coal waste dumps in Upper Silesia (Poland) — A case study. *Int. J. Coal Geol.* 128-129, 47-54. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2014.04.005>.
- Nádudvari, Á., Fabiańska, M.J., Misz-Kennan, M., 2015. Distribution of phenols related to self-heating and water washing on coal-waste dumps and in coaly material from the Bierawka river (Poland). *Mineralogia* 46, 29 – 40. <https://doi.org/10.1515/mipo-2016-0005>.
- Nádudvari Á., Fabiańska, M. J. 2016. Use of geochemical analysis and vitrinite reflectance to assess different self-heating processes in coal-waste dumps (Upper Silesia, Poland). *Fuel* 181, 102–119. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.129>.
- Nádudvari, Á., Fabiańska, M.J., Marynowski, L., Kozielska, B., Koniecznyński, J., Smółka-Danielowska, D., Ćmiel, S., 2018. Distribution of coal and coal combustion related organic pollutants in the environment of the Upper Silesian industrial region. *Sci. Total Environ.* 628–629, 1462–1488. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.092>.

- Nádudvari, Á., Ciesielczuk, J., 2018. Remote sensing techniques for detecting self-heated hot spots on coal waste dumps in Upper Silesia, Poland. In: Stracher G.B. (ed.) *Coal and Peat Fires: A Global Perspective*, Vol. 5, Chapter 18: Case studies—advances in field and laboratory research, 1st edn, Elsevier. pp 387–406. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849885-9.00018-4>.
- Nádudvari, Á., Fabiańska, M.J., Misz-Kennan, M., Ciesielczuk, J., Kowalski, A., 2020a. Investigation of organic material self-heating in oxygen-depleted condition within a coal-waste dump in Upper Silesia Coal Basin, Poland. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 27, 8285–8307. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07336-8>.
- Nádudvari, Á., Abramowicz, A., Maniscalco, R., Viccaro, M., 2020b. The Estimation of Lava Flow Temperatures Using Landsat Night-Time Images: Case Studies from Eruptions of Mt. Etna and Stromboli (Sicily, Italy), Kīlauea (Hawaii Island), and Eyjafjallajökull and Holuhraun (Iceland). *Remote Sens.* 12, 2537. <https://doi.org/10.3390/rs12162537>.
- Nádudvari, Á., Ciesielczuk, J., Cabała, J., Abramowicz, A., Fabiańska, M.J., Kozielska, B., 2021a. Heavy metal and organic matter pollution related to self-heating coal waste dumps from Upper Silesia (Poland). *J. Hazard. Mater.* 412, 125244. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125244>.
- Nádudvari, Á., Abramowicz, A., Fabiańska, M., Misz-Kennan, M., Ciesielczuk, J., 2021b. Classification of fires in coal waste dumps based on Landsat, Aster thermal bands and thermal camera in Polish and Ukrainian mining regions. *Int. J. Coal Sci. Technol.* 8, 441–456. <https://doi.org/10.1007/s40789-020-00375-4>.
- Nádudvari, Á., Abramowicz, A., Ciesielczuk, J., Cabała, J., Misz-Kennan, M., Fabiańska, M.J., 2021c. Self-Heating Coal Waste Fire Monitoring and Related Environmental Problems: Case Studies from Poland and Ukraine. *J. Environ. Geogr.* 14, 26–38. <https://doi.org/10.2478/jengeo-2021-0009>.
- Nádudvari, Á., Cabała, J., Marynowski, L., Jabłońska, M., Dziurawicz, M., Malczewski, D., Kozielska, B., Siupka, P., Piotrowska-Seget, Z., Simoneit, B.R.T., Szczyrba, M., 2022. High concentrations of HgS, MeHg and toxic gas emissions in thermally affected waste dumps from hard coal mining in Poland. *J. Hazard. Mater.* 431, 128542. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128542>.
- O’Keefe, J.M.K., Hanke, K.H., Hower, J.C., Engle, M.A., Stracher, G.B., Stucker, J.D., Drew, J.W., Staggs, W.D., Murray, T.M., Hammond III, M.L., Adkins, K.D., Mullins, B.J., Lemley, E.W., 2010. CO₂, CO, and Hg emissions from the Truman Shepherd and Ruth Mullins coal fires, eastern Kentucky, USA. *Sci. Total Environ.* 408, 1628–1633. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.12.005>.
- Ogihara, H., Tajima, H., Kurokawa, H., 2020. Pyrolysis of mixtures of methane and ethane: Activation of methane with the aid of radicals generated from ethane. *React. Chem. Eng.* 5, 145–153. <https://doi.org/10.1039/C9RE00400A>.
- Oldenburg, T.B.P., Wilkes, H., Horsfield, B., van Duin, A.C.T., Stoddart, D., Wilhelms, A., 2002. Xanthenes – novel aromatic oxygen-containing compounds in crude oils. *Org. Geochem.* 33, 595–609. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00015-3).
- Onifade, M., Genc, B., 2018. Spontaneous combustion of coals and coal-shales. *Int. J. Min. Sci. Technol.* 28 933–940. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2018.05.013>.
- Onwudili, J.A., Williams, P.T., 2006. Flameless incineration of pyrene under subcritical and supercritical water conditions. *Fuel* 85, 75–83. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.06.007>.
- Parks, J.M., Johs, A., Podar, M., Bridou, R., Hurt Jr, R.A., Smith, S.D., Tomanicek, S.J., Qian, Y., Brown, S.D., Brandt, C.C., Palumbo, A.V., Smith, J.C., Wall, J.D., Elias, D. A., Liang, L., 2013. The genetic basis for bacterial mercury methylation. *Science* 15, 1332–1335. <https://doi.org/10.1126/science.1230667>.

- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R.B., Friedli, H.R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A.B., Stracher, G.B., Streets, D.G., Telmer, K., 2010. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 5951–5964. <https://doi.org/10.5194/acp-10-5951-2010>.
- Podar, M., Gilmour, C.C., Brandt, C.C., Soren, A., Brown, S.D., Crable, B.R., Palumbo, A. V., Somenahally, A.C., Elias, D.A., 2015. Global prevalence and distribution of genes and microorganisms involved in mercury methylation. *Sci. Adv.* 9, 1500675. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500675>.
- Pone, J.D.N., Hein, K.A.A., Stracher, G.B., Annegarn, H.J., Finkelman, R.B., Blake, D.R., McCormack, J.K., Schroeder, P., 2007. The spontaneous combustion of coal and its by-products in the Witbank and Sasolburg coalfields of South Africa. *Int. J. Coal Geol.* 72, 124–140. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2007.01.001>.
- Prus, W., Fabiańska, M.J., Łabno, R., 2015. Geochemical markers of soil anthropogenic contaminants in polar scientific stations nearby (Antarctica, King George Island). *Sci. Total Environ.* 518–519, 266–279. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.096>.
- Pyta, H., Rosik-Dulewska, C., Czaplicka, M., 2009. Speciation of ambient mercury in the Upper Silesia Region, Poland. *Water, Air Soil Pollut.* 197, 233–240. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9806-9>.
- Qader, S.A., McOmber, D.B., 1975. Conversion of complex aromatic structures to alkylbenzenes. *Hydrocracking and Hydrotreating* 5, 82–98. <https://doi.org/10.1021/bk-1975-0020.ch005>.
- Querol, X., Fernandez-Turiel, J.L., Lopez-Soler, A., 1995. Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station. *Fuel* 74, 331–343. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)93464-O](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)93464-O).
- Querol, X., Zhuang, X., Font, O., Izquierdo, M., Alastuey, A., Castro, I., van Drooge, B.L., Moreno, T., Grimalt, J.O., Elvira, J., Cabañas, M., Bartoli, R., Hower, J.C., Ayora, C., Plana, F., López-Soler, A., 2011. Influence of soil cover on reducing the environmental impact of spontaneous coal combustion in coal-waste gobs: a review and new experimental data. *Int. J. Coal Geol.* 85, 2–22. <https://doi.org/10.1016/J.COAL.2010.09.002>.
- Raask, E., 1985. The mode of occurrence and concentration of trace elements in coal. *Prog. Energy Combust. Sci.* 11, 97–118. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(85\)90001-2](https://doi.org/10.1016/0360-1285(85)90001-2).
- Radke, M., Willsch, H., 1993. Generation of alkylbenzenes and benzo[b]thiophenes by artificial thermal maturation of sulfur-rich coal. *Fuel* 72, 1103–1108. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(93\)90316-T](https://doi.org/10.1016/0016-2361(93)90316-T).
- Ribeiro, J., da Silva E.F., Li, Z., Ward, C., Flores, D., 2010. Petrographic, mineralogical and geochemical characterization of the Serrinha coal waste pile (Douro Coalfield, Portugal) and the potential environmental impacts on soil, sediments and surface waters. *Int J Coal Geol* 83:456–466. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.06.006>.
- RMNRF 1998, Regulation of The Minister of Environment, Natural Resources and Forestry of April 28, 1998. On limit values for concentrations of pollutants in the air. (<https://www.prawo.pl/akty/dz-u-1998-55-355,16799621.html>).
- Roberts, J.D., Caserio, M.C., 1965. *Basic Principles of Organic Chemistry*. W.A. Benjamin, Inc, New York, pp. 88–89.
- Rodgman, A., Perfetti, T.A., 2009. *The Chemical Components of Tobacco and Tobacco Smoke*, second ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, pp. 819–1765.
- Rost, R., 1942. Supplements to themineralogy of the burning (coal) heaps in the region of Kladno. *Rozprawy Ceske Akademie.* 52 (4 pp.).
- Segade, S.R., Dias, T., Ramalhosa, E.E., 2010. Mercury methylation versus demethylation: main processes involved (Chapter 7). ISBN: 978-1-61761-838-3 2010. In: Clampet, A.P.

- (Ed.), *Methylmercury: Formation, Sources and Health Effects*. Nova Science Publishers, Inc.
- Shukla, B., Miyoshi, A., Koshi, M., 2010. Role of methyl radicals in the growth of PAHs. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 21, 534–544.
- Skarżyńska, K.M., 1995. Reuse of coal mining wastes in civil engineering – Part 1: properties of minestone. *Waste Manag.* 13, 3–42. [https://doi.org/10.1016/0956-053X\(95\)00004-J](https://doi.org/10.1016/0956-053X(95)00004-J).
- Sokol, E.V., Maksimova, N.V., Nigmatulina, E.N., Sharygin, V.V., Kalugin, V.M., 2005. *Combustion Metamorphism*. Publishing House of the SB RAS, Novosibirsk, p. 312.
- Stracher, G.B., Taylor, T.P., 2004. Coal fires burning out of control around the world: thermodynamic recipe for environmental catastrophe. *Int. J. Coal Geol.* 59, 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2003.03.002>.
- Sullivan Jr., J.B., Krieger, G.R., 2001. *Clinical Environmental Health and Toxic Exposures*. 2nd edition. Lippincott Williams and Wilkins, Philadelphia, p. 1247.
- Sun, X., Xu, H., Wang, J., Ning, N., Huang, G., Yu, Y., Ma, L., 2018. Kinetic research of quinoline, pyridine and phenol adsorption on modified coking coal. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 54, 965–974. <https://doi.org/10.5277/ppmp1898>.
- Svensson, M., Duker, A., Allard, B., 2006. Formation of cinnabar—estimation of favourable conditions in a proposed Swedish repository. *J. Hazard. Mater.* 136, 830–836. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.018>.
- Swaine, D.J., 1994. Trace-elements in coal and their dispersal during combustion. *Fuel Process. Technol.* 39, 121–137. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)90176-7](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)90176-7).
- Tabor, A., 2002. Monitoring of coal waste dumps, re-cultivated dumps and other collection sites of Carboniferous waste rocks in the light of many years experience. In: *Proceedings - VII Conference “Long Term Proecological Undertakings in the Rybnik Coal Area”*, October 2002 Rybnik, pp. 131–141 (in Polish).
- Takizawa, Y., Minagawa, K., Kurayama, R., Nakamura, I., Abe, T., 1976. Studies on mercury behavior in man’s environment (I). Photochemical methylation of mercury in the atmosphere by ultraviolet rays irradiation. *Jpn. J. Pub. Health* 23, 535.
- Tanaka, K., Fukaya, K., Wada, Y., Fukui, S., Kanno, S., 1978. Studies on photochemical alkylation of inorganic mercury in sewage. *Eisei kagaku* 22, 194–195.
- Trotman-Dickenson, A.F., Steacie, E.W.R., 1950. The reactions of methyl radicals with hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 2310–2311. <https://doi.org/10.1063/1.1748204>.
- Ullrich, S.M., Tanton, T.W., Abdrashitova, S.A., 2001. Mercury in the aquatic environment: a review of factors affecting methylation. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 31, 241–293. <https://doi.org/10.1080/20016491089226>.
- Vassilev, S.V., Braekman-Danheux, C., Laurent, P., Thiemann, T., Fontana, A., 1999. Behaviour, capture and inertization of some trace elements during combustion of refuse-derived char from municipal solid waste. *Fuel* 78, 1131–1145. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00043-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00043-5).
- Vassilev, S.V., Eskenazy, G.M., Vassileva, C.G., 2001. Behaviour of elements and minerals during preparation and combustion of the Pernik coal, Bulgaria. *Fuel Process. Technol.* 72, 103–129. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00186-2](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00186-2).
- Wagner, N.J., Hlatshwayo, B., 2005. The occurrence of potentially hazardous trace elements in five Highveld coals, South Africa. *Int. J. Coal Geol.* 63, 228–246. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.02.014>.
- Wang, T., He, F., Li, M., Hou, Y., Guo, S., 2004. Alkyl dibenzothiophenes: molecular tracers for filling pathway in oil reservoirs. *Chin. Sci. Bull.* 49, 2399–2404.
- Weber, J.H., Reisinger, K., Stoeppler, M., 1985. Methylation Mercury(II) fulvic Acid. *Sci. Technol. Lett.* 6, 203–208. <https://doi.org/10.1080/09593338509384337>.

- WHO (World Health Organization), 1997. Hexachlorobenzene (Environmental Health Criteria 195). International Programme on Chemical Safety, Geneva.
- Wilkes, H., Clegg, H., Disko, U., Willsch, H., Horsfield, B., 1998. Fluoren-9-ones and carbazoles in the Posidonia Shale, Hils Syncline, northwest Germany. *Fuel* 77, 657–668.
- Williams, J.A., Dolcater, D.L., Torkelson, B.E., Winters, J.C., 1988. Anomalous concentration of specific alkylaromatic and alkylcycloparaffin compounds in West Texas and Michigan crude oils. *Org. Geochem.* 13, 47–60. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(88\)90024-1](https://doi.org/10.1016/0146-6380(88)90024-1)
- Wright, D.R., Hamilton, R.D., 1982. Release of methyl mercury from sediments: effects of mercury concentration, low temperature and nutrient addition. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 39, 1459–1466. <https://doi.org/10.1139/f82-197>.
- Yakusheva, E.A., Stepanova, Y.V., Popova, N.K., Kaufman, A.A., 2010. Reducing the phenol content in coal tar and in coke plant water flows. *Coke Chem.* 53, 262–264. <https://doi.org/10.3103/S1068364X10070057>.
- Yan, J., Yang, J., Liu, Z., 2005. SH radical: the key intermediate in sulfur transformation during thermal processing of coal. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5043–5051. <https://doi.org/10.1021/es048398c>.
- Zhang, J., Kuenzer, C., 2007. Thermal surface characteristics of coal fires 1: results of in-situ measurements. *J. Appl. Geophys.* 63, 117–134. <https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2007.08.002>.
- Zhong, J., Li, F., Fan, J., 2016. Thermal stability and adsorption of mercury compounds in fly ash. *Open Fuels Energy Sci.* 9, 114–125. <https://doi.org/10.2174/1876973X01609010114>.
- Zhou, Q., Luo, Z., Li, G., Li, S., 2020. EPR detection of key radicals during coking process of lignin monomer pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 152, 104948. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104948>.
- Zhou, Y., Ren, Y., 1992. Distribution of arsenic in coals of Yunnan province, China, and its controlling factors. *Int. J. Coal Geol.* 20, 85–98. [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(92\)90005-H](https://doi.org/10.1016/0166-5162(92)90005-H).

d). Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Moje inne zainteresowania badawcze obejmują problematykę teledetekcji (1), szacowanie temperatury wypliwów lawy, wydobywanie węgla powodującego osiadanie i lokalizację miejskiej wyspy ciepła – badania urbanistyczne i morfologię rzek (2) oraz formowanie się gleby na składowiskach węgla (3).

1. Problematyka teledetekcji

Oprócz badań odpadów węglowych interesowało mnie, jak pokazać ekstremalnie wysokie temperatury powierzchni. Obliczyłem stałe kalibracyjne dla pasm Landsat, które były wymagane do oszacowania temperatur przepływu lawy i strumieni ciepła promieniowania z wybranych erupcji wulkanicznych na całym świecie. Wyniki zostały opublikowane w pracy: *Nádudvari, Á., Abramowicz, A., Maniscalco, R., Viccaro, M., 2020. The Estimation of Lava Flow Temperatures Using Landsat Night-Time Images: Case Studies from Eruptions of Mt. Etna and Stromboli (Sicily, Italy), Kīlauea (Hawaii Island), and Eyjafjallajökull and Holuhraun (Iceland). Remote Sens.* 12, 2537. <https://doi.org/10.3390/rs12162537>. W artykule po raz pierwszy obliczono stałe kalibracyjne i przedstawiono, jak uzyskać dane o temperaturze nad gorącymi powierzchniami strumieni lawy przy użyciu nocnych zdjęć satelitarnych Landsat 4-5TM, 7ETM+ i 8OLI. Obrazy w świetle dziennym były problematyczne z powodu efektów zakłócających działanie słońca. Artykuł był wynikiem mojej pierwszej wizyty na Uniwersytecie w Katanii (program Erasmus+), gdzie prof. Rosanna Maniscalco i prof. Marco

Viccaro jako doświadczeni wulkanolodzy wspierali naukowo moją pracę. Zgodnie z uzyskanymi wynikami, pasma TIR i SWIR były nasycone i nie były w stanie wykryć temperatur nad aktywnymi strumieniami lawy (w odróżnieniu od palących się składowisk odpadów węglowych na Ukrainie). Jednak temperatury zostały skutecznie wykryte nad aktywnymi strumieniami lawy w zakresie ~500–1060°C przy użyciu obrazów satelitarnych w kanałach NIR (w bliskiej podczerwieni), czerwonym, zielonym lub niebieskim. Zastosowanie pasma panchromatycznego o rozdzielczości 15 m ujawniło również szczegóły morfologii przepływu lawy. Obliczony strumień ciepła promieniowania dla przepływów lawy jest zgodny z rosnącym chłodzeniem ze spadkiem temperatury skorelowanym z odległością od krateru.

Kolejny artykuł, który opublikowałem ze względu na moje zainteresowanie wydobywaniem węgla, związany był z osiadaniami terenu na Górnym Śląsku *Nádudvari, Á., 2016. Using radar interferometry and SBAS technique to detect surface subsidence relating to coal mining in Upper Silesia from 1993-2000 and 2003-2010. Environ. Socio-Econom. Stud. 4, 24-34.* W pracy wykorzystałem metody radarowe, takie jak SBAS (Small Baseline Subset), której precyzja pomiaru jest w skali kilku mm. Metodę poznałem z programu ENVI Sarscape i korzystałem z danych archiwalnych ERS1-2 i ENVISAT. Wyniki ujawniły w Górnos Śląskim Zagłębiu Węglowym kilka deformacji powierzchni pod Bytomiem (~8–17 km²), Piekarami Śląskimi (~9–15 km²), Rudą Śląską (~32–42 km²) i Katowicami (~20–23 km²) z 25–40 cm osiadaniami (ogólnie) spowodowanym intensywną podziemną eksploatacją węgla. Technika SBAS wykazała również, że wydobywanie węgla spowodowało w miastach Bytom, Katowice i Piekary Śląskie osiadaniami na poziomie 5–7 cm/rok. Przedstawiona metoda SBAS nie sprawdziła się dla obszarów o niskiej spójności, m.in. tereny gęsto zalesione. Dane DINSAR wskazują również na kilka coraz mniej aktywnych obszarów górniczych w związku z zamykaniem kopalń w Bytomiu i Rudzie Śląskiej, co również potwierdza analiza szeregowych czasowych uzyskana z SBAS.

Prowadziłem również badania na terenach miejskich, które należą do mojej pracy licencjackiej; praca została zaprezentowana po węgiersku: „*Badanie zlewni miasta Martfű przy użyciu badań empirycznych i modelu grawitacyjnego*”. Moje zainteresowania po doktoracie pozostały w dziedzinie urbanistyki, koncentrując się na innych ważnych problemach, takich jak miejskie wyspy ciepła (UHI). Na ten temat ukazały się dwa artykuły: *Fudala, J., Nádudvari, Á., Bronder, J., Fudala, M., 2018. Application of satellite images analysis to assess the variability of the surface thermal heat island distribution in urban areas. E3S Web of Conferences - Air Protection in Theory and Practice 28, 01011. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20182801011>, i Nádudvari, Á., 2021. The localization of urban heat island in the Katowice conurbation (Poland) using the combination of land surface temperature, Normalized Difference Vegetation Index and Normalized Difference Built-up Index. Geographia Polonica 94, 111-129. <https://doi.org/10.7163/GPol.0196>.* Najważniejszym odkryciem UHI było rozpoznanie wpływu atmosfery miejskiej wyspy ciepła (AUHI) na podstawie długoterminowych pomiarów temperatury. Wykorzystując teoretyczną relację między znormalizowanym wskaźnikiem narastania różnic (NDBI), znormalizowanym wskaźnikiem roślinności (NDVI) i LST (temperaturą powierzchni ziemi), mapy SUHIintensity i SUHIrisk zostały utworzone z połączenia LST, NDVI, NDBI przy użyciu wartości progowe dla lokalizacji miejskiej wyspy ciepła w konurbacji katowickiej. Ujemne wartości intensywności SUHI charakteryzują obszary bez roślinności, obszary silnie zabudowane oraz obszary o wysokich temperaturach powierzchniowych. Rozwój miast – ujawniony przez SUHI – i globalna zmiana klimatu działają razem, aby wzmocnić globalny efekt AUHI w regionie, zgodnie z pomiarami temperatury.

2. Morfologia rzeki

Badania nad morfologią rzek rozpocząłem podczas przygotowywania swojej pracy magisterskiej. Pierwszy artykuł na ten temat **Nádudvari, Á., Czajka, A., 2014. *Statistical calculations of the Tisza river channel changes along Vezensy and Martfű (Hungary) from 1873-2010. Carpathian J. Earth Environ. Sci. 9, 57-70*** bazował na wynikach mojej pracy magisterskiej, w której badałem wywołane regulacją poziome i pionowe zmiany koryta Tiszy w zakolu Martfű na odcinku 17 km. Ważnym odkryciem zaprezentowanym w tym artykule jest to, że prace regulacyjne wpływają na morfologię koryta rzeki np. poprzez zwiększenie jego szerokości czy zmianę powierzchni przekroju poprzecznego koryta. Największe głębokości koryta zostały odnotowane w obrębie uregulowanego zakola. Stwierdzono zależność pomiędzy niewielkim promieniem zakola a największą głębokością koryta. Analiza przebiegu krzywych czasu trwania charakterystycznych stanów wód pozwoliła stwierdzić, że w efekcie regulacji koryta materiał denny został przetransportowany i zdeponowany w pobliżu przekroju wodowskazowego w związku z czym nie zarejestrowano spadku średnich wartości minimalnych stanów wód z wielolecia. W późniejszym czasie materiał ten został wyniesiony przez rzekę i koryto uległo pogłębieniu, a istniejące umocnienia brzegów utrzymujące nurt w osi koryta przyczyniły się do znacznej erozji wgłębnej. Dwa artykuły: **Czajka, A., Nádudvari, Á., 2016. *Anthropogenic influences on the morphodynamics of the upper Odra channel. Environ. Socio-Econom. Stud. 4, 43-52*** oraz **Nádudvari, Á., Agnieszka Czajka, A., Bartłomiej Wyżga, B., Zygmunt, M., Wdowikowski, M., *Patterns of recent changes in channel morphology and flows in the upper and middle Odra River***, który aktualnie jest przesłany do *Catena* wskazują na problematykę zmian morfologii koryta rzeki wywołanych działalnością człowieka (przekopy meandrów, kanalizacja, ostrogi i umocnienia brzegów). Badania prowadzone są na dolnym i środkowym biegu Odry.

3. Powstawanie gleby na składowiskach odpadów węglowych

Podczas rekultywacji hałd węglowych ważną rolę odgrywają procesy glebotwórcze. Obserwowałem te procesy podczas pracy doktorskiej. Dlatego moje zainteresowania skupiły się na badaniu ich etapów i w celu opisanie bioaktywności na wysypiskach. Obecnie dwa artykuły dotyczą tych zagadnień **Nádudvari, Á., Marynowski, L., Fabiańska, M.J., 2018. *Application of organic environmental markers in the assessment of recent and fossil organic matter input in coal wastes and river sediments: A case study from the Upper Silesia Coal Basin (Poland). Int. J. Coal Geol. 196, 302-316. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.07.012>***; **Rahmonov, O., Czajka, A., Nádudvari, Á., Fajer, M., Spórna, T., Szypuła, B., 2022. *Soil and vegetation development on coal-waste dump in southern Poland. Int. J. Environ. Res. Public Health 19, 9167. <https://doi.org/10.3390/ijerph19159167>***. Występowanie steroli, stanoli, waniliny oraz kwasów metylobenzoowego, benzenoocowego, szczawiowego, bursztynowego i lewulinowego w próbkach odpadów węglowych (z wyjątkiem świeżych odpadów węglowych) może świadczyć o prymitywnych procesach glebotwórczych związanych z wegetacją i mchu. Związki te były również powszechnie identyfikowane w osadach rzecznych. Ich rozmieszczenie, charakterystyczne dla zachowanych (w przeciwieństwie do kopalnych) biologicznych związków organicznych, zostało potwierdzone przez kilka zastosowanych wskaźników geochemicznych należących do kwasów tłuszczowych, *n*-alkanów i alkanoli.

Po habilitacji będę kontynuował badania w paleośrodowisku zajmując się niedojrzałymi warstwami bogatymi w substancje organiczne zebranymi z Messinian Crisis (Sycylia), pierwsza praca została opublikowana: **Nádudvari, Á., Forzese, M., Maniscalco, R., Di Stefano,**

A., Misz-Kennan, M., Marynowski, L., Krzykawski, T., Simoneit, B.R.T., 2022. *The transition toward the Messinian evaporites identified by biomarker records in the organic-rich shales of the Tripoli Formation (Sicily, Italy)*. *Int. J. Coal Geol.* 260, 104053. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2022.104053>, druga jest w przygotowaniu. Ponadto przygotowuję badania dotyczące węgla sapropelowych z GZW oraz niedojrzałych węgla ze wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Wraz z naszym zespołem badawczym pracujemy nad kredowymi i mioceniowymi węglami węgierskimi w celu charakterystyki źródła materii organicznej i ich warunków. W przypadku spalania składowisk węgla w początkowej fazie prowadzonych jest kilka rodzajów badań, m.in. nieorganiczny skład przetopionych skał lub nieznane obecnie fioletowe (prawdopodobnie organiczne - Ravatite) minerały zebrane z tych hałd.

Podziękowanie

Szczególne wyrazy uznania i podziękowania składam prof. Monice Fabiańskiej, prof. Leszkowi Marynowskiemu, prof. Berndowi Simoneitowi, dr hab. Justynie Ciesielczuk, dr hab. Jerzemu Cabale, dr hab. Marioli Jabłońskiej, dr hab. Barbarze Kozielskiej, dr hab. Magdalenie Misz-Kennan, dr Annie Abramowicz, którzy uczestniczyli w moich badaniach, wspierając moje prace swoją wiedzą i komentarzami. Dziękuję Instytutowi Ekologii Terenów Uprzemysłowionych (Katowice, Polska) za częściowe sfinansowanie moich prac oraz Uniwersytetowi Śląskiemu, który sfinansował badania MeHg (*Fast Track Grant program*). Chciałbym również podziękować dr Padhraig Kennan (University College Dublin) za korekty językowe. Specjalne podziękowania dla Córk i Żony za wsparcie i cierpliwość w pracy.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

a). współpraca z zagranicznymi instytucjami naukowymi

Luty 2020 (1 tydzień), marzec 2022 (1 tydzień): Uniwersytet w Katanii, Sycylia: Prof. Rosanna Maniscalco, Martina Forzese (doktorantka), prace terenowe w Capodarso i Torrente Vaccarizzo (środkowa Sycylia): wyniki dwóch prac w przygotowaniu, a jeden został już została opublikowana: *Nádudvari, Á., Forzese, M., Maniscalco, R., Di Stefano, A., Misz-Kennan, M., Marynowski, L., Krzykawski, T., Simoneit, B.R.T., 2022. The transition toward the Messinian evaporites identified by biomarker records in the organic-rich shales of the Tripoli Formation (Sicily, Italy)*. *Int. J. Coal Geol.* 260, 104053. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2022.104053>.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

a). Udział w kształceniu młodej kadry

Współpromotor prac magisterskich z dr hab. Agnieszką Czajką:

2021: Damian Czub - Zmienność przestrzenna zanieczyszczeń organicznych w osadach w środkowym biegu Bierawki, Wydział Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego w Sosnowcu.

2021: Dominika Maślanka - Zmienność przestrzenna zanieczyszczeń organicznych w wodach w środkowym biegu Bierawki, Wydział Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego w Sosnowcu.

Promotor w dwóch pracach dyplomowych z inżynierii środowiska
planowana obrona w 2023 r.: Anna Sacher - Zanieczyszczenia organiczne powiązane z przemysłem wydobywczym na przykładzie hałdy w Bytomiu, Wydział Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego w Sosnowcu.

planowana obrona w 2023 r.: Weronika Zając - Zanieczyszczenia organiczne powiązane w przemysłem wydobywczym na przykładzie hałdy w Czerwionce- Leszczyny, Wydział Nauk Przyrodniczych Uniwersytetu Śląskiego w Sosnowcu.

b). Działalność organizacyjna i popularyzacja Nauk o Ziemi

W 2019 roku brałem udział w projekcie GeohazardSilesia realizowanym na Uniwersytecie Śląskim w latach 2017–2019, gdzie zajmowałam się treścią, tłumaczeniem (z języka węgierskiego) i organizacją wyjazdu terenowego na Słowację i Węgry oraz w ramach zadania: „Górnictwo i przeróbka surowców mineralnych, ochrona środowiska na terenach górniczych”. Wyjazd był finansowany z budżetu projektu **GeoHazardSilesia** realizowanego na WNoZ UŚ ze środków Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój 2014–2020. W wyjeździe uczestniczyło 30 studentów geologii, geologii stosowanej i geografii Wydziału Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego.


Udział w Komitecie Organizacyjnym: organizacja wyjazdu w teren do spalania hałd węglowych w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym. 20 – 23 października 2022: Międzynarodowa Konferencja, 27. Zjazd Grupy Petrologicznej Polskiego Towarzystwa Mineralogicznego w Rudach (Polska) „Skała płonna: spostrzeżenia z natury, antropogen, laboratorium i Układ Słoneczny”.

c). Zajęcia dydaktyczne:

GIS i systemy zarządzania bazami danych (laboratorium)
GIS i telegeoinformatyka w geologii (laboratorium)
Instrumentalne metody badań w geologii (wykład – laboratorium)
GIS w analizie zagrożeń i zarządzaniu kryzysowym (wykład)
Rekultywacja terenów zdegradowanych (konwersatorium)
Seminarium magisterskie
Analiza i wizualizacja danych geologicznych (wykład)
Geochemiczne podstawy rekonstrukcji paleośrodowisk (wykład)
Zagrożenia naturalne związane z eksploatacją złóż surowców mineralnych (wykład – laboratorium)
Ochrona powierzchni na terenach górniczych (wykład – laboratorium)

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

Nie dotyczy


.....
(podpis wnioskodawcy)