

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CYFRYZACJI PRZEMYSŁU
LABORATORIUM INNOWACJI MATERIAŁOWYCH

ROZPRAWA DOKTORSKA

Maciej Mrówka

**Charakterystyka właściwości fizykochemicznych
oraz technologicznych symulantów regolitu**

**Characterization of physicochemical
and technological properties of regolith simulants**

Promotor: Dr hab. inż. Grzegorz Moskal, prof. PŚ.

Promotor pomocniczy: Dr inż. Tomasz Bury

KATOWICE 2025

Pragnę złożyć najserdeczniejsze podziękowania
Promotorom mojej rozprawy doktorskiej,
dr. hab. inż. Grzegorzowi Moskalowi, prof. PŚ.
oraz dr. inż. Tomaszowi Buremu,
za pomoc w przeprowadzeniu badań, wiele cennych uwag
oraz opiekę nad powstaniem niniejszej rozprawy.

Spis treści

Spis skrótów	5
--------------------	---

Część literaturowa

Wprowadzenie	7
Koncepcja wykorzystania na miejscu zasobów kosmicznych (ISRU)	9
Regolit księżycowy	18
Symulanty regolitu księżycowego	24
Polskie badania poświęcone regolitowi księżycowemu i jego symulantom	28
Popioły elektrowniane	35
Podsumowanie oraz określenie luki badawczej	39
Cel pracy	41
Teza pracy	42

Część badawcza

Zakres badań	43
Materiały badawcze	45
Metody badawcze	46
Wyniki badań	55
Selekcja próbek popiołów	55
Analiza składu fazowego	57

Analiza termograwimetryczna.....	60
Analiza morfologiczna.....	62
Analiza składu fazowego i chemicznego spiekanych popiołów	69
Przewodnictwo cieplne spieczonych popiołów.....	83
Badania biologiczne.....	86
Badanie ekranowania promieniowania jonizującego	105
Górnośląski Symulant Regolitu (GSR).....	107
Podsumowanie wyników badań i prognozowana aktywność badawcza w zakresie wykorzystania symulantów regolitu	112
Wnioski.....	119
Bibliografia	120
Spis rysunków i tabel	141
Streszczenie.....	145
Abstract	146

Spis skrótów

- ATP** – Adenozyno-5'-trifosforan
- BEAS-2B** – (ang. *Human Bronchial Epithelium*) (prawidłowe) komórki nabłonka oskrzeli
- BET** – (od nazwisk twórców Brunauera-Emmetta-Tellera) metoda określenia powierzchni właściwej
- DTA** – (ang. *Differential Thermal Analysis*) różnicowa analiza termiczna
- DTG** – (ang. *Derivative Thermogravimetric*) pochodna analizy termogravimetrycznej
- EDS** – (ang. *Energy Dispersive Spectroscopy*) spektroskopia dyspersji energii
- ESA** – (ang. *European Space Agency*) Europejska Agencja Kosmiczna
- FBS** – (ang. *Fetal Bovine Serum*) surowica płodowa bydlęca
- FFF** – (ang. *Fused Filament Fabrication*) osadzanie topionego materiału
- GSH** – glutation
- GSR** – Górnośląski Symulant Regolitu
- GSSG** – dwusiarczek glutationu
- HCT-116** – (ang. *Human Colorectal Carcinoma*) komórki raka jelita grubego
- ISRU** – (ang. *In-Situ Resource Utilization*) wykorzystanie zasobów (kosmicznych) na miejscu
- NASA** – (ang. *National Aeronautics and Space Administration*) Narodowa Agencja Aeronautyki i Przestrzeni Kosmicznej
- NHDF** – (ang. *Neonatal Human Dermal Fibroblasts*) (prawidłowe) ludzkie fibroblasty skórne
- PB** – absorbancja/fluorescencja próbki badanej

PBS	– (ang. <i>Phosphate Buffered Saline</i>) sól fizjologiczna buforowana fosforanem
PK	– absorbancja/fluorescencja próbki kontrolnej
PŚ	– absorbancja/fluorescencja próbki ślepej
ROS	– (ang. <i>Reactive Oxygen Species</i>) reaktywne formy tlenu
SEM	– (ang. <i>Scanning Electron Microscope</i>) skaningowy mikroskop elektronowy
SF	– (ang. <i>Survival Fraction</i>) frakcja przeżycia (komórek)
TGA	– (ang. <i>Thermogravimetric Analysis</i>) analiza termogravimetryczna
XRD	– (ang. <i>X-ray Diffraction</i>) dyfrakcja rentgenowska
XRF	– (ang. <i>X-Ray Fluorescence</i>) fluorescencyjna analiza rentgenowska

Część literaturowa

1. Wprowadzenie

Dotychczasowe programy kosmiczne, realizowane w różnych państwach świata, skupiały się na poznawaniu natury ciał niebieskich. Od kilkunastu lat niezależnie od nich rozwijane są te, które zakładają stałą obecność człowieka na ich powierzchni. Naturalnym stało się założenie, że kolonizacja wszechświata rozpocznie się od projektowania i realizacji habitatów dla ludzi wraz z pełną infrastrukturą potrzebną do życia na powierzchni najbliższego Ziemi ciała niebieskiego, jakim jest Księżyc. Czas lotów załogowych na Księżyc wynosi od 3 do 7 dni i pozwala na sprawną komunikację przebywających tam astronautów z mieszkańcami Ziemi. Równocześnie Księżyc miałby szansę stać się bazą wypadową, z powierzchni której można by dokonywać załogowych lotów na kolejne możliwe do skolonizowania ciała niebieskie, jakim jest Mars.

Nim jednak te dalekosiężne plany będą mogły zostać zrealizowane, a człowiek na stałe zagości na powierzchni odległych planet, konieczne stanie się trwałe zasiedlenie przez ludzi jedyne naturalnego satelity Ziemi. Proces kolonizacji Księżyca wymagał będzie wzniesienia na jego powierzchni pełnej infrastruktury umożliwiającej transport kosmiczny, zamieszkanie oraz prowadzenie badań naukowych. Na jego powierzchni muszą powstać lądowiska dla statków kosmicznych, nieomal samowystarczalne osiedla ludzkie oraz ośrodki badawcze umożliwiające ocenę wpływu warunków księżycowych na zdrowie ludzi w długotrwałym czasie oddziaływania, a także możliwości wykorzystania zasobów księżycowych. Ponadto poznanie budowy wnętrza Księżyca może pomóc w znalezieniu odpowiedzi na pytania dotyczące jego historii, a także historii ewolucji całego Układu Słonecznego.

Eksploracja kosmosu jest kosztownym przedsięwzięciem w kategoriach czysto ekonomicznych, a zwrot z inwestycji mierzony jest głównie w kategoriach wyników naukowych. Identyfikacja zasobów pozaziemskich i opracowanie technik ich wykorzystania mogłoby więc zarówno zmniejszyć naszą zależność od zasobów na Ziemi, jak i pomóc w ustanowieniu finansowo zrównoważonych programów

eksploracji kosmosu. W dłuższej perspektywie, w miarę jak zasoby naturalne na Ziemi będą się wyczerpywać, nacisk na eksplorację zasobów pozaziemskich nieuchronnie będzie wzrastał.

Spośród znajdujących się na Księżycu zasobów, największe nadzieje wiąże się z wykorzystaniem regolitu, czyli naturalnej gleby pokrywającej jego powierzchnię. Pod pojęciem regolitu księżycowego rozumie się kilkumetrową, luźną warstwę zwietrzałej skały znajdującej się na powierzchni Księżyca. Materiał ten jest jednak niedostępny w większej ilości dla badaczy ze względu na trudności i koszty w jego pozyskaniu i przetransportowaniu na Ziemię. W związku z tym, od dziesięcioleci, trwają prace nad opracowaniem i wytworzeniem szerokiej gamy materiałów, które będą w stanie odwzorować regolit księżycowy. Materiały te określa się mianem symulantów (imitatorów) regolitu księżycowego. Podobne działania są prowadzone w przypadku symulantów regolitu marsjańskiego i innych ciał niebieskich.

2. Koncepcja wykorzystania na miejscu zasobów kosmicznych (ISRU)

Jedyny naturalny satelita Ziemi, Księżyc, posiada unikatowe środowisko kosmiczne, unikalną z punktu widzenia Ziemi pozycję kosmiczną i obfite zasoby naturalne, które stały się kluczowe dla ludzkości chcącej podbijać przestrzeń kosmiczną. Pierwszym celem eksploracji przestrzeni kosmicznej stało się więc zbudowanie stałej stacji naukowej na powierzchni Księżyca. Środowisko powierzchni Księżyca charakteryzuje się wysoką próżnią, niską grawitacją oraz ekstremalnymi wahaniami temperaturowymi, dochodzącymi do 250°C w ciągu doby. Niepowtarzalność warunków środowiskowych Księżyca daje możliwość zakładania stacji obserwacji astronomicznych, laboratoriów badań nad środowiskiem księżycowym, a także miejsc obserwacji Ziemi. Ponadto bogate zasoby mineralne, zasoby wody i lodu oraz energii mogą zapewnić podstawowe kwestie przetrwania dla długotrwałej obecności ludzi na powierzchni Księżyca [1].

Poprzednie misje eksploracji Księżyca w znacznym stopniu przyczyniły się do rozwoju ludzkiej wiedzy na temat Księżyca oraz Układu Słonecznego. Do tej pory ludzkość wysłała ponad 100 statków kosmicznych do eksploracji Księżyca. Program Apollo jest jak dotąd jedynym udanym programem załogowej eksploracji Księżyca. Przeprowadzono wówczas sześć misji i wysłano na Księżyc dwanaście osób. Jednocześnie w trakcie trwania tych misji wykonano prawie 30 eksperymentów naukowych, w tym badania geologiczne wewnętrznej struktury Księżyca, eksplorację środowiska księżycowego, a także zbieranie próbek regolitu księżycowego. Jak do tej pory wyniki programu Apollo stanowią podstawę wiedzy naukowej o Księżycu [2]. W aspekcie bezzałogowej eksploracji Księżyca Związek Sowiecki przeprowadził mapowanie powierzchni Księżyca oraz badania topografii, struktury geologicznej, charakterystyki regolitu księżycowego i środowiska kosmicznego za pomocą sond księżycowych serii „Łuna” i „Zond”. Dzięki powyższym działaniom eksploracyjnym dokonano szeregu przełomów w badaniu Księżyca i uzyskano wiele nowych informacji na temat pochodzenia Księżyca, a pośrednio całego Układu Słonecznego [1-2].

Do tej pory misje księżycowe musiały sprowadzać wszystkie zapasy z Ziemi. Wysoki koszt, trudności techniczne i ograniczenia okna startowego w zakresie dostarczania materiałów z Ziemi stanowiły poważne przeszkody dla przyszłych misji eksploracji Księżyca, a w dalszej perspektywie innych ciał niebieskich. Wykorzystanie zasobów w trybie *in situ* (ISRU – ang. *In-Situ Resource Utilization*) to wydobywanie, przetwarzanie i wykorzystywanie zasobów naturalnych, w tym minerałów księżycowych, zasobów wody oraz lodu, substancji lotnych i energii słonecznej na Księżycu [3-4]. Procesy technologiczne ISRU na Księżycu obejmują głównie wykopaliska, wzbogacanie, transformację, ekstrakcję, przechowywanie, konwersję i wykorzystanie naturalnych zasobów Księżyca [5-6].

Księżycowe ISRU jest uważane za najbardziej obiecującą metodę umożliwiającą eksplorację kosmosu poprzez dostarczanie niezbędnych produktów i materiałów eksploatacyjnych bez dostaw z Ziemi [7]. Główne cele rozwoju ISRU na Księżycu dla przyszłych misji obejmują:

- otrzymywanie na miejscu materiałów niezbędnych do przeżycia (wody, tlenu, żywności, energii słonecznej/elektrycznej);
- budowę i produkcję kluczowych obiektów, w tym siedlisk astronautów, lądowisk, obiektów naukowych, narzędzi transportowych i konserwacyjnych;
- otrzymywanie na miejscu paliwa rakietowego (wodoru, tlenu, metanu);
- wykorzystanie materii księżycowej do budowy obiektów umożliwiających badania naukowe na Księżycu;
- budowę stacji tranzytowych i zaopatrzeniowych w przestrzeni okołoksiężycowej dla misji na Marsa oraz misji w dalsze obszary Układu Słonecznego [1, 8-9].

W ten sposób technologia księżycowego ISRU uczyniłaby misje księżycowe i inne misje eksploracji przestrzeni kosmicznej zrównoważonymi, w perspektywie długoterminowej, poprzez zmniejszenie masy ładunku i kosztów misji w przestrzeni kosmicznej, pozbycie się części ograniczeń okna startowego, rozszerzenie granic przetrwania ludzkości i złagodzenie ryzyka związanego z podróżą ludzi na ciała pozaziemskie i powrotem z nich [1, 10].

W ciągu ostatnich 50 lat wykonano wiele prac badawczych nad różnymi aspektami technik ISRU w celu przeprowadzenia demonstracji koncepcji w warunkach laboratoryjnych. Prace te stworzyły podstawę dla rozwoju technik ISRU w przyszłych misjach eksploracji Księżyca. Poniżej przedstawiono najpilniejsze, z punktu widzenia kolonizacji Księżyca, procesy rozwoju księżycowego ISRU, w tym dostępu do wody, pozyskiwania tlenu, procesy konstrukcji i produkcji, wykorzystania energii oraz podtrzymywania życia [1, 11-12].

Zasoby naturalne na Księżycu

Wraz z rozwojem projektów eksploracji Księżyca w różnych krajach, w ciągu ostatnich 20 lat przeprowadzono wiele misji teledetekcyjnych [13]. Równolegle zróżnicowanej analizie poddawano próbki pozyskane w trakcie misji księżycowych [4, 13]. Duke i in. [14], Schunk i in. [15], Anand i in. [16] Crawford [17] przeprowadzili analizy, gdzie na podstawie zebranych danych ustalono, że główne zasoby naturalne Księżyca obejmują zasoby mineralne, zasoby wody oraz lodu, substancje lotne i energię słoneczną.

Zasoby mineralne

Na podstawie próbek zebranych podczas misji Apollo i Chang'e, minerały skorupy księżycowej można podzielić na minerały krzemianowe, minerały tlenkowe, metale rodzime, minerały siarczkowe i minerały fosforanowe [18]. Minerały krzemianowe są najliczniejszymi składnikami, stanowiącymi ponad 90% objętości większości skał księżycowych. Spośród minerałów krzemianowych pirokseny, skalenie plagioklazowe i oliwiny są najliczniejszymi minerałami w skorupie księżycowej [1, 4]. Inne minerały, takie jak cyrkon i skaleń potasowy występują na Księżycu zdecydowanie rzadziej [19-20]. Po minerałach krzemianowych w dużej ilości występują minerały tlenkowe, które składają się głównie z metali i tlenu. Są one szczególnie skoncentrowane w bazaltach księżycowych i mogą stanowić nawet do 20% objętości tych skał. Tlen zwykle występuje w postaci tlenku żelaza w bogatych w żelazo minerałach księżycowych i szkle [21-22]. Najliczniej występującymi minerałami tlenkowymi są ilmenit, spinele i armalkolit. Jednym z najbardziej zaskakujących odkryć w próbkach regolitu księżycowego była obecność rodzimych ziaren metalicznego żelaza w każdej próbce [23]. Do tej pory

zidentyfikowano kilka rodzimych minerałów metalicznych, w tym nikiel, miedź, kamacyt, molibden, chrom, cer, ren i cynk [24].

Zasoby wody i lodu

Na podstawie badań próbek księżycowych oraz analizy danych teledetekcyjnych, ustalono, że zasoby wody na Księżycu są znikome. W ostatnich latach badania jego powierzchni wykazały jednak, że środowisko Księżyca może zawierać zbiorniki wody [25]. Większość zasobów wodnych występuje w postaci mieszanego lodu wodnego w polarnych glebach księżycowych, z wyjątkiem bardzo niewielu znalezionych zasobów lotnych. Spektrometry neutronowe Lunar Prospector dostarczyły pośrednich dowodów na lód w kraterach polarnych. Oprócz zasobów wodnych w kraterach polarnych, pomiary zawartości wody w próbkach z Apollo 15 i 17 wykazały, że zawartość wody w regolicie księżycowym mieści się w zakresie od 5 do 30 ppm [26]. Ponadto analiza danych z obserwacji zdalnych w podczerwieni wskazuje, że niektóre osady piroklastyczne mogą zawierać nawet 1500 ppm wody [27]. Wyniki najnowszych badań próbek z Chang'e-5 wykazały, że zawartość wody w glebach księżycowych wynosiła co najmniej 170 ppm. Wyniki te stanowią punkt odniesienia dla rozmieszczenia wody powierzchniowej na średnich szerokościach geograficznych Księżyca [28].

Zasoby substancji lotnych

Przeprowadzone analizy stężeń substancji lotnych wszczepionych przez wiatr słoneczny w regolit księżycowy wykazały obecność niewielkich ilości helu, neonu i argonu [29]. Największe zainteresowanie skupiło się na izotopie ^3He , ponieważ może być on używany w reaktorach fuzji jądrowej do produkcji energii elektrycznej. Wyniki badań dowodzą jednak, że najwyższe zmierzone stężenia ^3He w próbkach księżycowych wynoszą około 10 ppm. Wyniki te wskazują, że izotop ^3He jest bardzo rzadki w glebie księżycowej [30].

Metody pozyskiwania wody

Uzyskanie dostępu do zasobów wodnych znajdujących się na powierzchni Księżyca jest nie tylko konieczne dla permanentnego przebywania na nim ludzi, ale może też stać się

źródłem tlenu i wodoru poprzez technologię fotolizy lub elektrolizy [31]. Otrzymany tlen i wodór mogą być również używane jako paliwo dla raket, a także stale uzupełniać zapas tlenu konieczny do przeżycia człowieka. Zasoby wodne mogą być również wykorzystywane jako ważne surowce do eksperymentów naukowych na Księżycu, rozwoju rolnictwa księżycowego oraz do ochrony przed promieniowaniem [32]. Pozyskiwanie zasobów wody księżycowej stanie się więc najpilniejszym wymogiem technicznym dla przyszłych misji eksploracji Księżyca i budowania na nim baz [33]. Większość zasobów wodnych znajduje się głównie w lodowatych glebach księżycowych na biegunie południowym i północnym. Ze względu na ograniczenie obszaru dystrybucji zasobów lodu wodnego na Księżycu, trudno jest zrealizować wydobycie i wykorzystanie zasobów wodnych na dużą skalę z lodowatych gleb księżycowych [34-35]. Dlatego konieczne jest opracowanie bardziej wykonalnej i niezawodnej metody pozyskiwania księżycowej wody. W związku z tym opracowano inny schemat pozyskiwania wody oparty na redukcji wodoru z gleb księżycowych. Redukcja regolitu księżycowego jest uważana za najbardziej wykonalny schemat techniczny ze względu na łagodne warunki reakcji, rozległe źródło surowców i opracowane warunki technologiczne. Głównym materiałem reakcyjnym jest tutaj ilmenit obecny w regolicie księżycowym [36-38].

Metody otrzymywania tlenu

Ekstrakcja tlenu z księżycowego regolitu może zapewnić uzupełnianie paliwa na powierzchni Księżyca i udźwignąć systemy podtrzymywania życia, podczas gdy pozostałe związki metali mogą być wykorzystane w produkcji i w budownictwie [39]. Tlen może być dalej pozyskiwany z zasobów wodnych, uzyskanych za pomocą dwóch metod: metody redukcji elektrolitycznej oraz metody rozkładu termicznego w próżni. W procesie wytwarzania tlenu poprzez redukcję elektrolityczną, elementy metalowe w księżycowym regolicie są osadzane na katodzie poprzez redukcję, podczas gdy utlenianie ma miejsce na anodzie, gdzie powstaje tlen [40]. Metoda rozkładu termicznego w próżni bezpośrednio podgrzewa surowce w warunkach próżni, tak aby rozłożyć tlenek w regolicie księżycowym na elementy tlenowe i inne elementy składowe. W odróżnieniu od redukcji elektrolitycznej rozkład termiczny wymaga jedynie energii cieplnej i nie wymaga innych materiałów pomocniczych [41].

W metodzie rozkładu termicznego w próżni przyjęto kilka różnych metod podgrzewania symulantów regolitu księżycowego do wymaganych temperatur. Rozkład termiczny tlenku krzemu na tlen i krzem wymaga jednak więcej energii niż rozkład tlenków magnezu i żelaza obecnych w regolicie księżycowym. Ponieważ metale i tlen gromadzą się w środowisku gazowym, metale gazowe należy skropić bezpośrednio przed ponownym związaniem z tlenem, który musi być stale odbierany z układu w celu utrzymania stanu próżni w procesie reakcji [42].

Rafinacja krzemu, metali i włókien z gleb księżycowych

Metalurgia i rafinacja minerałów z regolitu księżycowego były szeroko badane w licznych eksperymentach na Ziemi. Nadal jednak istnieje szereg problemów technicznych do rozwiązania, przed zastosowaniem tych technologii na Księżycu. Wydobycie i wzbogacanie minerałów księżycowych stanowią podstawowe założenia procesów realizowanych przez kolonizatorów księżycowych. Tak więc, efektywne gromadzenie i wzbogacanie minerałów księżycowych powinno być dokładnie zbadane pod kątem przyszłych misji księżycowych. Z drugiej strony, procesy te wymagają dużej ilości energii cieplnej lub elektrycznej. Technologie uzupełniania energii odegrają kluczową rolę w rozwoju powyższych procesów. Ponadto, wybór środków redukujących i procesów technicznych określi czystość produktów, a także koszt technologii. Wiele z tych etapów technicznych jest wysoce złożonych i może wiązać się z wymogiem precyzyjnej kontroli, a w związku z tym mogą one nie nadawać się do zastosowania na Księżycu [1-4]. Krzem jest jednym z najliczniej występujących pierwiastków w regolicie księżycowym [43]. Większość krzemu występuje na Księżycu w postaci krzemianów. Obecnie, oczyszczony krzem jest szeroko stosowany w ogniwach słonecznych ze względu na jego właściwości półprzewodnikowe. Konwersja i zastosowanie energii słonecznej byłoby najważniejszym sposobem pozyskiwania energii dla przyszłych kolonizatorów Księżyca. Jednym z opisanych procesów produkcji krzemu jest podgrzewanie regolitu księżycowego w obecności reduktorów, takich jak fluor. Fluor zastąpi pierwiastki tlenowe w krzemianie, a pierwiastki krzemu zostaną otrzymane w postaci czterofluorku krzemu. Procesy osadzania plazmowego i chemicznego z fazy gazowej są również wykorzystywane do produkcji czystego krzemu do zastosowań w ogniwach słonecznych [43-44]. Inną

metodą produkcji krzemu jest karbotermiczna redukcja krzemianów w temperaturze ogrzewania około 2000°C w celu stopienia krzemianów do stopnia czystości 98% [44]. W glebach księżycowych znajduje się wiele tlenków metali. Ich ekstrakcje miałyby ogromne znaczenie w budownictwie księżycowym, eksperymentach naukowych na Księżycu i produkcji księżycowej *in situ*. Próbowano wydobywać metale z gleb księżycowych za pomocą redukcji karbotermicznej, redukcji wodoru w wysokiej temperaturze i próżniowego rozkładu termicznego. Metoda redukcji karbotermicznej wykorzystuje węgiel jako paliwo i środek redukujący w celu redukcji tlenków metali do metali w wysokich temperaturach [45-46]. Sen i in. [45] realizowali ekstrakcję i rafinację metali poprzez ogrzewanie mieszanin imitujących regolit księżycowy i proszku grafitowego do około 1500°C. Balasubramaniam i in. [46] opisali model konwersji chemicznej metody karbotermicznej w celu oceny szybkości produkcji. Ich model zakładał, że metan ulegnie pirolizie do pierwiastkowego węgla i wodoru, gdy wejdzie w kontakt z roztopioną powierzchnią cząstek regolitu księżycowego. Następnie osadzone cząstki węgla zmieszają się w roztopionym regolicie księżycowym i zareagują z tlenkami metali w reakcji redukcji. Na Ziemi włókna bazaltowe są szeroko stosowane jako matryce kompozytów w budownictwie. Oczekuje się, że ciągłe włókna bazaltowe zastąpią metalowe wsporniki, co nie tylko poprawi właściwości mechaniczne oraz odporność konstrukcji na wysoką temperaturę, ale także rozwiąże problem odporności na korozję tradycyjnych materiałów [47-48]. W regolicie księżycowym wykryto dużą liczbę bazaltów. Tak więc wytwarzanie włókien bazaltowych odegrałoby kluczową rolę w budownictwie księżycowym [49]. Xing i współpracownicy [48, 50] zaprojektowali dwuetapową metodę przygotowywania ciągłych włókien z gleby księżycowej. Surowcem do ich pracy nad włóknami z gleby księżycowej był symulant regolitu księżycowego (CSA-1) [51]. Wytrzymałość na rozciąganie wytworzonych przez nich ciągłych włókien wynosiła około 1400 MPa [48]. Becker i in. [52] opracowali koncepcję zakładu przędzenia włókien, umożliwiającego masową produkcję i stosowanie włókien na Księżycu.

Budownictwo księżycowe

Budowa bazy księżycowej ma ogromne znaczenie dla długotrwałego przetrwania ludzi na Księżycu. Wykorzystanie lokalnych materiałów z zasobów księżycowych

do realizacji budowy stało się więc koniecznością. Cała powierzchnia Księżyca pokryta jest regolitem księżycowym [54], a skład mineralny jest podobny do składu rudy bazaltowej znajdującej się pod powierzchnią Ziemi [55-58]. Ze względu na typ środowiska księżycowego powszechnie stosowane na Ziemi metody budowy nie nadają się do zastosowania na Księżycu. U podstaw ISRU leży, że w metodach budowlanych stosowanych na Księżycu podstawowym materiałem stanie się regolit księżycowy. Zgodnie z różnymi metodami budowy i stosowanymi materiałami, metody wykonywania konstrukcji stosowane dla regolitu księżycowego obejmują techniki wytwarzania addytywnego, techniki spiekania i techniki drukowania ekstruzyjnego. Technologie addytywne były szeroko badane pod kątem wykorzystania regolitu księżycowego jako napelnacza pasty składającej się z symulanta regolitu i spoiw ciekłych, stosowanej jako materiału do wykonywania obiektów księżycowych technologią drukowania 3D, warstwa po warstwie [59-60].

Obecnie zaproponowano różne koncepcje połączone z technologią drukowania 3D i regolitem księżycowym jako surowcami w celu rozwinięcia konstrukcji księżycowych. Jedną z tych metod jest metoda D-Shape, opracowana przez Europejską Agencję Kosmiczną (ESA). Metoda ta zakłada wytwarzanie konstrukcji *in situ* na Księżycu przy użyciu regolitu księżycowego jako surowca [61-62]. Metoda D-Shape nadaje się do budowy na dużą skalę w jednym procesie i zapewnia rozwiązanie dla bezpośredniej budowy zewnętrznych powłok ochronnych siedlisk księżycowych o dowolnym kształcie. Niemniej jednak metoda D-Shape nadal cechuje się pewnymi wadami. Po pierwsze, wtryskiwanie płynów przy niskiej grawitacji lub w próżni jest problematyczne. Po drugie, ogromna drukarka i nadmierna ilość materiału, w tym płynny napelnacz, muszą zostać przetransportowane z Ziemi na Księżyc, co jest bardzo kosztowne [63]. Ponadto metoda D-Shape wymaga stałego przesiewania regolitu księżycowego aż do uzyskania ziaren o określonej średnicy.

Inną metodą wytwarzania konstrukcji jest spiekanie regolitu księżycowego. W procesie spiekania podgrzewa się drobne ziarna materiału metalicznego lub ceramicznego do temperatury topnienia, aby utworzyć ustalony kształt. W tym procesie opracowano odpowiednio metody ogrzewania mikrofalami i skoncentrowanym światłem słonecznym do spiekania gleby księżycowej. Spiekanie mikrofalowe, które zostało

zaproponowane jako alternatywa dla spiekania w piecach konwencjonalnych opartych na przewodzeniu konwekcyjnym ciepła [64], jest techniką spiekania stopionego regolitu księżycowego na powierzchni Księżyca przy użyciu energii mikrofal. Spiekanie mikrofalowe ma unikalne zalety w porównaniu z konwencjonalnym ogrzewaniem, takie jak wysoka wydajność, równomierne ogrzewanie i dostępność energii. Taylor i Meek [65] przeprowadzili eksperymenty spiekania mikrofalowego z regolitem pobranym w trakcie misji Apollo 17, a uzyskane przez nich wyniki wykazały, że formowalność i wytrzymałość spiekane go produktu zostały znacznie poprawione. Ze względu na ograniczone ilości regolitu księżycowego zebranego podczas misji księżycowych ostatnie badania [66-69] koncentrują się głównie na technikach spiekania mikrofalowego z użyciem symulantów regolitu księżycowego, takich jak JSC-1A, JSC-2A i CLRS-1. Te symulanty regolitu księżycowego mają dobrą wydajność mikrofalowego ogrzewania powierzchni. Niemniej jednak środowisko wysokiej próżni na Księżycu miałoby znaczny wpływ na procesy spiekania i właściwości spiekanych produktów [70]. W związku z tym istnieje potrzeba doskonalenia procesu spiekania mikrofalowego regolitu księżycowego w warunkach próżni. Spiekanie regolitu księżycowego za pomocą skoncentrowanego światła słonecznego na Księżycu okazać by się mogło ciekawą i perspektywiczną techniką konstrukcyjną, ponieważ energia słoneczna jest nieograniczona i łatwo dostępna na powierzchni Księżyca [71]. Hintze i in. [72] opracowali technologię spiekania słonecznego, która wykorzystywała ruchomą soczewkę Fresnela do skupiania światła słonecznego na górnej warstwie regolitu księżycowego w celu spiekania. Naukowcy zbadali również potencjalne wykorzystanie metod spiekania słonecznego w technologiach addytywnych. Łącząc skoncentrowane światło słoneczne z procesem drukowania 3D wytworzyli cegły [73] oraz małe elementy konstrukcyjne [74].

3. Regolit księżycowy

Budowa geologiczna Księżyca podobna jest do budowy geologicznej Ziemi. Składają się na nią trzy ułożone koncentrycznie sfery. Licząc od środka Księżyca są to: jądro, płaszcz oraz skorupa. Skorupa ta charakteryzuje się grubością 46 ± 16 km, a składają się na nią cztery główne typy skał, które powstały na skutek zróżnicowanych procesów wietrzenia kosmicznego oraz wzajemnego mieszania się składników mineralnych [75-76]. Do skał tych zaliczają się:

- głębinowe skały magmowe, tworzące obszary gór księżycowych; składają się na nie bogate w żelazo anortozyty, troktolity, noryty, gabronoryty oraz dunity,
- wulkaniczne skały bazaltowe, tworzące obszary księżycowych mórz; skały te są bogate w związki żelaza oraz tytanu,
- brekcje polimiktyczne powstałe w wyniku wielokrotnych uderzeń asteroid oraz meteorytów w powierzchnię Księżyca; tworzą mieszaninę różnorodnych typów skał,
- regolit, czyli najbardziej zewnętrzna, luźna skała okruchowa powstała na skutek uderzeń niewielkich meteorytów, a także mikrometeorytów o skały skorupy Księżyca oraz na skutek działania procesu wietrzenia kosmicznego; w zależności od regionu Księżyca grubość warstwy regolitu może wynosić od 4 do 15 m [75-79].

Regolit księżycowy jest więc nieskonsolidowaną warstwą drobnego gruzu zalegającego na powierzchni skorupy Księżyca. Składnikami regolitu są luźne okruchy minerałów oraz fragmentów skał krystalicznych, połączonych nieraz ze sobą szkliwem powstającym w czasie uderzeń meteorytów oraz mikrometeorytów. W okresie istnienia Księżyca na jego rozwój oraz formowanie jego powierzchni składały się cztery zachodzące równolegle procesy [75-76, 80]:

- impakty, czyli zderzenia z obiektami pochodzącymi z kosmosu,
- procesy wulkaniczne,
- procesy tektoniczne,
- wietrzenie kosmiczne, rozumiane jako oddziaływanie wiatru słonecznego na powierzchnię skał księżycowych.

Do czasu rozpoczęcia załogowych lotów na Księżyc, w ramach amerykańskiego programu Apollo, jedynej wiedzy o budowie geologicznej Księżyca dostarczały meteoryty księżycowe, które spadały na powierzchnię Ziemi. Meteoryty księżycowe znajdowane na Ziemi od początku lat sześćdziesiątych XX wieku, co do których istnieje pewność, że są rzeczywiście pochodzenia księżycowego, zbudowane były najczęściej z anortozytów – magmowych skał głębinowych. Od 1960 do 2022 roku na powierzchni Ziemi odnaleziono 583 fragmenty skał, które powstały na skutek uderzeń asteroid i meteorytów o powierzchnię Księżyca, a ich łączna masa wynosi niewiele ponad 1 000 kg [81].

Od 1969 roku na Ziemię zaczęto sprowadzać próbki regolitu księżycowego, pozyskiwane w trakcie załogowych i bezzałogowych misji, których celem miało być poznanie naturalnego satelity Ziemi. W ciągu tych niemal 60 lat próbki regolitu księżycowego dostarczane były w ramach programów amerykańskich, sowieckich (później rosyjskich), chińskich oraz indyjskich. Do 2023 roku na Ziemię sprowadzono 384 kg próbek regolitu przywiezionych przez misje księżycowe. Można stwierdzić, że sumaryczna masa próbek sprowadzonych na Ziemię z wypraw kosmicznych oraz masa próbek meteorytów księżycowych, które zgromadzono z powierzchni Ziemi, a będąca w dyspozycji badaczy, wynosi obecnie około 1 400 kg materii księżycowej [82].

Próbki dostarczone w ramach misji księżycowych dostarczyły pełniejszych informacji o składzie mineralnym regolitu księżycowego. Badania bowiem wykazały, że jest on zbudowany z trzech zasadniczych grup minerałów, stanowiących podstawowe składniki mineralne skał skorupy Księżyca oraz niewielkiej ilości innych minerałów. Do tych trzech grup minerałów należą krzemiany i glinokrzemiany, reprezentowane przez oliwiny, pirokseny i plagioklasy. Oliwiny występują jako stały roztwór forsterytu (Mg_2SiO_4) i fajalitu (Fe_2SiO_4), tworząc tzw. ciągły szereg izomorficzny. Większość oliwinu księżycowego zawiera od 50 do 75% molowych forsterytu. Z kolei pirokseny księżycowe, to mieszanki enstatytu (MgSiO_3), wollastonitu (CaSiO_3) i ferrosilitu (FeSiO_3). Należące do grupy skaleni plagioklasy, również tworzą ciągły szereg izomorficzny albitu ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) i anortytu ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) i są one dominującymi minerałami na powierzchni Księżyca. Większość pól księżycowych cechuje wysoka zawartość anortytu w plagioklazach (ponad niż 80% molowych).

W niewielkich ilościach w regolicie występują: ilmenit, spinele, siarczki, armalkolit, rzadziej żelazo w formie metalicznej. Ilmenit i spinele mogą występować w stosunkowo dużych ilościach na powierzchni Księżyca. Ilmenity księżycowe to mieszanki FeTiO_3 z niewielką ilością MgTiO_3 i są najliczniejszymi minerałami tlenkowymi Księżyca. Spinele to złożone mieszanki ulvöspinelu (Fe_2TiO_4), chromitu (FeCr_2O_4), hercynitu (FeAl_2O_4), pikrochromitu (MgCr_2O_4), spinelu (MgAl_2O_4) i tytanitu magnezu (Mg_2TiO_4). Podstawowym minerałem siarczkowym jest troilit (FeS), który zawiera niemal całą księżycową siarkę obecną w minerałach. Armalkolit to minerał księżycowy o składzie chemicznym $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})\text{Ti}_2\text{O}_5$. Minerały w księżycowym regolicie odzwierciedlają mineralogię i skład chemiczny podłoża skalnego, które zostało sproszkowane przez bombardowanie meteorytami. Wszystkie składniki mineralne często były łączone z innym materiałem księżycowym (np. szkliwem, aglutynatami) podczas uderzeń meteorytów o powierzchnię Księżyca [83-84].

W Tabeli 1 przedstawiono analizę składu mineralnego próbek regolitu księżycowego, dostarczanego na Ziemię podczas wybranych misji księżycowych [85-90].

Tabela 1. Skład mineralny wybranych próbek regolitu księżycowego
wyrażony w procentach masowych [% mas.]

Faza	Apollo 11	Apollo 14	Apollo 16	Chang'E-5
Szkliwo	43,0	59,1	49,7	15,5
Plagioklasy	15,8	17,6	38,7	30,4
Pirokseny	28,1	10,2	1,0	44,5
Oliwiny	6,5	3,5	0	3,6
Ilmenit	6,0	0,5	0	6,0
Pozostałe	0,6	9,1	10,6	0

Przedstawione w Tabeli 1 dane jednoznacznie dowodzą zróżnicowanego składu regolitu księżycowego, w zależności od miejsca, w którym pobrano próbkę. Misje kosmiczne lądujące na Księżycu typowały miejsce lądowania tak, aby nie pokrywało się ono z miejscem już odwiedzionym wcześniej. Próbkę regolitu pobrano łącznie z 11 rejonów lądowań na Księżycu (Apollo 11, Apollo 12, Apollo 14, Apollo 15, Apollo 16, Apollo 17,

Łuna 16, Łuna 20, Łuna 24, Chang'E-5 oraz Chandrayaan-3). Przedstawione dane w powyższych rozważaniach wskazują, że tylko w dużym przybliżeniu można określić całościowy skład mineralny regolitu pokrywającego powierzchnię Księżyca [89-91]. W 1980 roku NASA opublikowała oficjalnie szacunki, według których ponad 97% masowych minerałów tworzących regolit księżycowy stanowią: plagioklasy, pirokseny oraz oliwiny. Około 2% masowych minerałów wchodzących w skład regolitu stanowią: spinele, armalkolit, krzemiany i glinokrzemiany, żelazo w formie metalicznej, troilit oraz ilmenit. Mniej niż 1% masowej zawartości regolitu stanowią inne związki chemiczne, które budzą zainteresowanie ze względu na możliwość wydobycia ich w ramach rozwoju górnictwa kosmicznego. Zaliczają się do nich przede wszystkim związki cyrkonu, tytanu, itru, niobu, hafnu oraz niklu [92].

Kształt poszczególnych ziaren regolitu zmienia się od kulistego do silnie wydłużonego. Ze względu na stopień wydłużenia ziarna dzieli się one na dwie grupy: ziarna o stosunku głównej osi mniejszym niż 1,3 i większym niż 1,3. Średni ważony stosunek dla wydłużonych ziaren mieści się w zakresie od 1,31 do 1,39 [93-94]. Ze względu na stopniowe zagęszczanie w regolicie oraz w zależności od warunków sedymentacji, wydłużone lub podłużne ziarna mogą być bardzo często zorientowane w pewnym preferowanym kierunku [94]. Taka dominująca orientacja cząstek powoduje przestrzenną anizotropię właściwości fizycznych, mechanicznych i cieplnych regolitu. W kolejności rosnącej nieregularności kształtu, drobny materiał gruzu regolitu dzieli się na trzy grupy:

- Kuliste ziarna szkła i metalu, które mają najbardziej regularny kształt.
- Ostre, kątowe fragmenty różnych skał, minerałów i szkieł, które są pośrednie pod względem stopnia nieregularności.
- Aglomerowane i żużlowane ziarna, które są zwykle nieregularne, przypominające kształtem dendryty [95].

Wraz ze wzrostem dojrzałości regolitu, zwiększa się udział aglutynin i żużli, co nie jest rekompensowane przez wzrost części kulistych ziaren, a średnio morfologia dojrzałych cząstek regolitu staje się bardziej złożona. Ze względu na swoje cechy granulometryczne

i morfologiczne regolit księżycowy nie posiada odpowiednika wśród naturalnych formacji ziemskich [96].

Rozmiar ziaren księżycowego regolitu jest kontrolowany przez fragmentację podczas bombardowania meteorytowego i mikrometeorytowego, co zmniejsza rozmiary ziaren, oraz przez aglutynację, która z kolei rozmiar ziaren zwiększa. Analiza składu granulometrycznego regolitu księżycowego wykazała ścisły związek między parametrami rozkładu wielkości cząstek, grubością regolitu i wskaźnikami dojrzałości regolitu, charakteryzującymi stopień przeróbki regolitu księżycowego [94-96].

Mediana wielkości cząstek (średnia wielkość dzieląca próbki regolitu na dwie frakcje o równej masie) waha się od 40 do 130 μm , przy średniej wartości 70 μm [97]. Tak więc prawie połowa typowego regolitu księżycowego (pod względem masy) składa się z cząstek, których rozmiary są mniejsze od rozdzielczości ludzkiego oka. Skład wielkościowy regolitu zmienia się od warstwy do warstwy, przy czym każda warstwa charakteryzuje się własną teksturą i granulometrią [96-97]. W związku z tym obecność rozpoznawalnych, polimineralnych fragmentów skał w mniejszych frakcjach jest funkcją rozmiaru ziarna minerału w skałach macierzystych. Skały złożone z minerałów o rozmiarze mniejszym od 70 μm po rozkruszeniu produkują głównie pojedyncze fragmenty minerałów i trudno wówczas zidentyfikować pierwotną skałę źródłową [96,98]. Jednak wiele bazaltów w kolekcji Apollo 11 była bardzo drobnoziarnista; średni rozmiar cząstek w tych bazaltach wynosił tylko około 40 – 100 μm . Wiele z tych fragmentów w glebach pozyskanych w trakcie misji Apollo 11 zawierało kilka ziaren mineralnych, co pozwoliło je zidentyfikować jako skały bazaltowe. Z drugiej strony, wiele bazaltów ze stanowiska Łuna 24 była dość gruboziarnista; rozmiary cząstek wahały się od 100 do 500 μm [96, 98-99].

Gęstość właściwa (ciężar właściwy) regolitu księżycowego zależy od jego składu chemicznego i mineralogicznego. Waha się w dość szerokim zakresie, od 2,3 do ponad 3,2 g/cm^3 [100-104]. Na przykład gęstość właściwa aglutynatów i cząstek szkła regolitu waha się od 1,0 do 3,32 g/cm^3 , gęstość właściwa ziaren bazaltu zwykle nie przekracza 3,32 g/cm^3 , a gęstość właściwa ziaren brekcji regolitu zmienia się w wąskim zakresie

od 2,9 do 3,1 g/cm³ [105]. Za zalecaną średnią wartość gęstości właściwej regolitu księżycowego przyjmuje się zwykle 3,1 g/cm³ [106].

4. Symulanty regolitu księżycowego

Badania nad rozwojem lotów kosmicznych, załogowych misji kosmicznych oraz długotrwałym przebywaniem człowieka na powierzchni ciała niebieskiego wymagają zrozumienia natury procesów fizycznych i chemicznych zachodzących w środowisku planetarnym. Oprócz modelowania i pomiarów *in situ*, potencjalnym narzędziem do badania środowiska kolonizowanego ciała niebieskiego są eksperymenty laboratoryjne. Równolegle konieczne jest też odtworzenie środowiska do testów urządzeń kosmicznych [107].

Prawdziwe próbki pozaziemskie są albo w ogóle niedostępne, albo zbyt drogie, aby używać ich do eksperymentów naukowych, co w konieczności może wymagać ich modyfikacji lub zanieczyszczenia. Nawet jeśli materiały pozaziemskie byłyby dostępne w ilościach wystarczających, w niektórych przypadkach, takich jak pomiary właściwości termicznych, nie byłyby dobrym materiałem próby; sam fakt, że próbka musiałaby zostać usunięta ze swojego naturalnego środowiska, zmieniłby jej mikrostrukturę, wilgotność, naturalne pole temperatury czy ciśnienie otoczenia. Wszystko to rodzi potrzebę opracowania analogów regolitu księżycowego [107-109].

Symulanty regolitu księżycowego zostały zdefiniowane przez NASA w 1989 r., a późniejszy raport techniczny opublikowany w 1991 (Raport techniczny LPI 91-01) przedstawia je jako „*[dowolny] materiał wytworzony z naturalnych lub syntetycznych składników ziemskich lub meteorytowych w celu symulacji jednej lub więcej właściwości fizycznych i/lub chemicznych skały lub gleby księżycowej*” [110]. Materiały ziemskie specjalnie wybrane do symulacji regolitu księżycowego muszą zostać przetworzone w celu odtworzenia unikalnych parametrów fizycznych i chemicznych regolitu. Mogą one również zawierać dodane materiały syntetyczne, takie jak szkła, metale i minerały, aby zapewnić niektóre z niepowtarzalnych właściwości regolitu księżycowego [107-109].

Symulanty regolitu księżycowego potrzebne są w wielu dziedzinach przyszłej eksploracji kosmosu, a każda z nich ma szczególne potrzeby. Na przykład symulanty zasobów księżycowych, potrzebne do badań technik przetwarzania materiałów,

wymagają bardzo specyficznego podobieństwa chemicznego i mineralogicznego do gleb księżycowych, podczas gdy badania geotechniczne potrzebują dużych ilości materiałów, które symulują zachowanie fizyczne. Symulanty pyłu księżycowego, potrzebne do badań związanych z toksykologią człowieka, ścieraniem powierzchni i przyleganiem pyłu do elementów systemu, wymagają specjalnego przetwarzania, aby właściwie symulować unikalne właściwości pyłu i osiągnąć wymaganą frakcję wielkości [107-110].

Symulanty te można podzielić na symulanty regolitu typu górskiego i symulanty regolitu typu morskiego. Symulanty regolitu typu górskiego co do zasady były przygotowywane na podstawie próbek przywiezionych na Ziemię w czasie trwania misji Apollo 16. Zaliczają się do nich między innymi: MLS-2 [111], OB-1 [112], NU-LHT-1&2 [113] i NAO-1 [114] i CHENOBI [112]. Opracowano też drugą kategorię symulantów: regolitu typu morskiego. Symulanty typu morskiego były zazwyczaj produkowane z próbek pochodzących z misji Apollo 14 i 15. Do tej grupy zaliczają się między innymi JSC-1 [115], JSC-1A [116], FJS-1 [117], CLRS-1 [118], NAO-2 [114], KLS [119], DNA-1A [120], ALS [121], BP-1 [122], CAS-1 [123], CUG-1 [124] i TJ-1 [125], NEU-1a [126]. Symulanty te różnią się znacznie pod względem właściwości, wierności oryginałowi, dostępnej ilości i kosztów ekonomicznych, dlatego kluczowe jest wybranie lub opracowanie najbardziej odpowiedniego symulantu zgodnie ze szczególnym zastosowaniem.

Długotrwała obecność człowieka na powierzchni ciał niebieskich stała się nieodłącznym elementem planów kolonizacji kosmosu. Aby taka wizja stała się realna, konieczne jest znaczne zmniejszenie masy niezbędnych przedmiotów, które przyszl kolonizatorzy zabiorą ze sobą z Ziemi. W tym kontekście, konieczne stanie się przetwarzanie i wykorzystywanie zasobów *in situ* na powierzchni Księżyca i innych ciał niebieskich. Niektóre z działań związanych z wykorzystaniem zasobów księżycowych obejmują pozyskiwanie tlenu z regolitu, który posłuży ludziom do oddychania, a także pozwoli produkować paliwo i żywność na miejscu [127-128]. W przyszłości planowane jest wydobywanie metali (m.in. krzemu), w celu produkcji cienkowarstwowych ogniw słonecznych do wytwarzania energii elektrycznej [129], budowanie habitatów dla ludzi zapewniających wystarczającą ochronę przed zagrożeniami radiacyjnymi [130] oraz

opracowywanie technologii przetwarzania regolitu na materiały budowlane, z których oprócz osiedli powstaną miejsca lądowania statków kosmicznych. Należy jednak pamiętać, że opracowanie odpowiednich technik ułatwiających takie działania rozpoczyna się od badań prowadzonych na Ziemi, przy użyciu dostępnych materiałów symulujących regolit znajdujący się na powierzchni ciał niebieskich [131]. W tym kontekście staje się jasne, że do badań naukowych oraz prób odwzorowania na Ziemi warunków księżycowych konieczne jest użycie symulantów gleby księżycowej. Pozwoli to na przeprowadzenie wielu eksperymentów, które byłyby niemożliwe ze względu na ograniczoną dostępność regolitu księżycowego na Ziemi [132-134].

Głównymi składnikami regolitu księżycowego są szklisko, skały i fragmenty minerałów, składające się głównie z krzemianów, takich jak oliwiny, pirokseny i plagioklasy oraz nie krzemianów, takich jak ilmenit. Skład ten jest stosunkowo podobny do składu wielu popiołów wulkanicznych uzyskanych po erupcjach tychże wulkanów [132-134].

Skład chemiczny i mineralogiczny popiołu wulkanicznego zależy od składu magmy, z której rzeczony popiół pochodzi. Wiele osadów zawiera SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO , K_2O i Na_2O jako główne składniki. Inne tlenki mogą również występować w mniejszych zawartościach procentowych. W większości przypadków dominującym tlenkiem jest SiO_2 , zwykle w zakresie od 40 do 52% wagowych [134-135]. Z tego powodu niektóre popioły wulkaniczne wykazują duże podobieństwo do regolitu księżycowego, przez co wzbudziły zainteresowanie badaczy opracowujących symulanty gleby księżycowej [131-132].

Pierwszy, standaryzowany przez NASA symulant gleby księżycowej, JSC-1 (Johnson Space Center), został wyprodukowany z tufu wulkanicznego wydobywanego w okolicach Flagstaff w Arizonie. JSC-1 zawiera w swoim składzie szkło wulkaniczne o stężeniu 49% wagowych, a także ma skład chemiczny podobny do niektórych próbek regolitu przywiezionych na Ziemię w trakcie misji Apollo 14 [131-132].

Symulant księżycowy CAS-1 (producent: Chińska Akademia Nauk) został przygotowany z łatwo dostępnego popiołu wulkanicznego z 20 – 40% objętościowych szkliska ze skał piroklastycznych Sihai z wulkanu Jinlongdingzi w Chinach [133-134].

Uniwersytet Tongji w Chinach niedawno opisał symulant gleby księżycowej Tongji-1 (w skrócie TJ-1). TJ-1 pochodzi z czerwonych osadów popiołu wulkanicznego zebranych w północnych Chinach. Może być używany do budowy stanowiska testowego do badań uderzeniowych lądowników księżycowych w niekorzystnych warunkach środowiskowych [136-137].

W 2019 roku badacze z Włoch zaprezentowali imitator regolitu DNA-1A (De NoArtri). Popiół wydobyto z kamieniołomu żużla w Onano (północny bok krateru Bolsena, Włochy). Przeprowadzono analizę składu fazowego oraz badania właściwości fizykochemicznych w celu scharakteryzowania tego symulanta. Analiza rozkładu wielkości cząstek, analiza chemiczna i analiza za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej wykazały, że użyty popiół wulkaniczny spełnia warunki, aby mógł być użyty jako potencjalny imitator regolitu księżycowego [138].

Najnowszy symulant regolitu księżycowego, GCD-1, jest jedynym, który nie pochodzi bezpośrednio z popiołu wulkanicznego. Został opracowany przez połączenie minerałów, takich jak anortyt, albit, piroksen, ilmenit, żużel i popiół lotny. Analiza metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF) i dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) potwierdziła, że główny skład mineralny GCD-1 jest zasadniczo zbliżony ze składem gleby księżycowej pobranym w trakcie misji Apollo 14 [139].

5. Polskie badania poświęcone regolitowi księżycowemu i jego symulantom

Badania regolitu księżycowego oraz jego symulantów realizowane są w instytucjach naukowych na całym świecie. W zależności od ośrodka badania te obejmują określenie właściwości fizykochemicznych, biologicznych, wydobycie regolitu, jego transport, a także szeroko pojęte przetwórstwo celem wykorzystania go przez astronautów, którzy na trwałe pojawią się na powierzchni Księżyca. Tego typu badania prowadzone są również w Polsce. W kilku ośrodkach naukowych prowadzone są różnorodne, często interdyscyplinarne badania poświęcone wybranym aspektom wierzchniej warstwy księżycowej gleby. Poniżej zamieszczono przegląd badań nad regolitem i jego symulantami realizowanych na terytorium naszego kraju w ciągu ostatnich 10 lat.

Szeroko zakrojone badania nad regolitem księżycowym prowadzone są na Uniwersytecie Warmińsko – Mazurskim w Olsztynie, w zespole, któremu przewodniczy profesor Jacek Katzer. Prowadzone tam badania poświęcone są magnetycznemu rozdzielaniu regolitu w celu produkcji kruszywa księżycowego. Ponieważ zakłada się, że przyszłe prace budowlane na Księżycu będą wymagały znacznych ilości kompozytów przypominających beton, badacze z Olsztyna formułują hipotezę, że magnetyczne rozdzielanie regolitu stałoby się skuteczną procedurą wzbogacania księżycowego materiału budowlanego. Do badań tych wykorzystali dziesięć różnych symulantów regolitu. W większości przypadków separacja magnetyczna okazała się wykonalna. Pozyskane w ten sposób kruszywo księżycowe byłoby przydatne zarówno do produkcji kompozytów przypominających beton, jak i do pokrycia powierzchni siedliska, które w przyszłości zostanie zagospodarowane przez kolonizatorów kosmosu [140]. W innym badaniu realizowanym przez ów zespół przeprowadzono analizę głównych właściwości chemicznych gleb księżycowych. Przeanalizowano i porównano wyniki amerykańskie i sowieckie, uzyskane odpowiednio podczas misji Apollo oraz Łuna. Głównym celem tych badań była ocena wszelkich możliwych różnic między wynikami dostarczonymi przez rozpatrywane misje. Pozwoliło to na pełną wizualizację składu chemicznego gleby księżycowej, czego

nie można było osiągnąć przy użyciu tradycyjnych technik, a także określiło kluczowe podobieństwa i różnice między właściwościami próbek gleby księżycowej [141]. W kolejnym badaniu oszacowano ilości regolitu, które trzeba będzie wydobyć w związku z procesem przygotowania siedliska księżycowego. Ocena ta opierała się na oszacowaniu przyszłej liczby mieszkańców Księżyca, a także powierzchni infrastruktury, która będzie musiała powstać w związku ze stałą obecnością ludzi na Księżycu [142]. Zespół profesora Katzera przedstawił też zaktualizowany zestaw danych oparty na laserowym skanowaniu symulantów gleby księżycowej reprezentujących regiony górskie i morskie. Zbiór danych, przedstawiony w tej pracy, może być wykorzystany w badaniu zastosowania technologii laserowej w pomiarach struktur księżycowych, które pokrywają powierzchnię Księżyca [143]. Dalsze prace wspomnianego zespołu badawczego koncentrowały się na wykorzystaniu regolitu księżycowego jako surowca do produkcji kruszyw i kompozytów betonopodobnych na Księżycu. Proponowane rozwiązanie technologiczne obejmuje technologię produkcji kruszyw księżycowych, kompozyty betonopodobne z Księżyca, kształt siedliska księżycowego, rodzaj jego struktury i technikę wznoszenia. Zdaniem badaczy, separacja magnetyczna wydaje się być najbardziej obiecującą technologią produkcji kruszyw księżycowych, siedliska powinny mieć kształt jaja, a struktura powinna być wytwarzana w technologii addytywnej. Doświadczenia zostały przeprowadzone przy użyciu symulantów gleby księżycowej, które zostały uprzednio przetestowane przez ten zespół [144]. W obszernym artykule z 2023 roku zespół z Olsztyna przebadał dziesięć symulantów gleby księżycowej pochodzących z Ameryki Północnej i Europy. Skupili się na analizie właściwości ważnych z punktu widzenia inżynierii lądowej. Testowane właściwości obejmowały: gęstość objętościową w stanie luźnym i wibrowanym, gęstość mierzona metodą piknometryczną, rozkład wielkości cząstek, medianę wielkości cząstek, współczynnik jednorodności, współczynnik krzywizny, spójność, kąt tarcia wewnętrznego i kąt spoczynku. Przeprowadzono również analizę mikroskopową. Właściwości symulantów gleby porównano ze średnimi właściwościami gleby księżycowej przywiezionej przez misje Apollo i Łuna. W końcowym etapie przeprowadzono analizę głównych składowych w celu wybrania symulantów najbardziej podobnych do regolitu księżycowego [145].

Badania nad regolitem księżycowym oraz jego symulantami prowadzone są również na Politechnice Warszawskiej. W najnowszym artykule, opublikowanym w 2025, autorzy dokonali oceny zdolności regolitu księżycowego do konsolidacji w obecności ciekłej wody oraz utrzymywania spójności po jej wyschnięciu. Ten typ spójności pochodzi z adhezji międzycząsteczkowej i może być potencjalnie ulepszony poprzez modyfikację uziarnienia. W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że proste szlifowanie mechaniczne umożliwiło poprawę przyczepności międzycząsteczkowej siłami kapilarnymi, co skutkowało poprawą wytrzymałości na zginanie skonsolidowanego materiału [146]. W innym artykule przedstawiono koncepcję czujnika częstotliwości radiowej zaprojektowanego do szacowania masy regolitu pobranego przez urządzenie do pobierania próbek lub koparkę w środowiskach planetarnych. Czujnik wykorzystuje mikrolinię paskową z otwartym końcem jako element pomiarowy, a szacowanie masy opiera się na pomiarach fazy współczynnika odbicia dla linii zanurzonej w regolicie. Do eksperymentalnej oceny wydajności czujnika wykorzystano koparkę obrotową. Pomyślnie przeszła ona serię testów środowiskowych, co wykazało jej przydatność dla prowadzenia przyszłych misji księżycowych. Wyniki testów wskazują, że czujnik częstotliwości radiowej może oszacować masę pozyskanego regolitu z dokładnością około 15%, co czyni go obiecującym rozwiązaniem do szacowania masy w urządzeniach do pobierania próbek [147]. Na uczelni tej prowadzone są również zakrojone na szeroką skalę badania wykorzystania księżycowego regolitu jako kruszywa w betonie księżycowym. W trakcie badań wykonano i przebadano wiele kompozycji cementowych zapraw księżycowych w celu zbadania ich właściwości fizykochemicznych. Do badań użyto symulantów regolitu księżycowego. Zastosowane symulanty odwzorowywały rozkład wielkości ziaren i morfologię prawdziwego regolitu księżycowego. Uzyskane wyniki pozwoliły na opracowanie wstępnych składów zapraw księżycowych oraz ocenę ich właściwości w porównaniu do tradycyjnych zapraw używanych w budownictwie na Ziemi [148].

Badania nad regolitem i użyciem go w przyszłej kolonizacji Księżyca prowadzone są również na Akademii Górniczo – Hutniczej w Krakowie. Celem prowadzonych tam badań jest ocena różnych technik budowy siedlisk z perspektywy technicznej, ekonomicznej oraz zużycia energii. W tym celu opracowano różne struktury i zbadano

ich zalety oraz ograniczenia. Z przeprowadzonych badań wynika, że połączenie komponentów drukowanych w technologii druku 3D z wewnętrznym oddychającym, nadmuchiwanym modulem jest najbardziej obiecującą techniką rozwoju siedlisk na Księżycu. Ponadto metoda spiekania mikrofalowego została uznana za najbardziej energooszczędne i niezawodne podejście do topienia regolitu na miejscu, do wykorzystania w procesie drukowania 3D [149]. Równolegle prowadzone są tam badania nad wierceniem pozaziemskim. Rozwój tego obszaru nauki jest konieczny do eksploatacji materiałów znajdujących się pod powierzchnią Księżyca. Przyspieszy to proces kolonizacji Księżyca poprzez rozwój takich technik jak między innymi: produkcję paliw *in situ*, eksploatację minerałów i turystykę kosmiczną. Ze względu na gwałtowny postęp w nowoczesnej technologii nowe narzędzia wiertnicze zamontowane na zaawansowanych robotach są w stanie wierceć regolit planetarny rozproszony na obiektach niebieskich. Z uwagi jednak na zjawiska takie jak mikrogravitacja, warunki próżni i wahania temperatury, a także ograniczenia wagowe, brak analizy wierceń w czasie rzeczywistym i zdalna komunikacja robot-operator narzucają ograniczenia na szybki rozwój narzędzi do wierceń kosmicznych. Badania te skupiły się więc na przeszłych i obecnych aspektach wierceń na Księżycu. Kontekst obejmował szczegółowy opis ograniczeń, zastosowań i mechanizmów różnych technik wierceń przyjętych dla ciał planetarnych. Szczególny nacisk położono na systemy zasilania hydraulicznego, które nie zostały jeszcze zadowalająco wdrożone w wierceniach poza Ziemią. Badania dążą do przejrzenia kluczowych aspektów wierceń poza Ziemią, aby przyczynić się do przyszłych programów wierceń planowanych przez krajowe i prywatne agencje kosmiczne [150].

Kolejne badania wpisujące się w rozwój górnictwa księżycowego zakładają analizę najnowszych map udostępnionych przez United States Geological Survey oraz NASA Planetary Data System, co pozwoli na szczegółową analizę budowy geologicznej Księżyca. Na ich podstawie można analizować złożoność budowy geologicznej Księżyca, zwłaszcza w odniesieniu do budowy jego podłoża oraz powierzchni pokrytej kraterami. Dane uzyskane z obserwacji Księżyca za pomocą satelitów badawczych oraz badań wykonanych podczas lądowań związanych z poborem próbek, pozwoliły na sformułowanie wniosków o występujących tam surowcach. Z przedstawionej

analizy wynika, że na Księżycu występują takie surowce mineralne jak pierwiastki ziem rzadkich oraz tor, uran, żelazo i tytan [151].

Badania prowadzone w Centrum Badań Kosmicznych Polskiej Akademii Nauk z siedzibą w Warszawie skupiają się na ocenie właściwości cieplnych regolitu księżycowego o różnej zawartości lodu i jego wpływu na ruch interfejsu podczas przemiany fazowej. Została zastosowana seria eksperymentów do symulacji ogrzewania odwiertu regolitu lodowego w warunkach niskiej próżni (0,1–1,5 Torr) i bardzo niskich temperatur (>93 K) przy użyciu symulanta regolitu JSC-1A o zawartości wody od 0 do 15% wagowych. Próbkę cylindryczną były podgrzewane za pomocą grzałki umieszczonej w środku próbki. Pomiar temperatur rejestrowano w czasie rzeczywistym na tablicy punktów i ciśnień w komorze próżniowej. Aby rozszyfrować dane dotyczące właściwości cieplnych, w tym problem odwrotnego równania ciepła, zastosowano modelowanie metodą elementów skończonych (w celu symulacji zachowania zarówno próbek, jak i komory próżniowej). Wyniki dostarczyły przybliżonych dopasowań do oczekiwanych właściwości termicznych, a model został użyty do określenia ruchu interfejsu w próbkach. Wyniki niniejszych badań mogą być stosowane w badaniach nad właściwościami i składem innych skalistych i lodowych obiektów pozaziemskich lub projektowaniu instrumentów do poszukiwania lodu wodnego [152]. Inne, prowadzone tam badania, nakierowane były na rozwój górnictwa księżycowego. Górnictwo księżycowe ma w przyszłości zapewnić wytwarzanie wody, tlenu i paliwa raketowego ze źródeł znajdujących się bezpośrednio na Księżycu. Szczegółowym celem ma się stać eksploatacja złóż lodu wodnego, które występują w trwale zacienionych regionach Księżyca. W badaniach tych przeprowadzono szereg symulacji metodą elementów skończonych, celem analizy systemu wydobywania termicznego z wykorzystaniem połączonego modelowania wymiany ciepła i masy. Wyniki wykazały, że wydobywanie wody na Księżycu może następować po określonych fazach produkcji, które są ściśle powiązane ze zmianami w ruchu interfejsu sublimacji w długich ramach czasowych. Zachowanie produkcji na Księżycu może mieć wiele cech odpowiadających im systemów produkcji na Ziemi. Może to otworzyć drzwi dla wielu dobrze ugruntowanych modeli naziemnych i projekcji produkcyjnych, które zostaną dostosowane do produkcji pozaziemskiej. Stwierdzono, że wymagane wydajności

wodne projektu górnictwa księżycowego, które uczynią konkretny przypadek ekonomicznie i komercyjnie opłacalnym, są trudne do osiągnięcia bez optymalizacji produkcji i rozwoju nowych systemów [153].

Natomiast badania prowadzone na Politechnice Wrocławskiej nakierowane są na poszukiwanie tanich i łatwo dostępnych zamienników regolitu księżycowego. W tym celu badacze z tej jednostki porównali skład chemiczny regolitu księżycowego ze składem chemicznym skał magmowych znajdujących się na Dolnym Śląsku. W ramach badań wykazano duże różnice w składzie chemicznym skał stanowiących pierwotną skorupę planetarną Księżyca i magmowych skał alkalicznych Dolnego Śląska. Niemniej jednak w przypadku bazaltoidów prawdopodobnie w niedalekiej przyszłości będzie można znaleźć skały, które z pewnym przybliżeniem można uznać za analogi bazaltoidów księżycowych. Na podstawie skał bazaltoidowych z Dolnego Śląska, a być może później również przy użyciu skał gabroidowych, powinno być możliwe wytworzenie naturalnego analogu regolitu księżycowego [154].

Z kolei Politechnika Rzeszowska prowadzi badania, których celem jest weryfikacja możliwości zastosowania metody różnic skończonych i zaproponowanego prostego modelu astrometrycznego do modelowania wymiany ciepła w regolicie księżycowym. Koncepcja została zbadana poprzez opracowanie modelu przepływu ciepła dla górnych 0,9 m regolitu księżycowego i porównanie uzyskanych wyników z pomiarami *in situ* dostarczonymi przez eksperymenty przepływu ciepła wykonanymi w trakcie misji Apollo 15 i 17. Wyciągnięto wniosek, że proponowany model astrometryczny można z powodzeniem zastosować do modelowania transferu ciepła w regolicie księżycowym [155].

Laboratorium Innowacji Materiałowych istniejące na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Cyfryzacji Przemysłu Politechniki Śląskiej z siedzibą w Katowicach od kilku lat rozwija tematykę badawczą nakierowaną na poszukiwanie tanich, szeroko dostępnych oraz wysokotonazowych symulantów regolitu księżycowego. W ramach prowadzonych uprzednio badań stwierdzono, że popioły pochodzące z polskich elektrowni, w których spalany jest węgiel kamienny mają skład fazowy zbliżony do składu fazowego regolitu pokrywającego powierzchnię Księżyca. W tym celu rozpoczęto interdyscyplinarne

badania, które pozwolą dokonać analizy fizykochemicznej oraz biologicznej wybranych popiołów. Pozwoli to określić podobieństwa i różnice popiołów z elektrowni węglowych do regolitu księżycowego [156].

6. Popioły elektrowniane

W przypadku symulantów opracowanych na bazie popiołów wulkanicznych należy wziąć pod uwagę ograniczoną ilość surowca, która uzależniona jest od ilości i obfitości erupcji wulkanicznej. Problematiczny może też się stać proces zbierania osadów popiołu wulkanicznego. Pod względem składu fazowego i pewnych właściwości fizykochemicznych materiałem, który wykazuje podobieństwo do popiołu wulkanicznego jest inny popiół, a mianowicie popiół pochodzący z elektrowni spalających węgiel kamienny [157-158]. W polskich elektrowniach spalających węgiel kamienny stosowane są najczęściej kotły pyłowe oraz fluidalne. Produktem spalania węgla kamiennego w obu typach kotłów jest popiół lotny, a dodatkowo w kotle fluidalnym popiół denny. Popiół denny jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego występuje w postaci grubych, kanciastych cząstek żużla paleniskowego połączonego z popiołem lotnym. Ze względu na jego budowę oraz właściwości nie będzie on rozpatrywany jako potencjalny symulant regolitu księżycowego. Inną budową charakteryzuje się natomiast popiół lotny, który składa się z drobnoziarnistych frakcji popiołu powstających w procesie spalania węgla kamiennego. Popiół lotny pokrywa duże obszary, co skutkuje zanieczyszczeniem środowiska. W tym względzie wykorzystanie go jako kandydata na symulant regolitu księżycowego wydaje się interesującym pomysłem ponownego użycia przynajmniej jego części, zgodnym z filozofią Zero Waste i założeniami gospodarki obiegu zamkniętego. Należy również zauważyć, że podczas gdy pozyskiwanie popiołu wulkanicznego zależy od aktywności wybranych wulkanów, dostęp do popiołu z elektrowni jest stały i w warunkach polskich, niemal nieograniczony [159-161].

W Polsce węgiel kamienny był i jest dominującym surowcem w produkcji energii elektrycznej i ciepła. W ostatnich latach ponad 45% produkcji energii elektrycznej pochodziło ze spalania węgla kamiennego. Ponadto surowiec ten stanowił również ponad 67% paliw wykorzystywanych do produkcji ciepła [162-163]. Odchodzenie od węgla w Polsce oraz innych krajach jest procesem rozłożonym na lata, podczas których elektrownie węglowe będą dalej działały produkując oprócz energii duże ilości popiołu jako produktu procesu spalania węgla kamiennego [164]. Popiół lotny jest

złożoną, niejednorodną mieszaniną pozostałości po spalaniu węgla, której cząstki, o rozmiarach 0,2 – 90,0 μm , powstają w wyniku przemiany materii mineralnej w warunkach procesów spalania [165-166]. Popiół lotny zawiera zauważalne ilości dużych (90 - 300 μm) zwęgleń lub koksoowanych substancji węglowych, powstających ze względu na niską wydajność spalania w komorach spalania [167]. Główną słabością procesu spalania węgla kamiennego jest niska kontrola jakości utrzymania wielkości cząstek wsadu węglowego, w efekcie czego otrzymuje się materiał niejednorodny pod względem właściwości morfologicznych oraz chemicznych [168]. Popiół lotny charakteryzuje się nieregularnym kształtem i zawiera pęcherzykowe, koronkowe, pełne lub puste w środku cząstki glinowo-krzemionkowe oraz materię glinowo-krzemionkową pierwiastków złożonych. W zależności od warunków spalania, rodzaju użytego węgla i skuteczności usuwania zanieczyszczeń przez urządzenia kontrolujące zanieczyszczenie powietrza, skład chemiczny popiołów lotnych jest bardzo zróżnicowany [165-169]. Cząsteczki popiołu lotnego z węgla mają zazwyczaj szary kolor, ale w zależności od technologii spalania oraz zawartości niespalonego węgla mogą też przybrać kolor jasnoszary lub ciemnoszary [170-171]. Popiół lotny pochodzący ze spalania węgla kamiennego dzieli się na dwa główne typy: klasę F i klasę C. Popiół lotny składa się głównie z tlenków, takich jak SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i CaO [172]. Popiół lotny, w którym zsumowana zawartość masowa SiO_2 , Al_2O_3 oraz Fe_2O_3 wynosi minimum 70%, a zawartość CaO jest mniejsza niż 8% zaliczany jest do klasy F. Natomiast popiół lotny, w którym zsumowana zawartość masowa SiO_2 , Al_2O_3 oraz Fe_2O_3 wynosi minimum 50%, a zawartość CaO jest większa niż 8% zaliczany jest do klasy C [173-174]. W Tabeli 2 przedstawiono zakresy składu tlenkowego popiołów pochodzących z elektrowni opalanych węglem kamiennym w wybranych państwach świata.

Tabela 2. Skład tlenkowy popiołów z elektrowni węglowych w wybranych państwach świata [% mas]

Państwo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	Pozostałe	
Australia	31,1-68,6	17-33	1-27,1	0,1-5,3	0,1-2,9	0-2	0-0,6	1,2-3,7	0-1,5	0-3,9	–	–	[175-176]
Bangladesz	55	24,7	7,7	6,2	1,1	0,7	1,1	–	–	0,9	0,1	–	[177]
Bułgaria	30,1-57,4	12,5-25,4	5,1-21,2	1,5-28,9	0,8-2,8	1,1-2,9	0,4-12,7	0,6-1	0,4-1,9	0,1-0,4	0-0,2	0,8-32,8	[178]
Chiny	35,6-57,2	18,8-55	2,3-19,3	1,1-7	0,8-0,9	0,7-4,8	1-2,9	0,2-0,7	0,6-1,3	1,1-1,5	–	–	[179]
Dania	48-65	26-33	3,3-8,3	2,2-7,8	–	–	–	–	1,1-2,8	–	–	3,1-4,9	[180]
Europa	28,5-59,7	12,5-35,6	2,6-21,2	0,5-28,9	0,4-4	0,6-3,8	0,1-12,7	0,5-2,6	0,1-1,9	0,1-1,7	0-0,2	0,8-32,8	[175]
Francja	47-51	26-34	6,9-8,8	2,3-3,3	–	1,5-2,2	0,1-0,6	–	2,3-6,4	–	–	0,5-4,5	[181]
Grecja	21-35	10-17,9	4,5-8,4	27,3-45	0,4-1	1,5-3,8	4-8,6	–	0,2-1	–	–	3-7	[178,182]
Hiszpania	41,5-58,6	17,6-45,4	2,6-16,2	0,3-11,8	0,2-4	0,3-3,2	0,1-2,2	0,5-1,8	0-1,1	0,1-1,7	0-0,1	1,1-9,7	[178,183]
Holandia	45,1-59,7	24,8-28,9	3,3-9	0,5-6,8	0,6-2,9	0,6-3,7	0,2-1,3	0,9-1,8	0,1-1,2	0,1-1,5	0-0,1	2,7-8,1	[178,184]
Indie	50,2-59,7	14-32,4	2,7-16,6	0,6-9	0,2-4,7	0,1-2,3	–	0,3-2,7	0,2-1,2	–	–	0,5-7,2	[175,185]
Izrael	45,6-58,6	24,4-34,5	3-6,7	4,9-9,9	0,1	1,6-2,5	0,6-0,8	1,2-1,9	0-0,1	0,8-1,8	–	6	[186]
Japonia	53,9-63	18,2-26,4	4,2-5,7	2-8,1	0,6-2,7	0,9-2,4	0,3-1,4	0,8-1,2	1,1-2,1	–	–	0,5-2,1	[187-188]
Kanada	35,5-62,1	12,5-23,2	3-44,7	1,2-13,3	0,5-3,2	0,4-3,1	0,2-7,8	0,4-1	0,1-7,3	0,1-1,5	–	0,3-9,7	[179-180]
Korea Pd.	50-55,7	24,7-28,7	3,7-7,7	2,6-6,2	1,1	0,7-1,1	0,5-1,1	–	–	0,9	0,1	4,3-4,7	[189-190]
Meksyk	59,6	22,8	5,6	3,1	1,3	0,9	0,4	0,9	0,5	0	–	–	[191]
Niemcy	20-80	1-9	1-22	2-52	0-2	0,5-11	1-15	0,1-1	0-2	–	–	0-5	[182]
Polska	32,2-53,3	4-32,2	4,5-8,9	1,2-29,9	0,2-3,3	1,2-5,9	–	0,6-2,2	0,2-1,5	0,1-0,9	0-0,3	0,5-28	[192]
Rosja	40,5-48,6	23,2-25,9	–	6,9-13,2	1,9-2,6	2,6-4	–	0,5-0,6	1,2-1,5	0,3-0,4	0,2-0,4	–	[193]
RPA	46,3-67	21,3-27	2,4-4,7	6,4-9,8	0,5-1	1,9-2,7	–	1,2-1,6	0-1,3	0,3-0,9	0-0,5	–	[191,194]
Turcja	37,9-57	20,5-24,3	4,1-10,6	0,2-27,9	0,4-3,5	1-3,2	0,6-4,8	0,6-1,5	0,1-0,6	0,2-0,3	0	0,4-2,7	[178,195]
USA	34,9-58,5	19,1-28,6	3,2-25,5	0,7-22,4	0,9-2,9	0,5-4,8	0,1-2,1	1-1,6	0,2-1,8	0,1-1,3	–	0,2-20,5	[175,196]
Włochy	41,7-54	25,9-33,4	3-8,8	2-10	0-2,6	0-2,4	–	1-2,6	0-1	0-1,5	0-0,1	1,9-9	[178,184]

Istnieje wiele opcji ponownego wykorzystania popiołu ze spalania węgla, co pozwala zagospodarować powstający popiół poprzez włączenie go w gospodarkę obiegu zamkniętego. Duży udział popiołu lotnego z węgla jest wykorzystywany w produkcji cementu dla budownictwa lądowego [197] i w zastosowaniach związanych z budową dróg [198].

Popiół pochodzący ze spalania węgla kamiennego mieszany z piaskiem i wapnem był używany przez badaczy do opracowywania cegieł, płytek ceramicznych i bloczków betonowych. Cegły te wytwarzano przez kompresowanie popiołu pochodzącego ze spalania węgla kamiennego, gipsu, węglanu wapnia i wapna [199]. Inni badacze

używali popiołu klasy F, popiołu dennego węglowego i piasku odlewniczego z odpadów do produkcji cegieł [200]. Cegły wykonane z popiołu lotnego, zmieszanego z gliną w różnych proporcjach, posiadały większą wytrzymałość na kruszenie w porównaniu do zwykłych cegieł glinianych [201]. Badania wykazały, że produkcja cegieł na bazie popiołu lotnego potrafi obniżyć koszty o 30% w porównaniu z cegłami produkowanymi w sposób konwencjonalny [200]. Badacze potwierdzili również, że cegły na bazie popiołu lotnego wykazały wyższą wytrzymałość na ściskanie, przy mniejszej wadze i mniejszej absorpcji wody w porównaniu ze zwykłymi cegłami glinianymi. Cegły wykonane w 100% z popiołu pochodzącego ze spalania węgla zmieszanego z wodą wykazały wyższą wytrzymałość na ściskanie w porównaniu z cegłami z czerwonej gliny [202]. Kolejne badania dowiodły, że za pomocą techniki prasowania można uzyskać płytki ceramiczne, których skład to popiół węglowy i glina kamionkowa w proporcjach odpowiednio 70 i 30% wagowych [203]. Ceramiczne płytki ściennie o zwiększonej wytrzymałości opracowano wykorzystując rudę Tincal (odpady boraksu) wymieszaną z popiołem będącym produktem spalania węgla kamiennego. Płytki terakotowe wykonane z popiołu węglowego zmieszanego z tradycyjnym surowcem wykazywały lepsze właściwości fizyczne i mechaniczne w porównaniu ze zwykłymi płytkami glinianymi i terakotowymi [204].

7. Podsumowanie oraz określenie luki badawczej

Przedstawione studium literaturowe dotyczące możliwości zasiedlenia Księżyca i bliskich Ziemi ciał niebieskich oraz poszukiwania tanich i szeroko dostępnych zamienników regolitu księżycowego, pozwoliło nakreślić szereg wyzwań, z którymi mierzą się badacze przygotowujący grunt pod kolejne załogowe misje kosmiczne.

Zasiedlenie Księżyca przez ludzi, które stanie się pierwszym etapem kolonizacji Kosmosu, wymagać będzie budowy na Ziemi infrastruktury odwzorowującej tą, która w przyszłości znajdzie się na powierzchni Księżyca. Wiązało się to będzie z wykorzystaniem znacznej ilości taniego symulanta regolitu o wysokiej dostępności. Omówione komercyjnie dostępne symulanty regolitu księżycowego cechują się niską dostępnością oraz wysoką ceną. Uniemożliwia to przeprowadzenie interdyscyplinarnych oraz szeroko zakrojonych badań poświęconych m.in. wpływowi księżycowych warunków na wzniesione tam przez człowieka budowle wykonane z dostępnego na jego powierzchni regolitu.

Studia literaturowe oraz badania własne realizowane od lat na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Cyfryzacji Przemysłu Politechniki Śląskiej pozwoliły zapoznać się z właściwościami fizykochemicznymi popiołów elektrownianych pochodzących z polskich elektrowni spalających węgiel kamienny. W toku badań wykazano, że popioły te charakteryzują się składem fazowym zbliżonym do tego, jaki stwierdzono w próbkach regolitu pobranych w trakcie misji księżycowych. Dotychczas popioły elektrowniane znajdowały zastosowanie przede wszystkim w budownictwie oraz jako wypełniacze w materiałach kompozytowych. Przeprowadzone badania pozwolą na ocenę czy popioły z elektrowni węglowych mają szansę stać się tanim, łatwo dostępnym oraz wysokotonażowym zamiennikiem regolitu księżycowego. Wpisuje się to w promowaną obecnie koncepcję gospodarki obiegu zamkniętego, która skupia się na ponownym wykorzystaniu odpadów po zakończonych już procesach, które jak do tej pory zagospodarowane były tylko w niewielkim stopniu.

Do tej pory badania popiołów elektrownianych skupiały się na określeniu ich właściwości wykorzystywanych w branży budowlanej oraz w produkcji tworzyw

sztucznych. W literaturze przedmiotu nie znaleziono badań prowadzonych w kontekście zastosowania popiołów jako bazy do wytwarzania symulantów regolitu. Do tej pory opublikowano tylko jeden artykuł, w którym elektrowniany popiół lotny został wykorzystany przy produkcji symulantów regolitu. Nadmienić należy jednak, że był on stosowany jako dodatek do mieszaniny kilku składników, a nie jako podstawa kompozycji. Zbadanie opisanych powyżej właściwości pozwoli wyselekcjonować najlepsze kompozycje popiołów pod kątem wybranych właściwości termicznych.

Kolejnym obszarem badań, na temat którego nie ma informacji w publikacjach naukowych są właściwości biologiczne skonsolidowanych popiołów elektrownianych. Zakładając wykorzystanie ich do budowy kosmicznych osiedli, w których astronauta będą przebywali niemal przez cały czas swojej obecności na Księżycu, konieczna staje się odpowiedź na pytanie czy przebywanie w miejscu zbudowanym z takiego materiału będzie miało negatywny wpływ na ich organizmy.

Ważną kwestią jest również odpowiedź na pytanie czy wytworzone z skonsolidowanych popiołów elektrownianych budowle będą posiadały zdolność ekranowania promieniowania kosmicznego, które wobec braku atmosfery na Księżycu będzie dotkliwie oddziaływać na organizmy żywe przebywające na jego powierzchni. Wątek ekranowania promieniowania jonizującego przez skonsolidowane popioły elektrowniane również nie jest poruszany w literaturze naukowej.

Przeprowadzenie badań w powyższych obszarach pozwoli na znaczące poszerzenie wiedzy na temat wykorzystania lotnych popiołów pozostałych po procesie spalania węgla kamiennego jako symulantów regolitu księżycowego. Ich zagospodarowanie, w charakterze symulantów regolitu księżycowego, pozwoli na przeprowadzenie wielu eksperymentów, których nie można było do tej pory prowadzić w większej skali ze względu na niedostateczną ilość komercyjnych symulantów regolitu idącą w parze z ich wysoką ceną.

8. Cel pracy

Celem naukowym niniejszej rozprawy doktorskiej jest analiza wybranych parametrów morfologicznych oraz właściwości fizykochemicznych i biologicznych popiołów pochodzących z polskich elektrowni, oraz opracowanie na tej podstawie optymalnej (z punktu widzenia składu chemicznego/fazowego rzeczywistych regolitów księżycowych) kompozycji chemicznej symulanta regolitu. Punktem odniesienia prowadzonych badań będą dostępne w literaturze dane dotyczące rzeczywistych właściwości i morfologii regolitu pobranego z powierzchni Księżyca.

Celem aplikacyjnym prowadzonych badań jest odpowiedź na pytanie, czy popioły te mogą być rozpatrywane jako tanie, wysokotonażowe oraz łatwo dostępne symulanty regolitu księżycowego. Opracowanie takiego ogólnodostępnego symulanta regolitu przyczyni się do rozwoju badań nad eksploracją kosmosu poprzez możliwość realizacji na Ziemi procesów przetwórczych z jego użyciem i opracowanie podstaw technologicznych procesów wytwarzania gotowych wyrobów, bez konieczności ich opracowywania w nieprzyjaznych warunkach środowiskowych Księżyca. Będzie to procedura dużo łatwiejsza, tańsza i dająca możliwość swobodnego programowania procesu badawczego i technologicznego z wykorzystaniem opracowanych symulantów.

9. Teza pracy

Przedstawione studium literaturowe oraz badania własne są podstawą sformułowania następującej tezy pracy:

Popioły z zasilanych węglem kamiennym polskich elektrowni, mogą być bazą do wytwarzania taniego, łatwo dostępnego i przetwarzalnego oraz wysokotonażowego zamiennika regolitu księżycowego (symulanta regolitu). Zastosowanie odpowiednich procesów przetwórczych popiołów pozwoli na wytworzenie symulantów o bardzo zbliżonej charakterystyce (tj.: składzie chemicznym i fazowym oraz morfologii cząstek, właściwościach cieplnych) do regolitu księżycowego, a także otworzy drogę do projektowania kompozycji i wytwarzania regolitów typowych dla innych planet np. Marsa.

Część badawcza

1. Zakres badań

Do przeprowadzenia pełnej analizy, która ma potwierdzić możliwość wykorzystania popiołów elektrownianych jako tanich i powszechnie dostępnych symulantów regolitu księżycowego, konieczne jest przeprowadzenie kompleksowych badań, w tym:

- a) Selekcja odpowiednich popiołów pochodzących z polskich elektrowni, w których spalany jest węgiel kamienny.
- b) Analiza składu fazowego wybranych popiołów z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej (XRD).
- c) Analiza właściwości termicznych wybranych popiołów z wykorzystaniem analizy termogravimetrycznej oraz różniczkowej analizy termogravimetrycznej (TGA/DTG).
- d) Ocena morfologii ziaren badanych popiołów za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).
- e) Ocena właściwości technologicznych badanych popiołów: gęstość, analiza składu ziarnowego, analiza BET.
- f) Ocena możliwości konsolidacji badanych popiołów w zmiennych warunkach prowadzenia procesu spiekania.
- g) Analiza składu fazowego i chemicznego spieczonych popiołów za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej i skaningowej mikroskopii elektronowej (XRD/SEM).
- h) Analiza przewodnictwa cieplnego spieczonych popiołów za pomocą metody impulsowo – laserowej (LFA).
- i) Analiza właściwości biologicznych popiołów sypkich i spieczonych: test cytotoksyczności komórkowej, analiza poziomu wydzielonych reaktywnych form tlenu oraz analiza poziomu wydzielonego glutationu.
- j) Ocena zdolności spieczonych popiołów do przesłaniania promieniowania jonizującego.

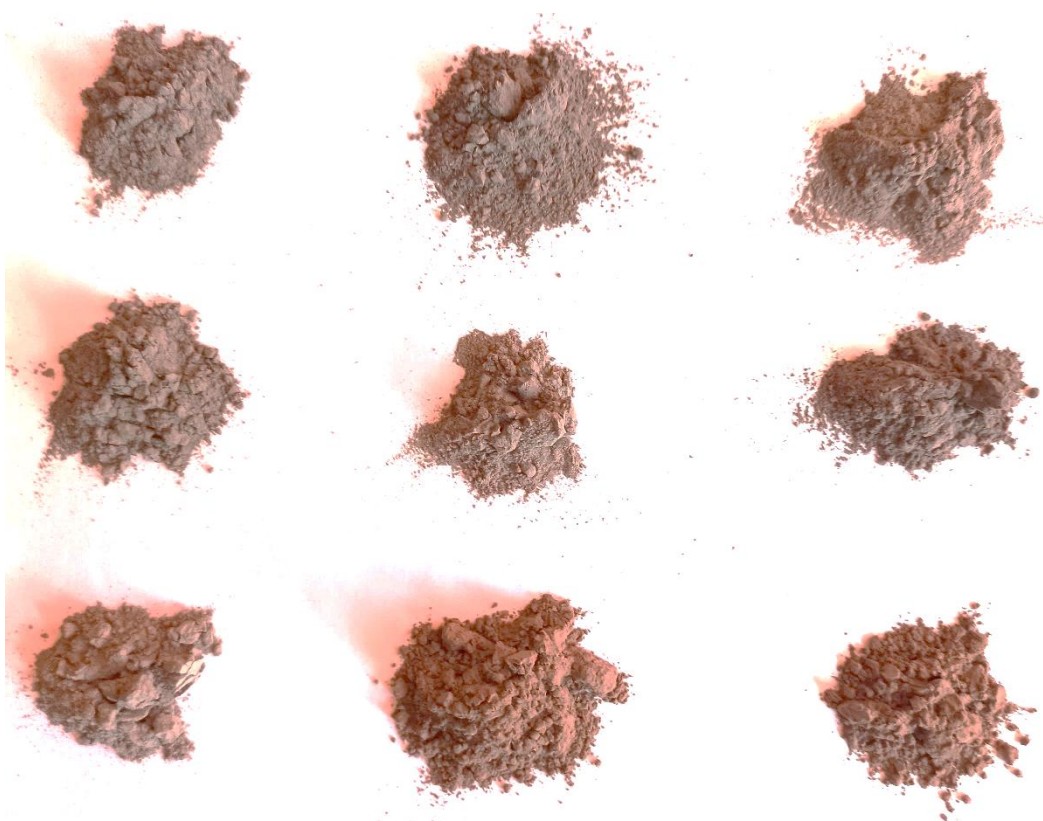
Na rys. 1 zaprezentowano schemat badań przeprowadzonych w niniejszej pracy.



Rysunek 1. Schemat przyjętego planu badań

2. Materiały badawcze

Do badań użyto popiołów pozyskanych z dziewięciu polskich elektrowni, w których spalany jest węgiel kamienny. Popioły zostały przekazane przez elektrownie z zastrzeżeniem, że w toku badań i po ich zakończeniu nie będzie podana informacja z jakiej elektrowni dany popiół pochodzi. Popioły nie zostały poddane wcześniejszym modyfikacjom i są użyte w badaniach dokładnie w takim stanie w jakim zostały otrzymane z elektrowni. Na rys. 2 przedstawiono wszystkie dziewięć popiołów przekazanych do badań przez powyższe elektrownie.



Rysunek 2. Popioły otrzymane z dziewięciu elektrowni spalających węgiel kamienny

Przed przystąpieniem do dalszych badań dokonano selekcji, w wyniku której wybrano cztery popioły.

3. Metody badawcze

3.1. Analiza składu fazowego

W badaniach wykorzystano metodę dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), która pozwoliła na scharakteryzowanie popiołów pod kątem występujących w nich faz. Dyfrakcję rentgenowską proszku w popiele mierzono za pomocą dyfraktometru PANalytical Empyrean ze źródłem promieniowania Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) przy napięciu generatora 40 kV i natężeniu prądu generatora 15 mA z prędkością skanowania 3° min^{-1} . Temperatura pomiaru wynosiła 25°C . Do obliczeń procentowych udziałów faz metodą Rietvelda posłużono się oprogramowaniem HighScore 4.9 plus firmy Malvern Panalytical.

3.2. Właściwości termiczne

W kolejnym etapie popiół badano przy użyciu metod analizy termicznej, a mianowicie różnicowej analizy termicznej (DTA) i termograwimetrii (TG). Popiół w stanie dostarczonym analizowano termicznie za pomocą analizatora termicznego NETZSCH STA 449 F3 Jupiter w atmosferze ochronnej do 1300°C . Szybkość nagrzewania stosowana w tym badaniu wynosiła 5°C min^{-1} .

Dyfuzyjność cieplną (α) spieków mierzono metodą impulsową laserową (zastosowany analizator laserowy to LFA, Netsch LFA 427) w zakresie temperatur $25^\circ\text{C} \div 800^\circ\text{C}$. Próbkę pokryto natryskowo grafitem, a jako gaz ochronny zastosowano Ar 5,0. Do obliczenia dyfuzyjności cieplnej wykorzystano model Cape-Lehmana. W każdej temperaturze wykonano trzy pomiary, a następnie przedstawiono wartości średnie wraz z odchyleniem standardowym.

3.3. Ocena morfologiczna

Badania morfologiczne cząstek popiołu przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego Phenom ProX, przy napięciu przyspieszającym 10 kV. Próbkę pokryto 10 nm warstwą złota w warunkach próżniowych za pomocą napylarki Quorum Q150R ES. Analizę obrazu uzupełniono mikroanalizą EDS składu chemicznego.

Gęstości proszków zostały zmierzone przy użyciu aparatu helowego AccuPyc 1340. Zasada pomiaru polegała na precyzyjnym wyznaczeniu objętości badanej próbki poprzez wyrównanie ciśnienia gazu między celą pomiarową z badaną próbką, a celą wzorcowaną. Do wyznaczenia objętości użyto helu. Na podstawie masy i objętości badanej próbki aparat wylicza jej gęstość.

Określenie powierzchni właściwej przeprowadzono za pomocą aparatu Gemini 2360 firmy Micromeritics. W tym przypadku zasada pomiaru polegała na pomiarze adsorpcji gazu (azotu) na powierzchni adsorbentu. Za pomocą tego aparatu zmierzono:

- powierzchnię właściwą BET wielopunktową,
- powierzchnię właściwą BET jednopunktową,
- powierzchnię właściwą Langmuira.

Zakres pomiarowy aparatu to: powierzchnia właściwa od 0,01 m²/g, powierzchnia całkowita od 0,1 m² do 300 m². W celu usunięcia zanieczyszczeń i wilgoci próbki suszono w temperaturze 105°C/2h. Odgazowywanie próbki przeprowadzono w atmosferze gazu ochronnego azotu. Pomiar wykonano w zakresie P/P₀ od 0,05 do 0,3.

Wielkość ziaren granulatu mierzono metodą dyfrakcji światła za pomocą urządzenia Malvern Mastersizer 3000 z przystawką Hydro 2000S. Rozkład wielkości cząstek badanego proszku określono, porównując rozkład rozproszonego światła (natężenie światła i kąty odchylenia) z modelem optycznym. Model ten opierał się na teorii Mie, zwanej również teorią Lorenza-Mie, która opisuje rozpraszanie światła na cząstkach nieprzezroczystych i przezroczystych o różnych rozmiarach. Model ten rozwija teorię rozpraszania Rayleigha (dla cząstek mniejszych niż długość fali światła) [205-206]. Uzyskane wyniki stanowią średnią z 3 pojedynczych pomiarów.

3.4. Spiekanie popiołów

Próbki spieczono przy użyciu urządzenia do spiekania iskrowo-plazmowego HP D5/2 firmy FCT Systeme GmbH (Frankenblick, Niemcy). Do spiekania wykorzystano stemple o średnicy 20 mm, matryce oraz przekładki grafitowe. Zastosowano następujące parametry spiekania: nacisk 11 kN (35 MPa dla zastosowanych powierzchni narzędzi),

prędkość grzania 25°C/min, temperatura spiekania 900°C ÷ 1100°C, czas wytrzymania w zadanej temperaturze 5 min. Spiekanie prowadzono w średniej próżni. Po procesie spiekania resztki grafitu z powierzchni próbek usuwano za pomocą piaskowania. Na rys. 3 przedstawiono próbki jednego z popiołów spiekanych odpowiednio w temperaturach 900, 950, 1000 oraz 1100°C.



Rysunek 3. Spieczone próbki jednego z badanych popiołów

3.5. Badania biologiczne

Linie komórkowe i warunki hodowli

W celu określenia szkodliwego działania lub długoterminowych potencjalnych skutków ubocznych zastosowanych materiałów, w pierwszym etapie przetestowano ich oddziaływanie wobec wzorcowych ludzkich komórek nowotworowych i prawidłowych. Eksperymenty *in vitro* przeprowadzono na modelowych liniach komórkowych człowieka: prawidłowych fibroblastach, NHDF (Neonatal Human Dermal Fibroblasts; CC-2509 LONZA) i komórkach nabłonka oskrzeli, BEAS-2B (CRL-9609 - ATCC). Materiały testowano dodatkowo na nowotworowej linii raka jelita grubego HCT-116 (CCL-247 - ATCC). Hodowle komórkowe prowadzono jednowarstwowo w sterylnych butelkach (T75, Sarstedt), z zachowaniem warunków standardowych: w inkubatorze Heracell™ 150i firmy Thermo Scientific™, stosując media hodowlane i suplementy, przy stałym dopływie do atmosfery CO₂ wynoszącym 5%, temperaturze 37°C i stałej wilgotności 60%. Wszystkie linie komórkowe hodowano w medium DMEM:F12 HAM (1:1) (Sigma, Niemcy), wzbogaconym 10% surowicą płodową bydlęcą (FBS, surowica płodowa bydlęcą; EURx, Polska); z dodatkiem antybiotyku [80 µg/mL] w postaci gentamycyny (Krka, Polska). Po uzyskaniu 80% konfluencji komórki przeniesiono metodą trypsynizacji (trawienie 3 min., 0,25%

trypsyną; Sigma) z butelek hodowlanych do naczyń reakcyjnych, gdzie około 24 godziny przed eksperymentem wysiewano je w gęstości 1×10^5 komórek/dołek w 2 ml pożywki na płytki 6-dołkowe (Sarstedt).

Badanie żywotności komórek z wykorzystaniem testu Alamar Blue™ (Thermo Fisher Scientific)

Komórki linii prawidłowych NHDF i BEAS-2B oraz komórki nowotworowe HCT116 wysiano na płytki 6-dołkowe w gęstości 1×10^5 komórek/dołek w 2 ml pożywki. W tym celu, pożywkę wylano z butelki hodowlanej, a komórki adherentne trypsynizowano, najpierw przemywając dno butelki 1 ml trypsyny, a następnie dodając 3 ml trypsyny i krótko inkubując (max do 3 minut). Po oddzieleniu komórek od dna butelki, trypsynę zneutralizowano równą objętością pożywki (DMEM-F12 + 10% FBS). Zawiesinę komórek w pożywce przeniesiono do probówki typu Falcon i zliczono komórki za pomocą komory Bürkera. Stosując odpowiednie rozcieńczenie zawiesiny, uzyskano stężenie 1×10^5 komórek w 2 ml pożywki. Komórki wysiano na płytki 6-dołkowe (Sartstedt), które zawierały uprzednio wysterylizowane materiały testowe o powierzchni 1 cm² lub odpowiednie rozcieńczenia badanych substancji [0-1 µg/µl] i inkubowano przez 72 godziny z zachowaniem standardowych warunków (37°C, 5% CO₂). Próbkę kontrolną stanowiły komórki niepoddane działaniu badanego czynnika, wysiano w ilości 1×10^5 komórek w 2 ml pożywki na tzw. „puste dołki”, tj. bezpośrednio na plastikowe dno dołka płytki hodowlanej. Wszystkie czynności przeprowadzono w warunkach sterylnych, zgodnie z wytycznymi dotyczącymi oceny cytotoksyczności, zgodnie z normą ISO 10993-5 dotyczącą biologicznej oceny materiałów medycznych metodą *in vitro*.

Po 72 godzinach inkubacji z materiałami komórki zebrano i przeniesiono na płytkę 96-dołkową (10-12 powtórzeń technicznych dla każdej próbki, po 100 µl każde). Następnie dodano po 10 µl gotowego odczynnika Alamar Blue™ (Thermo Fisher Scientific) do każdego dołka i postępowano zgodnie z protokołem producenta. Reakcje rozwijano w ciemności, w temperaturze 37°C przez 1 – 4 godziny, do momentu zmiany koloru próbki kontrolnej z granatowego na jasno-różowy. Pomiar absorbancji i fluorescencji przeprowadzono na czytniku wielopłytkowym Varioskan, spektrofotometrycznie

(Thermo Fisher Scientific), przy $\lambda = 570$ (z korektą przy 600 nm dla fali referencyjnej) oraz przy wzbudzeniu $\lambda = 560$ nm i emisji $\lambda = 590$ nm. Oznaczenie każdej próbki przeprowadzono trzykrotnie. Średnią wyliczono z 10–12 niezależnych pomiarów, $\pm$ SD z 5% błędem. Wyniki przedstawiono jako frakcję przeżycia, SF (ang. *survival fraction*) zdefiniowaną, jako % zmiany w stosunku do kontroli nietraktowanej. SF obliczono według wzoru:

$$SF[\%] = \frac{(PB - P\acute{S})}{(PK - P\acute{S})} \cdot 100\%$$

gdzie:

- PB (absorbancja/fluorescencja próbki badanej) – absorbancja/fluorescencja komórek traktowanych,
- P $\acute{S}$ (absorbancja/fluorescencja próbki ślepej) – absorbancja/fluorescencja plastiku hodowlanego, tła, tj. odczynników bez komórek na dołku,
- PK (absorbancja/fluorescencja próbki kontrolnej) – absorbancja/fluorescencja próbki nietraktowanej.

Pomiary absorbancji lub fluorescencji wykorzystuje się zamiennie w przypadku, gdy widma produktu wykrywanego w reakcji żywotności komórkowej pokrywają się z widmami badanych substancji.

W przypadku, gdy redukcja żywotności SF nie jest mniejsza niż 70% w porównaniu do kontroli, wpływ na żywotność komórkową i efekt badanego materiału nie jest uważany za cytotoksyczny.

Pomiar reaktywnych form tlenu (ROS) – indukcja komórkowego stresu oksydacyjnego

Poziom wewnątrzkomórkowych reaktywnych form tlenu (ROS) oznaczono za pomocą dioctanu 2',7'-dichlorofluoresceiny (DCFH-DA) (Sigma-Aldrich) i pomiaru fluorescencji z użyciem czytnika wielopłytkowego, Varioskan (Thermo Fisher Scientific), przy wzbudzeniu $\lambda = 488$ nm i emisji $\lambda = 530$ nm. DCFH-DA dyfunduje przez błony komórkowe, a następnie jest przekształcany przez esterazy wewnątrzkomórkowe do DCFH. Ten z kolei, utleniany w cytozolu przez wolne rodniki, staje się związkiem

fluorescencyjnym DFC, a tym samym czułym markerem stresu oksydacyjnego (ROS). Poziom wewnątrzkomórkowych ROS oznaczono w komórkach prawidłowych i nowotworowych po 72 h inkubacji. Następnie komórki zebrano poprzez trypsynizację i zawieszono w 300 μ l pożywki hodowlanej z dodatkiem 10 μ l diacetatu 2',7'-dichlorofluorescyny (30 μ M; Sigma-Aldrich, nr kat. 292648). Reakcję rozwijano w ciemności przez 30 minut w temperaturze 37°C. Po upływie wymaganego czasu komórki wirowano przez 3 minuty w temperaturze 4°C przy 2500 obrotów/min, przemyto, zawieszono w 300 μ l PBS i przechowywano przez 15 minut w lodzie w ciemności. Próbkę przygotowaną do pomiaru rozkładano na 96-dołkowej płytce, w 10-12 powtórzeniach technicznych, po 100 μ l każde. Oznaczenie każdej próbki przeprowadzono trzykrotnie. Średnią wyliczono z 10–12 niezależnych pomiarów, +/- SD z 5% błędem. Wyniki przedstawiono jako % zmiany wobec nietraktowanej próbki kontrolnej (100%), po 72 h inkubacji.

Pomiar poziomu glutationu całkowitego GSH i GSSH – działanie tarczy antyoksydacyjnej w komórkach

Zebrane po 72 h inkubacji komórki prawidłowe i nowotworowe inkubowano z nieświecącym odczynnikiem monochlorobiman (mBCL), według zaleceń producenta w końcowym stężeniu 50 nM (MCB; Sigma, Niemcy). Próbkę inkubowano ze związkiem przez 30 minut, po czym zmierzono fluorescencję przy długości fali wzbudzenia $\lambda = 394$ nm i emisji $\lambda = 490$ nm, stosując czytnik płytek (Infinite 200 PRO, Tecan, Männedorf, Szwajcaria). Monochlorobiman to związek, przenikający przez błony żywych komórek i znakujący, jako molekularna sonda glutationowa totalny komórkowy poziom zarówno GSH, jak i GSSH. Tworzy kompleks fluorescencyjny, dlatego że reakcja monochlorobimanu z pochodnymi GSH jest katalizowana przez S-transferazę glutationową, a produktem jest związek o właściwościach fluorochromu. Reakcję rozwijano w ciemności przez 30 minut w temperaturze 37°C. Po upływie wymaganego czasu komórki wirowano przez 3 minuty w temperaturze 4°C przy 2500 obrotów/min, przemyto, zawieszono w 300 μ l PBS i przechowywano przez 15 minut w lodzie w ciemności. Próbkę przygotowaną do pomiaru rozkładano na 96-dołkowej płytce, w 10 – 12 powtórzeniach technicznych, po 100 μ l każde. Oznaczenie każdej próbki przeprowadzono trzykrotnie. Średnią wyliczono z 10 – 12 niezależnych

pomiarów, $\pm$ SD z 5% błędem. Wyniki przedstawiono jako procent zmiany wobec nietraktowanej próbki kontrolnej (100%), po 72 h inkubacji.

3.6. Badanie ekranowania promieniowania jonizującego

Badania nad ekranowaniem promieniowania jonizującego dla analizowanych próbek przeprowadzono dla promieniowania beta i gamma, ponieważ jest oczywiste, że każdy materiał konstrukcyjny zatrzymuje promieniowanie alfa. Próbki do badań wykonano w formie walców o średnicy 20 mm i wysokości 10 mm. Do badań użyto próbek z wszystkich badanych popiołów spiekanych odpowiednio w 900°C oraz 1100°C. Źródła promieniowania beta to stront Sr-90 i nikiel Ni-63, a źródło promieniowania gamma to cez Cs-137 i kobalt Co-60. Źródła umieszczono na dole stanowiska, a detektor Geigera-Müllera EN-04 zamontowano powyżej i połączono z licznikiem EN-30. Użyty detektor charakteryzuje się niskim tłumieniem tła z uwagi na cienkie ścianki tuby oraz wypełnienie gazowe o niskiej gęstości. Okienko detektora wykonane jest z miki o grubości 2 mm. Czas martwy detektora nie przekracza 2 ms. Napięcie pracy to 950 V. Dedykowany licznik G-M EN-30 pozwala na realizację pomiarów w dwóch trybach: czasowym oraz impulsowym. W pierwszym trybie pracy użytkownik definiuje czas pomiaru, natomiast w drugi liczbę zliczeń, która ma zostać zarejestrowana. Mierzonym parametrem jest częstość zliczeń, którą urządzenie przelicza zawsze na impulsy na minutę.

Odległość między źródłem a detektorem wynosiła 70 mm. Próbki badanych materiałów umieszczono bezpośrednio na źródłach promieniowania. Takie rozmieszczenie geometrii stanowiska pomiarowego pozwala na traktowanie wiązki promieniowania padającej na próbkę jako szerokiej. Stanowisko otoczono ołowianymi cegłami o grubości 50 mm. Metoda pomiarowa składała się z trzech etapów: pomiaru promieniowania tła, pomiaru promieniowania źródła oraz pomiaru wpływu próbki na natężenie promieniowania. Dla wszystkich przypadków przeprowadzono dziesięć prób trwających po 60 sekund każda.

W pomiarach promieniowania jonizującego, szczególnie z użyciem liczników rejestrujących dyskretne zdarzenia (np. liczników Geigera-Müllera, proporcjonalnych czy scyntylacyjnych), powszechnie stosowaną metodą szacowania niepewności

pomiarowej jest tzw. metoda „pierwiastek z N”, w której N oznacza całkowitą liczbę zarejestrowanych zliczeń w czasie pomiaru. Wynika ona z faktu, że zliczanie promieniowania to proces statystyczny podlegający rozkładowi Poissona, dla którego średnia liczba zdarzeń i wariancja są równe, co oznacza, że odchylenie standardowe (niepewność pomiaru liczby zliczeń) wynosi:

$$\sigma_N = \sqrt{N}$$

Z tego wynika również względna niepewność zliczeń:

$$\frac{\sigma_N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Jest to istotne przy ocenie jakości danych – im większa liczba zliczeń, tym mniejsza względna niepewność.

W wielu przypadkach interesującą wielkością nie jest sama liczba zliczeń, lecz częstość zliczeń (ang. *count rate*), czyli liczba impulsów odniesiona do czasu pomiaru. Jeśli pomiar trwał czas T (w sekundach), a zliczono N impulsów, to zmierzona częstość zliczeń wynosi:

$$R = \frac{N}{T}$$

Aby wyznaczyć niepewność standardową częstości zliczeń (oznaczoną jako σ_R), zakłada się, że czas T jest znany z bardzo dużą dokładnością (czyli jego niepewność można pominąć). W takim przypadku niepewność przenosi się z niepewności liczby zliczeń, zgodnie z regułami rachunku niepewności:

$$\sigma_R = \frac{\sigma_N}{T} = \frac{\sqrt{N}}{T}$$

Metoda ta zakłada, że proces rejestrowania zdarzeń jest zgodny z rozkładem Poissona i że układ pomiarowy nie wnosi istotnych dodatkowych źródeł niepewności, jak np. czas martwy detektora, fluktuacje tła czy zmienność warunków detekcji. W bardziej złożonych sytuacjach konieczne może być uwzględnienie dodatkowych składników niepewności – na przykład odejmowania tła i propagacji niepewności z jego pomiaru.

Dla pomiarów wykonanych w ramach pracy oszacowano niepewność w opisany sposób na poziomie 3,2%.

Wyniki przedstawiono jako tzw. krotność osłabiania promieniowania jonizującego rozumianą jako stosunek promieniowania przechodzącego przez próbkę materiału do promieniowania emitowanego przez źródło promieniowania.

4. Wyniki badań

4.1. Selekcja próbek popiołów

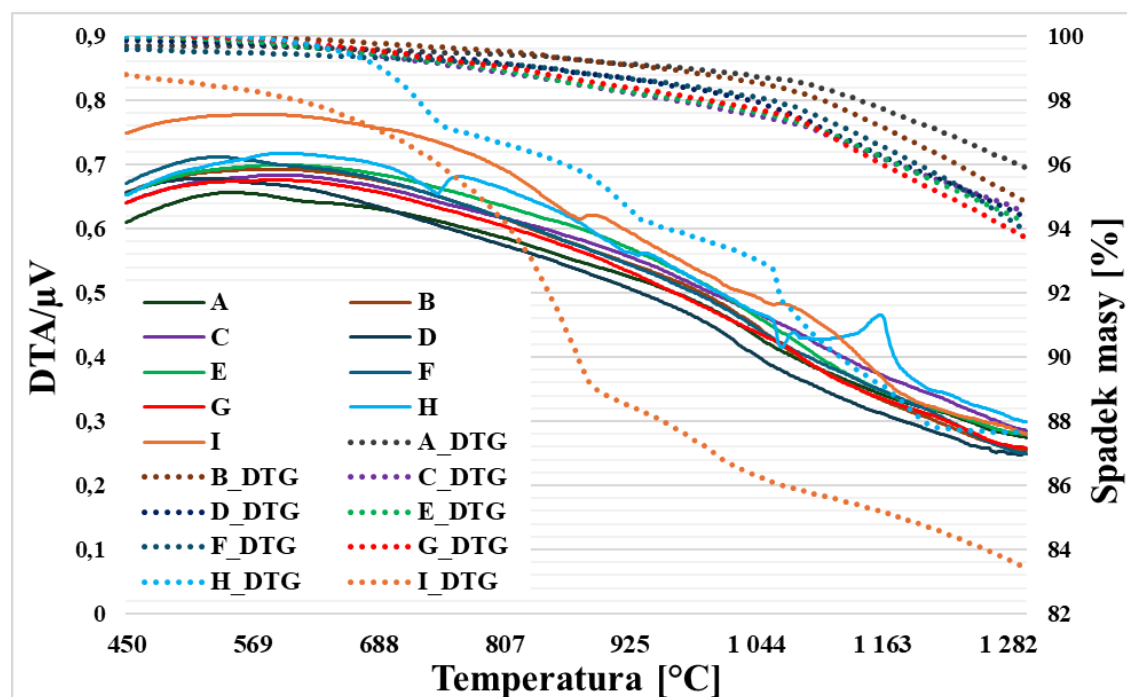
Do badań wstępnych użyto popiołów z dziewięciu elektrowni spalających węgiel kamienny zlokalizowanych na terytorium Polski. Oto ich krótkie charakterystyki:

Elektrownie A ÷ G wyposażone są w kotły pyłowe zasilane węglem kamiennym. Kotły te zostały uruchomione w latach 1962 ÷ 2002.

Elektrownia H i elektrownia I wyposażone są z kolei w kotły fluidalne zasilane węglem kamiennym. Kotły te uruchomiono w latach 1969 ÷ 2002.

Przedstawione powyżej dane pochodzą albo ze stron internetowych elektrowni lub stron producenta stosowanych tam kotłów i są to informacje publiczne, udostępniane każdemu użytkownikowi Sieci.

Celem wyselekcjonowania popiołów użytych do dalszych badań, dziewięć otrzymanych popiołów poddano analizie termograwimetrycznej oraz różniczkowej analizie termograwimetrycznej. Jej wyniki zaprezentowano na rys. 4.



Rysunek 4. Analiza termograwimetryczna oraz różniczkowa analiza termograwimetryczna badanych popiołów elektrownianych

Na podstawie przeprowadzonej analizy termograwimetrycznej oraz różniczkowej analizy termograwimetrycznej stwierdzono, że niezależnie od temperatury, krzywe DTG dla próbek popiołu z elektrowni A ÷ G nakładają się na siebie kształtem i przebiegiem. Należy je traktować jako podobne, co sugeruje podobieństwo składu chemicznego i fazowego badanych materiałów. Dla próbek popiołów z tych elektrowni nie zaobserwowano istotnych zmian w zakresie ubytku masy próbki w badanym zakresie. W zakresie od 450°C do 1300°C procentowy ubytek masy wynosił maksymalnie 6%, co może wskazywać na niewielką zawartość składników podatnych na rozkład termiczny w danych warunkach eksperymentalnych. W przypadku krzywych wyznaczonych dla popiołów pochodzących z elektrowni H i I ich przebiegi znacząco różnią się od tych zarejestrowanych dla elektrowni A ÷ G, a spadki masy są wyraźnie większe.

Analizując otrzymane dane, do dalszych badań przeznaczono popioły pochodzące z elektrowni A oraz elektrowni G, których krzywe DTG wyznaczały skrajności w zbiorze krzywych z elektrowni A ÷ G, których przebiegi były do siebie zbliżone. Obok popiołów pochodzących z elektrowni A i G do dalszych badań zakwalifikowano też popioły pochodzące z elektrowni H i elektrowni I, których krzywe DTG w znaczący sposób odbiegały kształtem od krzywych dla popiołów A ÷ G.

Użyte do badań popioły zostały oznaczone jako:

- popiół z elektrowni nr 1 (**PE1**) – wcześniej popiół z elektrowni A,
- popiół z elektrowni nr 2 (**PE2**) – wcześniej popiół z elektrowni G,
- popiół z elektrowni nr 3 (**PE3**) – wcześniej popiół z elektrowni H,
- popiół z elektrowni nr 4 (**PE4**) – wcześniej popiół z elektrowni I.

Na rys. 5 przedstawiono cztery popioły wybrane do dalszych badań.



Rysunek 5. Popioły użyte do badań

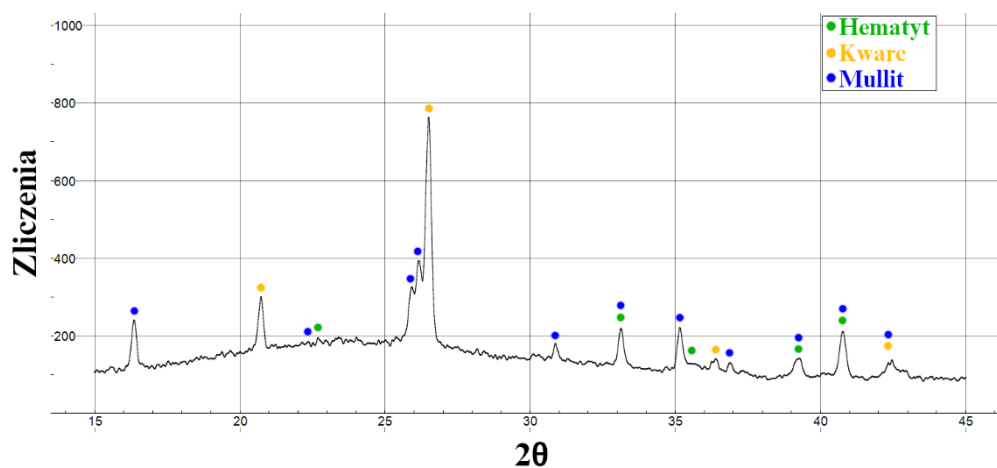
W przypadku, gdy popioły były poddane spiekaniu do ich oznaczenia dodano skrót temperatury, w której spiekanie miało miejsce. Gdy więc na przykładu popioły spiekano w temperaturze 900°C oznaczenie tak przygotowanych popiołów będzie wyglądało: PE1_9, PE2_9, PE3_9 i PE4_9. Gdy popiół spiekano w temperaturze 1100°C oznaczony on będzie: PE1_11, PE2_11, PE3_11 oraz PE4_11. Dla próbek popiołu użytych w dyfrakcji rentgenowskiej, które uprzednio zostały poddane prażeniu w temperaturze 1100°C przez 24 godziny przyjęto oznaczenie: PE1_S, PE2_S, PE3_S oraz PE4_S.

4.2. Analiza składu fazowego

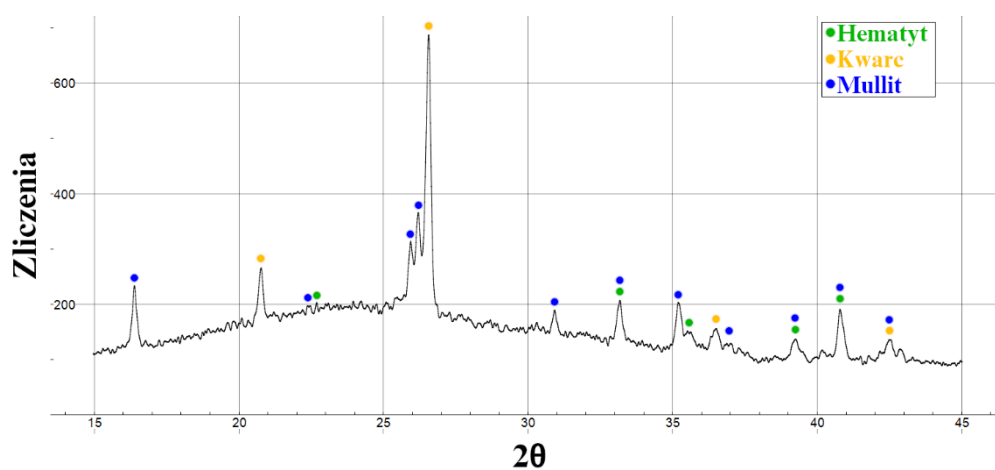
Na rys. 6 ÷ 9 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie popiołów lotnych pochodzących z produkcji bieżącej (PE1...4).

Główne zidentyfikowane na dyfraktogramach fazy reprezentowane są przez: kwarc (ICDD 46–1045), mullit (ICDD 79 –1452), hematyt (ICDD 33–0664), anhydryt (ICDD 37–1496), kalcyt (ICDD 47–1743), melilita (ICDD 79–2423), mikę (ICDD 78–1928) oraz labrador (ICDD 83–1368).

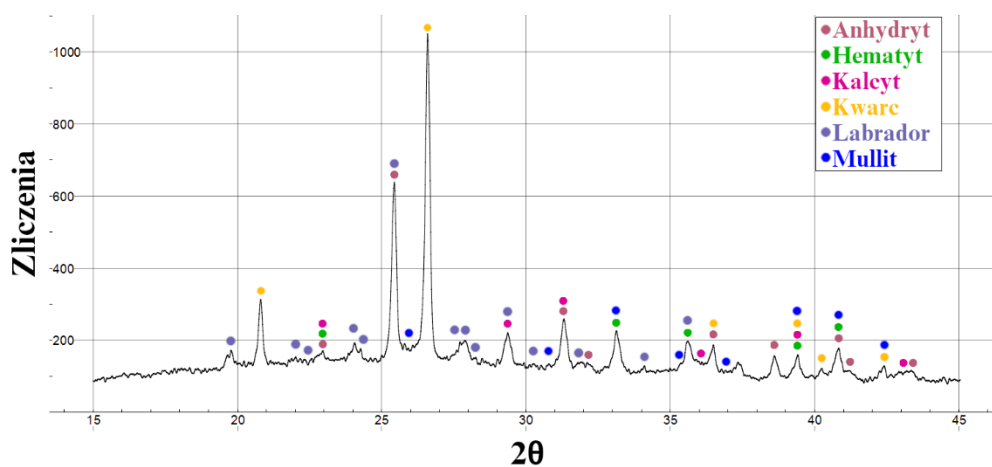
Należy zaznaczyć, że refleksy pochodzące od zidentyfikowanych głównych tych faz często koincydowały ze sobą, co znacznie utrudniło pełną identyfikację składu fazowego badanych popiołów lotnych.



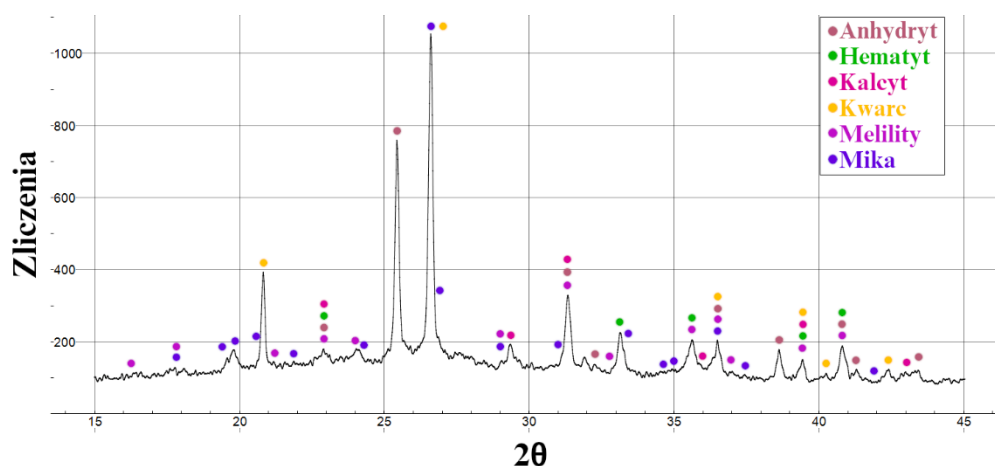
Rysunek 6. Dyfraktogram popiołu PE1



Rysunek 7. Dyfraktogram popiołu PE2



Rysunek 8. Dyfraktogram popiołu PE3



Rysunek 9. Dyfraktogram popiołu PE4

W Tabeli 3 zestawiono wyniki składu fazowego badanych popiołów. Procentowy udział masowy poszczególnych faz obliczono metodą Rietvelda.

Tabela 3. Procentowy skład fazowy minerałów zawartych w popiołach elektrownianych użytych do badań [% mas]

Faza	PE1	PE2	PE3	PE4
Kwarc	9,35	6,92	22,04	14,82
Mullit	10,20	12,74	4,02	
Hematyt	0,26	0,34	6,49	2,53
Anhydryt			15,76	10,22
Kalcyt			3,19	0,95
Melilit				1,34
Mika				0,64
Labrador			2,71	
Szkliwo	80,20	80,00	45,80	69,50
Suma	100	100	100	100

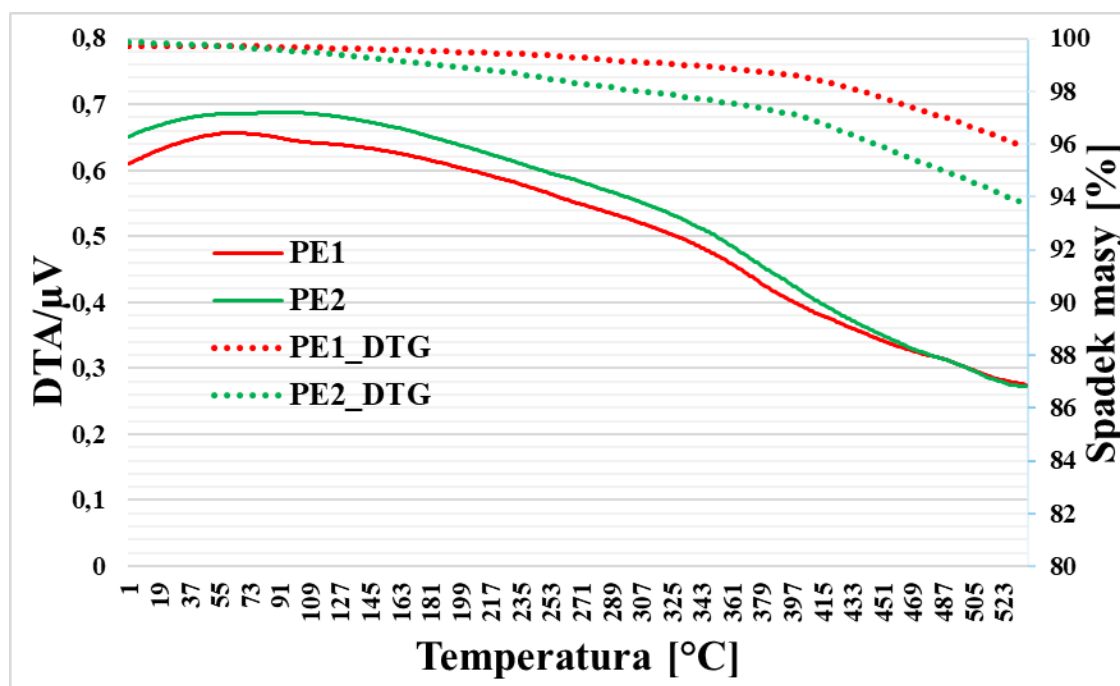
Składy fazowe popiołów pochodzących z bieżącej produkcji z elektrowni nr 1 i nr 2 są bardzo zbliżone do siebie, natomiast znacznie różnią się od składu popiołów z elektrowni nr 3 i nr 4. Zawartość procentowa kwarcu w przypadku PE1 wynosi 9,35%, a w przypadku PE2 – 6,92%. Podobnie jest z mullitem, którego zawartość w PE1 wynosi 10,2%, podczas gdy PE2 zawiera 12,74% mullitu. Porównywalna jest też zawartość hematytu, która w popiele pochodzącym z elektrowni nr 1 wynosi 0,26%, a w popiele

z elektrowni nr 2 – 0,34% masowego. W obydwu popiołach praktycznie równa jest zawartość szkliva (PE1 – 80,2%, PE2 – 80%).

Popioły pochodzące z elektrowni nr 3 i nr 4 również wykazują pewne podobieństwa w składzie fazowym. W obu popiołach odnotowano zawartość kwarcu (PE3 – 22,04%, PE4 – 14,82%), hematytu (PE3 – 6,49%, PE4 – 2,53%), anhydrytu (PE3 – 15,76%, PE4 – 10,22%) oraz kalcytu (PE3 – 3,19%, PE4 – 0,95%). Różnice w składzie fazowym dotyczą obecności takich faz jak mullit i labrador, które obecne są tylko w PE3, w ilości odpowiednio 4,02% i 2,71%. W popiele PE4 zaobserwowano natomiast nieobecne w popiele PE3 melilitę (1,34%) oraz mikę (0,64%). Zawartość fazy szklistej w popiołach PE3 i PE4 jest zauważalnie niższa niż w popiołach PE1 i PE2 i wynosi odpowiednio 45,8% oraz 69,5%.

4.3. Analiza termograwimetryczna

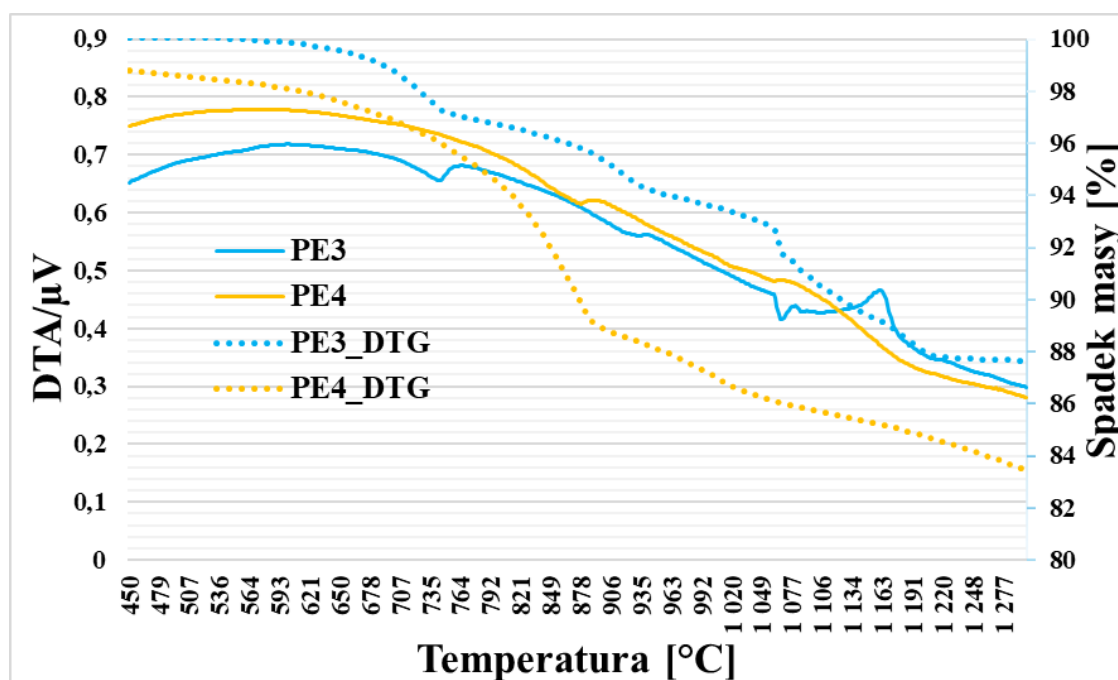
Krzywe DTG i DTA badanych popiołów przedstawiono na rys. 10 oraz rys. 11.



Rysunek 10. Krzywe DTG oraz DTA popiołów PE1 oraz PE2

Przebieg krzywych popiołów z PE1 i PE2 różnią się kształtem od krzywych popiołów z PE3 i PE4. W zależności od temperatury krzywe DTG dla próbek popiołu PE1 i PE2

pokrywają się kształtem i przebiegiem. Należy je traktować jako podobne, co jest odzwierciedleniem podobieństwa ich składu fazowego. W zakresie od 450°C do 1300°C procentowy ubytek masy wynosił maksymalnie 6%, co może wskazywać na niewielką zawartość składników podatnych na rozkład termiczny w danym zakresie temperaturowym. Przypuszcza się, że niewielki spadek masy może wynikać z utraty wilgoci w próbkach lub rozkładu niewielkiej ilości niezidentyfikowanych związków organicznych, które mogły znajdować się w popiele, takich jak zanieczyszczenia powstałe podczas składowania lub transportu. Skład fazowy popiołów PE1 i PE2 przedstawiony w Tabeli 3 wskazuje, że żadne związki chemiczne wchodzące w skład popiołów nie są podatne na rozkład lub nie wchodzi z sobą w reakcje chemiczne w badanym zakresie temperatur.



Rysunek 11. Krzywe DTG oraz DTA popiołów PE3 oraz PE4

Dla próbek popiołu PE3 i PE4 krzywe DTG różnią się znacząco od zarejestrowanych dla dwóch pierwszych elektrowni. W przypadku popiołu PE3 odnotowano utratę masy o ponad 12%, podczas gdy w przypadku popiołu PE4 odnotowano utratę masy na poziomie 16%. Analiza składu fazowego przedstawionego w Tabeli 3 pozwala na identyfikację prawdopodobnych procesów rozkładu i reakcji chemicznych związków

będących składnikami popiołu, w badanym zakresie temperatur. Obie krzywe można podzielić na dwa charakterystyczne zakresy. Pierwsza widoczna utrata masy występuje w zakresie temperatur od 450°C do 900°C. Druga utrata masy występuje w temperaturach od około 900°C do 1300°C.

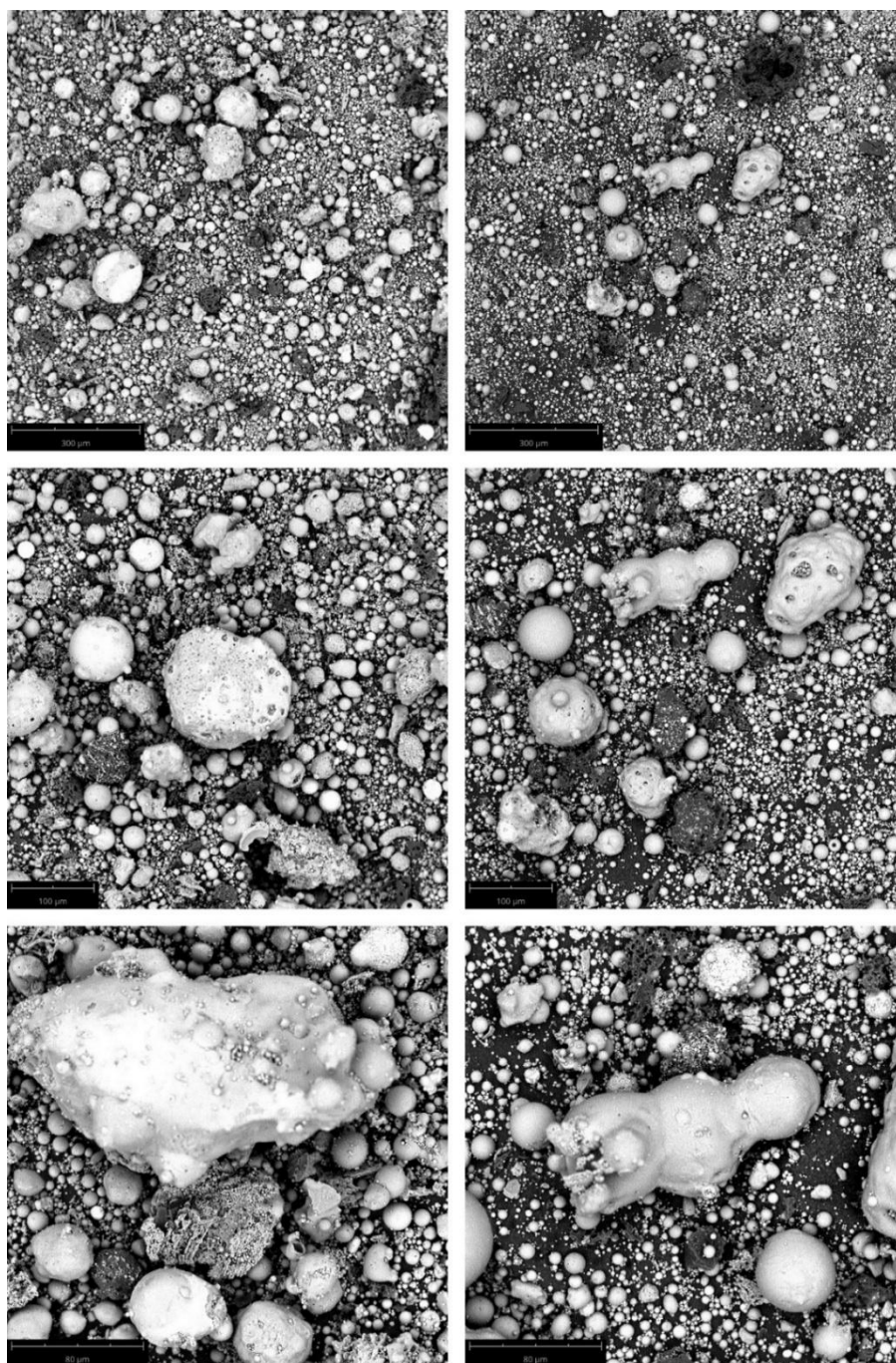
Proces dekarbonizacji kalcytu (CaCO_3) może wyjaśnić pierwszą utratę masy (450°C ÷ 900°C). Proces ten zachodzi w zakresie temperatur 800°C ÷ 870°C. Ponieważ kalcyt został zidentyfikowany w składzie fazowym zarówno popiołu PE3, jak i popiołu PE4 może on być odpowiedzialny za utratę masy w tym zakresie temperatury [207–210]. Druga utrata masy (900°C ÷ 1300°C) może wynikać z kilku czynników. Pierwszym z nich jest rozkład termiczny anhydrytu (CaSO_3) na CaO i gazowy SO_2 , który rozpoczyna się w temperaturze około 900°C. W przypadku popiołów PE3 i PE4 anhydryt jest drugim pod względem zawartości masowej składnikiem popiołu. W popiele PE3 jego zawartość wynosi 15,76%, a w popiele PE4 10,22%. W badanym zakresie temperatur obserwuje się również reakcje chemiczne, którym może podlegać anhydryt zawarty w obu popiołach:



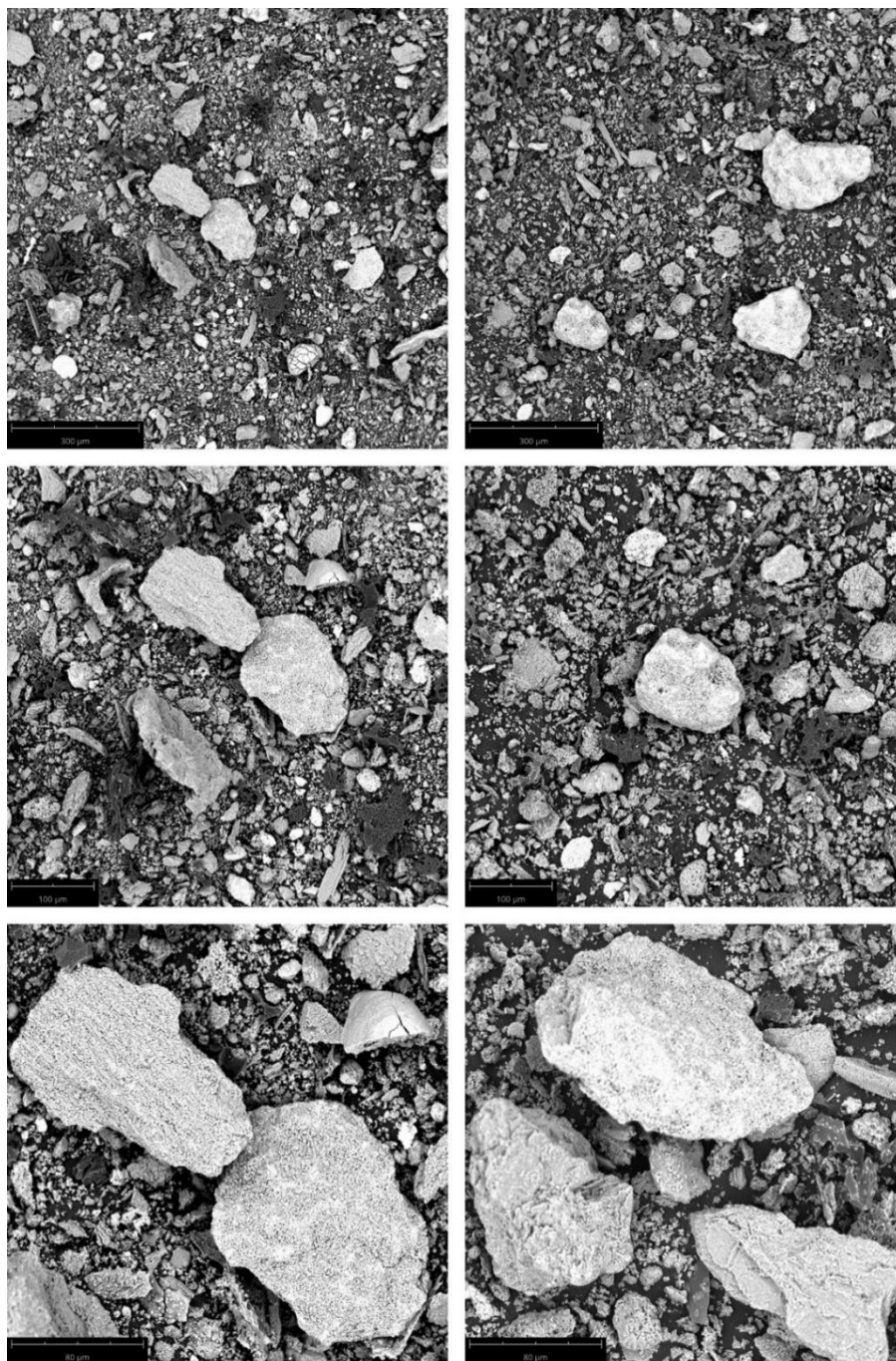
Skład fazowy popiołu PE3 i popiołu PE4 wskazuje na obecność hematytu (Fe_2O_3) i kwarcu (SiO_2). Obecność tych związków chemicznych w temperaturze powyżej 900°C umożliwia zajście reakcji, w wyniku których uwalniany jest tlen i tlenek siarki, co zaobserwowano jako dalszy spadek masy próbki [211–214]. Niezależnie od rozkładu kalcytu oraz anhydrytu, utrata masy w tym zakresie może również, podobnie jak w przypadku popiołów PE1 i PE2, wynikać z utraty wilgoci w próbkach lub rozkładu niewielkiej ilości niezidentyfikowanych związków organicznych (np. zanieczyszczeń).

4.4. Analiza morfologiczna

Na rys. 12 oraz rys. 13 zaprezentowano zdjęcia SEM popiołów elektrownianych z elektrowni nr 1 ÷ 4.



Rysunek 12. Zdjęcia SEM popiołów PE1 (z lewej strony) oraz PE2 (z prawej strony)
w przybliżeniach (od góry) 300, 500 i 1000 razy



Rysunek 13. Zdjęcia SEM popiołów PE3 (z lewej strony) oraz PE4 (z prawej strony)
w przybliżeniach (od góry) 300, 500 i 1000 razy

Wszystkie zdjęcia wykonano w powiększeniach 300, 500 oraz 1000 razy (patrząc od góry). Pomiedzy próbkami występują różnice w rozkładzie wielkości i kształcie cząstek partykuluatu. W popiele PE1 można zauważyć, że partykulatory mają regularne, zowalizowane kształty. W popiele PE2, cząstki o rozmiarach poniżej 100 µm

charakteryzują się owalnym kształtem, natomiast cząstki o rozmiarach powyżej 100 μm mają kształty nieregularne. Popiół PE3 ma nieregularne kształty partykulatu dla każdego rozmiaru cząstek. Popiół PE4 również posiada nieregularny kształt cząstek. Zdjęcia z popiołów pochodzących elektrowni nr 1 oraz nr 2 wykazują wiele podobieństw. Na obydwu można dostrzec ziarna kwarcu, których rozmiar może osiągać nawet 100 μm . Ziarna te w większości mają kulisty kształt i pokrywają całą powierzchnię fotografowanego obszaru. Oprócz ziaren kwarcu można też znaleźć pojedyncze, nieregularne struktury, których średnica również nie przekracza 100 μm . Na zdjęciach popiołów pochodzących z elektrowni nr 3 i nr 4 stwierdzono obecność dużej ilości struktur o nieregularnych kształtach, które osiągać mogą nawet 200 μm długości. Na podstawie analiz porównawczych stwierdzono, że najprawdopodobniej są to ziarna anhydrytu albo kalcytu, którego obecność obu tych popiołów potwierdzono na wykonanych dyfrakcjach rentgenowskiej.

W Tabeli 4 zaprezentowano skład chemiczny popiołów pochodzących z czterech wybranych elektrowni dokonany za pomocą analizy SEM – EDS. Procentowy udział atomowy pierwiastków oznaczono kolorem czarnym, a procentowy udział masowy oznaczono kolorem czerwonym.

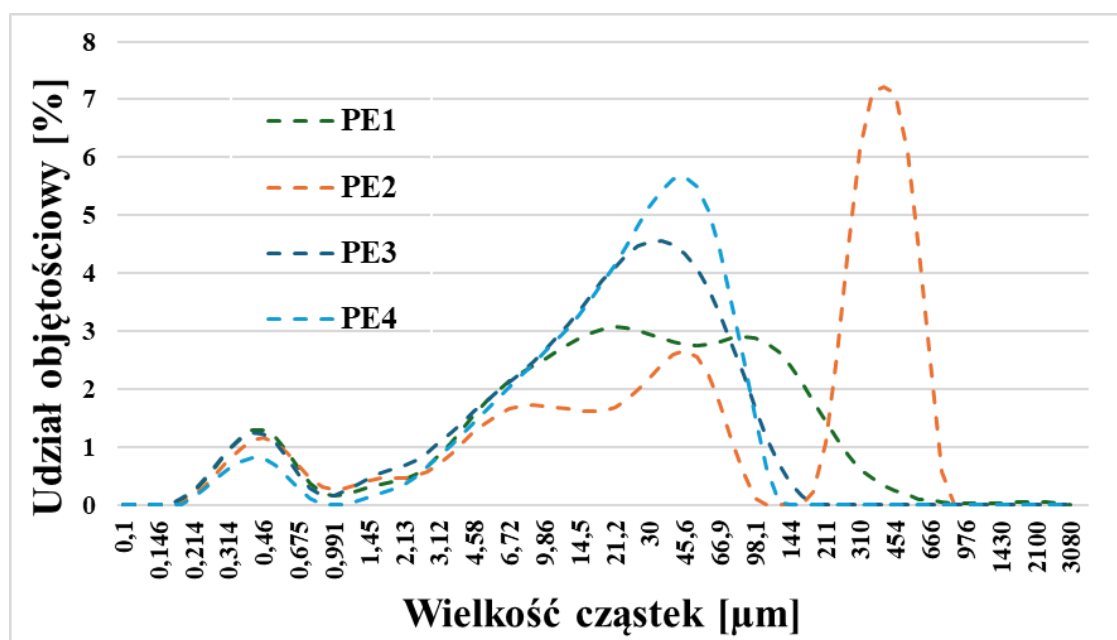
Tabela 4. Skład chemiczny badanych popiołów [% at. (% mas.)]

Pierwiastek	PE1		PE2		PE3		PE4	
Tlen	71,03	58,21	73,47	61,73	69,52	54,48	52,31	36,63
Krzem	13,06	18,79	13,86	20,45	12,42	17,09	8,1	9,95
Glin	13,92	19,24	10,63	15,06	10,63	14,04	7,21	8,52
Wapń	0,19	0,4	0,25	0,52	4,26	8,36	11,56	20,28
Magnez	0,86	1,07	1,02	1,31	1,16	1,39	2,89	3,08
Sód			0,78	0,94	0,53	0,59		
Żelazo					1,48	4,05		
Bar							1,65	9,9
Azot							13,16	8,07
Siarka							1,71	2,4
Fluor							1,41	1,17
Tytan	0,92	2,29						

Dla wszystkich badanych popiołów największą zawartość pierwiastkową zanotowano dla tlenu. Oprócz niego we wszystkich badanych popiołach zanotowano też zawartość krzemu, glinu, magnezu i sodu. Pierwiastkiem, którego zawartość stwierdzono w popiele PE1 był tytan (0,92% atomowych/2,29% masowych). W przypadku popiołu PE2 oprócz pięciu podstawowych pierwiastków stwierdzono obecność sodu (0,78/0,94). Popiół PE3 oprócz tlenu, krzemu, glinu, magnezu i wapnia zawierał w swoim składzie, sód (0,53/0,59) oraz żelazo (1,48/4,05). Popiół PE4 najbardziej odbiegał składem chemicznym oraz procentową zawartością pierwiastków w odniesieniu do pozostałych popiołów. O ile w przypadku popiołów PE1 i PE3 największą zawartość stanowiły pierwiastki: tlen, krzem i glin, których suma zawartości atomów wynosiła w każdym z tych przypadków ponad 90% całości składu chemicznego, o tyle w przypadku popiołu PE4 drugim pod względem zawartości pierwiastkiem jest wapń (11,56/20,28). Oprócz tego w składzie chemicznym pojawia się obecny tylko w tym popiele metal bar. Popiół PE4 charakteryzuje się również tym, że jest to jedyny popiół, w którego składzie stwierdzono zawartość niemetalu: azotu, siarki oraz fluoru. Analiza EDS wykazała, że popioły PE3 i PE4 charakteryzują się stosunkowo wysoką zawartością wapnia (do ok. 20% masowych). Wartość ta jest znacznie wyższa od odnotowanej dla popiołów PE1 i PE2, gdzie zawartość masowa wapnia wynosi odpowiednio 0,4% i 0,52% (znormalizowany do 100% ze względu na nieuwzględnienie składników na poziomie setnych części procenta). Analizy EDS badanych popiołów wykazały, że ich skład charakteryzuje się obecnością takich pierwiastków chemicznych, jak O, Si, Al, Ca, Mg, Na i Fe. Badane popioły zawierają więc pierwiastki chemiczne najczęściej występujące w minerałach tworzących regolit księżycowy. Niezależnie od tego, warto pamiętać, że nie posiadamy kompleksowej wiedzy na temat fazy i zróżnicowania chemicznego całego regolitu księżycowego.

Analiza rozmiaru ziaren

Wyniki analiz granulometrycznych dla czterech badanych popiołów przedstawiono na rys. 14. Oznaczone w trakcie analizy parametry Dv (10), Dv (50) oraz Dv (90) przedstawiono w Tabeli 5.



Rysunek 14. Rozkład wielkości ziaren badanych popiołów

Rozkład wielkości cząstek dla popiołu PE1 w przedziale $1\ \mu\text{m} \div 666\ \mu\text{m}$ ma dwa charakterystyczne maksima dla rozmiarów: $21,2\ \mu\text{m}$ oraz $98,1\ \mu\text{m}$. Do maksimum 3% udziału i $21,2\ \mu\text{m}$ rozmiaru cząstek zależność ta rośnie liniowo wraz ze zmianą nachylenia przy rozmiarze $2,13 \div 3,12\ \mu\text{m}$, następnie opada do lokalnego minimum przy rozmiarze $45,6\ \mu\text{m}$ i ponownie rośnie do około 3% udziału przy rozmiarze $98,1\ \mu\text{m}$, następnie opada krzywą sigmoidalną do udziału 0% przy rozmiarze cząstek $666\ \mu\text{m}$. Dla popiołu PE2 w zakresie $1\ \mu\text{m} \div 1000\ \mu\text{m}$ występują cztery maksima. Trzy o udziale odpowiednio: około 0,5% przy rozmiarze $1,45\ \mu\text{m} \div 2,13\ \mu\text{m}$, około 1,8% przy rozmiarze $6,72\ \mu\text{m}$ i około 2,6% przy rozmiarze $45,6\ \mu\text{m}$. Do pierwszego i drugiego maksimum obserwuje się wzrost liniowy. Lokalne minimum występuje przy rozmiarze $21,2\ \mu\text{m}$ i udziale poniżej 1,8%. Zależność wielkości cząstek pomiędzy $45,6\ \mu\text{m}$ a $98,1\ \mu\text{m}$, a udziałem objętościowym ma kształt krzywej sigmoidalnej. W rozmiarze cząstek $211\ \mu\text{m} \div 976\ \mu\text{m}$ występuje nagły wzrost udziału partykulatu z lokalnym maksimum przy rozmiarze $454\ \mu\text{m}$. Popiół PE3 w zakresie $1\ \mu\text{m} \div 211\ \mu\text{m}$ ma dwa maksima rozmiaru przy odpowiednio $1,45\ \mu\text{m}$ oraz $30\ \mu\text{m}$. Maksimum przy $30\ \mu\text{m}$ ma kształt asymetrycznej krzywej dzwonowej z ogonem w lewo. Nie stwierdza się występowania cząstek o rozmiarach większych niż $211\ \mu\text{m}$. W popiele PE4 występuje jedno maksimum

przy rozmiarze 45,6 μm (zakres 1 μm ÷ 144 μm) i podobnym do popiołu PE3 rozkładzie asymetrycznej krzywej dzwonowej. Opad krzywej jest znacznie bardziej stromy i kończy się przy rozmiarze 144 μm . Nie stwierdzono występowania cząstek o większym rozmiarze.

Tabela 5. Wartości parametrów $D_v(10)$, $D_v(50)$ oraz $D_v(90)$ oznaczone w trakcie analizy rozkładu cząstek [μm]

Parametr	PE1	PE2	PE3	PE4
$D_v(10)$	1,46	1,75	1,61	4,27
$D_v(50)$	26,3	53,3	21,9	27,3
$D_v(90)$	161	489	73,3	72,3

Rozkład wielkości ziaren przedstawiony na rys. 14 oraz wartości $D_v(10)$, $D_v(50)$ oraz $D_v(90)$ przedstawione w Tabeli 5 dowodzą, że każdy z popiołów posiada unikatową strukturę uziarnienia, która nie pokrywa się z żadnym innym badanym popiołem. Wartości $D_v(10)$ dla popiołów PE1, PE2 oraz PE3 można uznać za zbliżone do siebie, jednak wartość $D_v(10)$ dla popiołu PE4 jest już zdecydowanie wyższa. W przypadku parametru $D_v(50)$ jego wartości podobne są z kolei dla popiołów PE1, PE3 oraz PE4, podczas gdy jego wartość dla popiołu PE2 jest ponad dwukrotnie wyższa. W przypadku parametru $D_v(90)$ o pewnym podobieństwie można tu mówić tylko w przypadku popiołów PE3 oraz PE4. Wartości PE1, a w szczególności PE2 są już zdecydowanie przewyższające wartość $D_v(90)$ zmierzoną dla popiołów PE3 i PE4.

BET oraz gęstość

Wartości BET oraz gęstości badanych popiołów przedstawiono w Tabeli 6.

Tabela 6. Wartości BET oraz gęstości dla badanych popiołów

Parametr	PE1	PE2	PE3	PE4
BET [m^2/g]	$3,08 \pm 0,012$	$3,85 \pm 0,009$	$6,05 \pm 0,072$	$6,06 \pm 0,024$
Gęstość [g/cm^3]	$2,22 \pm 0,003$	$2,25 \pm 0,001$	$2,66 \pm 0,004$	$2,53 \pm 0,003$

Wartości analizy BET wykazały, że popioły PE3 oraz PE4 charakteryzują się największym rozwinięciem powierzchni spośród wszystkich badanych materiałów.

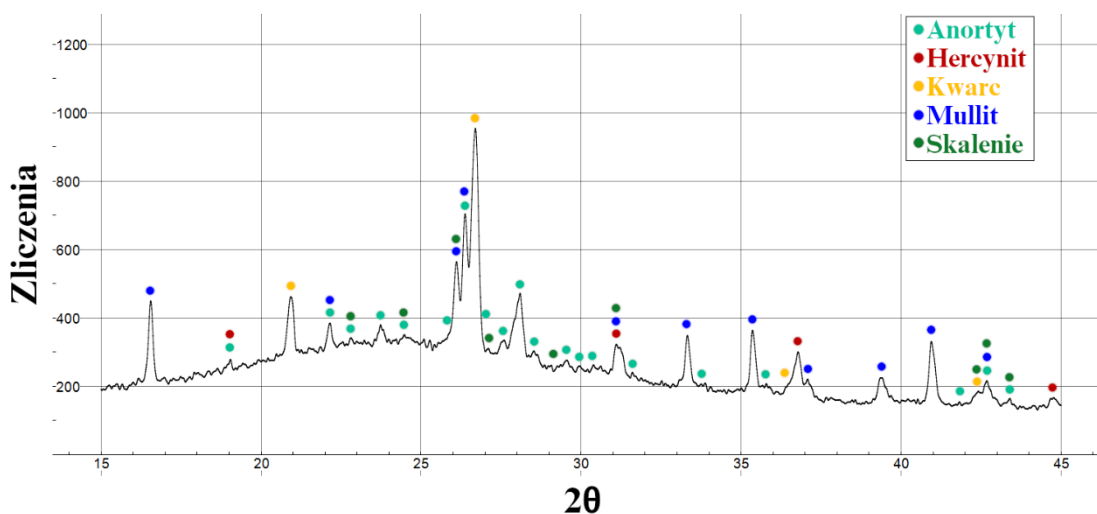
Oznaczone dla nich wartości (odpowiednio 6,05 oraz 6,06 m²/g) należy uznać za równe sobie. Dużo niższym rozwinięciem powierzchni cechowały się dwa pozostałe popioły. Dla popiołu PE1 wartość rozwinięcia powierzchni była niemal o połowę niższa niż dla popiołów PE3 i PE4 i wyniosła 3,08 m²/g. Rozwinięcie powierzchni popiołu PE2 wynosi 3,85 m²/g i jest to wartość pośrednia między popiołem PE1, a popiołami PE3 i PE4.

Wartości gęstości wszystkich badanych popiołów są do siebie zbliżone. Gęstość popiołu PE1 oraz PE2 należy traktować jako równe sobie. W przypadku popiołów PE3 oraz PE4 wartości te są nieznacznie większe, ale najwyższa spośród badanych wartości gęstości (oznaczona dla popiołu PE3) jest o 20% wyższa niż gęstość o najniższej wartości (oznaczona dla popiołu PE1).

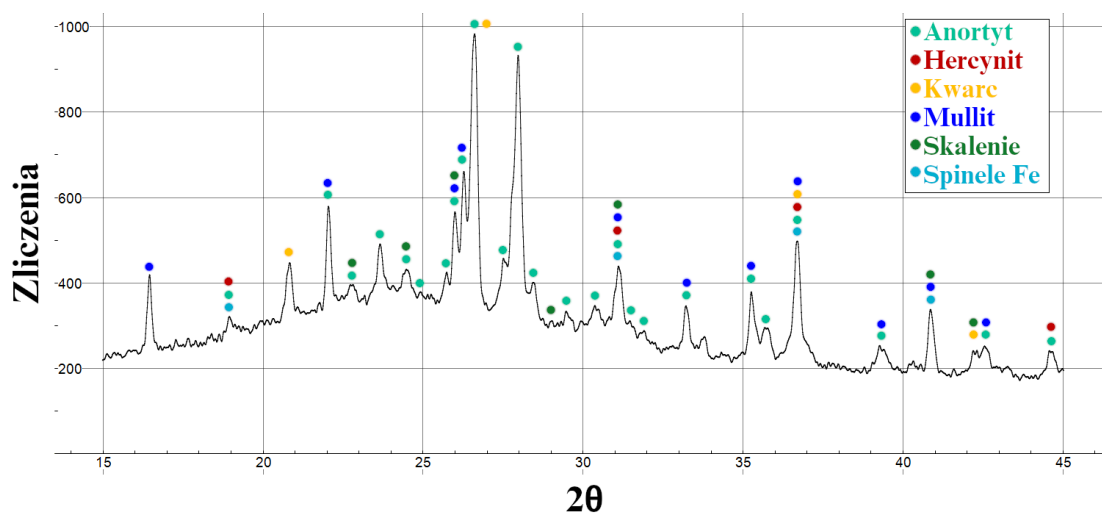
4.5. Analiza składu fazowego i chemicznego spiekanych popiołów

Na rys. 15 ÷ 18 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie popiołów poddanych obróbce termicznej w temperaturze 1100°C (PE1...4_S).

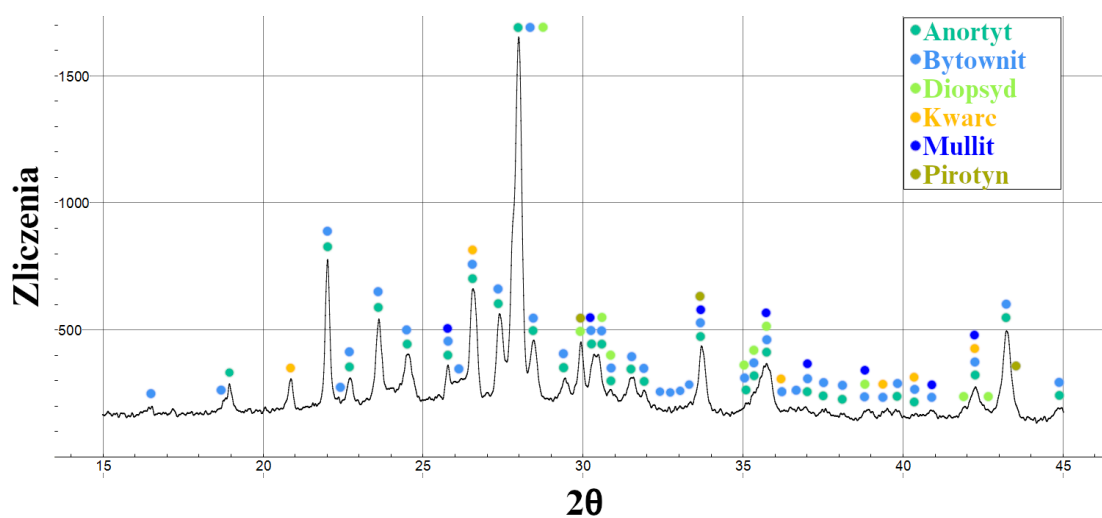
Główne zidentyfikowane na dyfraktogramach fazy to: kwarc (ICDD 46–1045); mullit (ICDD 79 –1452); hercynit (ICDD 34–0192); spinele Fe (ICDD 21–0540); melilit (ICDD 79–2423); skalenie reprezentowane przez: bytownit (ICDD 76–0832), anortyt (ICDD 41–1486) i inne skalenie (ICDD 84–0710); diopsyd (ICDD 41–1370) oraz pirotyn (ICDD 29–0726).



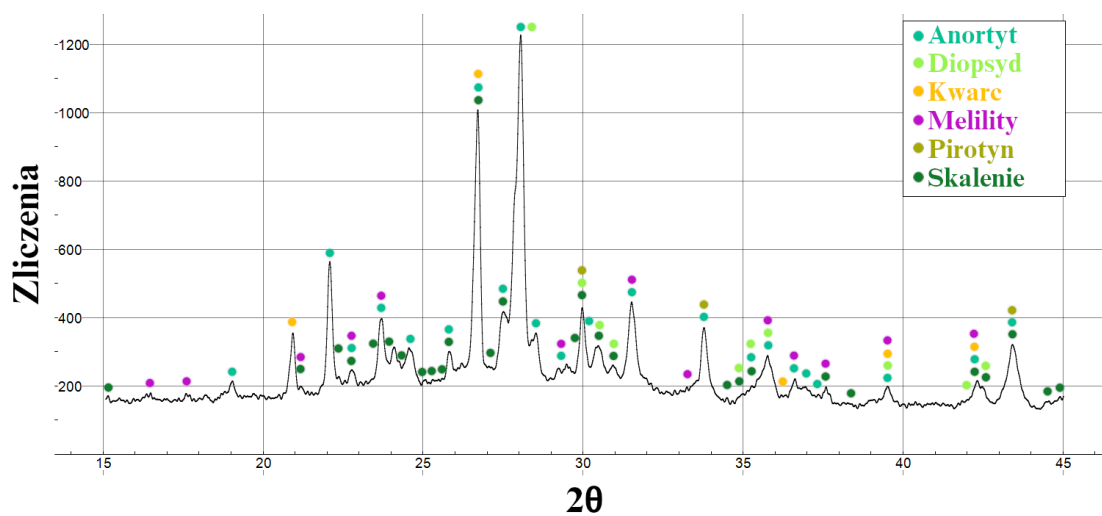
Rysunek 15. Dyfraktogram popiołu PE1_S



Rysunek 16. Dyfraktogram popiołu PE2_S



Rysunek 17. Dyfraktogram popiołu PE3_S



Rysunek 18. Dyfraktogram popiołu PE4_S

W Tabeli 7 zestawiono wyniki składu fazowego wygrzewanych popiołów. Procentowy udział poszczególnych faz obliczono metodą Rietvelda.

Tabela 7. Procentowy skład faz zawartych w wygrzewanych popiołach [% mas.]

Faza	PE1_S	PE2_S	PE3_S	PE4_S
Kwarc	5,40	5,72	1,36	5,39
Mullit	10,26	11,62	6,99	
Hercynit	0,61	2,86		
Spinele Fe		0,53		
Melilit				6,33
Bytownit			32,50	
Anortyt	4,16	13,51	17,58	19,12
Skalenie	3,78	9,77		26,21
Diopsyd			0,74	2,19
Pirotyn			2,72	3,45
Szkliwo	75,80	56,00	38,10	37,30
Suma	100	100	100	100

Popioły pochodzące z elektrowni nr 1 i nr 2 poddane obróbce termicznej w temperaturze 1100°C wykazują zmianę składu fazowego, jednak w obu przypadkach jest ona podobna. Dla obydwu spiekanych popiołów zauważono spadek zawartości kwarcu w próbce w odniesieniu do popiołu niepoddanego procesowi wygrzewania. W przypadku popiołu PE1_S zaobserwowano spadek zawartości kwarcu z 9,35% do 5,4% (spadek o 42%). Dla popiołu PE2_S spadek ilości kwarcu w próbce był już mniejszy (z 6,92% przed wygrzewaniem do 5,72% po spiekaniu). Zawartość mullitu w próbkach popiołu PE1_S i PE2_S przed i po wygrzewaniu zmieniła się w sposób nieznaczny. W przypadku popiołu PE1_S zaobserwowano jej niewielki wzrost (z 10,2% na 10,26%), natomiast w przypadku popiołu PE2_S widoczny był niewielki spadek (z 12,74% na 11,62%). Widoczną zmianą w przypadku popiołów PE1_S i PE2_S, która nastąpiła po procesie obróbki termicznej jest zanik, w obu przypadkach, hematytu. Po obróbce pojawiły się natomiast fazy, których nie zaobserwowano w popiołach otrzymanych bezpośrednio z elektrowni. W obu przypadkach w popiele ogrzanym do temperatury 1100°C zaobserwowano pojawienie się hercynitu (PE1_S – 0,61%,

PE2_S – 2,86%), anortytu (PE1_S – 4,16%, PE2_S – 13,51%) oraz innych skaleni (PE1_S – 3,78%, PE2_S – 9,77%). Dodatkowo w przypadku popiołu pochodzącego z elektrowni nr 2 i poddanego procesowi wygrzewania zaobserwowano niewielką zawartość spineli Fe (0,53%). Znaczącą różnicą pomiędzy popiołami pochodzącymi z elektrowni nr 1 i 2 był spadek ilości fazy szklistej po procesie obróbki termicznej. W przypadku PE1_S spadek był relatywnie niewielki (z 80,2% na 75,8%, co przykłada się na ponad 5%) podczas gdy w przypadku popiołu pochodzącego z elektrowni nr 2 spadek był już dużo bardziej zauważalny (z 80% przed wygrzewaniem do 56% po wygrzewaniu, co daje spadek o 30% zawartości fazy szklistej).

Podobnie jak w popiołach pochodzących z elektrowni nr 1 i nr 2 w popiołach pochodzących z elektrowni nr 3 i nr 4 zaobserwowano zmiany składu fazowego popiołów po dokonaniu na nich obróbki termicznej w temperaturze 1100°C. Zarówno w popiele PE3_S jak i popiele PE4_S zaobserwowano spadek zawartości kwarcu (PE3 – 22,04%, PE3_S – 1,36%; PE4 – 14,82%, PE4_S – 5,39%). W przypadku popiołu PE3_S zanotowano więc spadek o 94%, a w przypadku popiołu PE4_S o 64%. W popiele PE3_S zaobserwowano wzrost zawartości mullitu do 6,99% w stosunku do 4,02% zmierzonego dla PE3 (wzrost o ponad 42%). W przypadku obu popiołów PE3_S i PE4_S po procesie obróbki termicznej zanotowano zanik hematytu, anhydrytu oraz kalcytu, a w przypadku popiołu PE3_S również labradoru. W przypadku popiołu PE4_S zaobserwowano natomiast wzrost zawartości melilitów z 1,34% dla popiołu z produkcji bieżącej do 6,33% dla popiołu poddanego obróbce termicznej (wzrost o prawie 80%). W przypadku obu popiołów po procesie wygrzewania pojawiły się również fazy, które nie były tam obecne wcześniej. W obydwu spiekanych popiołach zaobserwowano pojawienie się anortytu (PE3_S – 17,58%, PE4_S – 19,12%), diopsydu (PE3_S – 0,74%, PE4_S – 2,19%) oraz pirotynu (PE3_S – 2,72%, PE4_S – 3,45%). Dodatkowo w popiele PE4_S zaobserwowano pojawienie się znacznej pod względem udziału masowego fazy skaleni (26,21%). Podobnie jak w przypadku popiołów pochodzących z elektrowni nr 1 i nr 2 w przypadku popiołów pochodzących z elektrowni nr 3 i nr 4 zaobserwowano spadek zawartości fazy szklistej w próbkach poddanych obróbce termicznej. W przypadku popiołu PE3_S zaobserwowano spadek fazy szklistej o 17% (PE3 – 45,8%, PE3_S – 38,1%), natomiast w przypadku popiołu PE4 spadek o 46% (PE4 – 65,9%, PE4_S

– 37,3%). Obydwa spadki zanotowano w odniesieniu do zawartości fazy szklistej w popiołach pochodzących z bieżącej produkcji.

Podgrzewanie popiołów PE1 oraz PE2 lotnego do 1100°C spowodowało częściową krystalizację szkliwa amorficznego i jednocześnie przereagowanie dostępnych tlenków alkalicznych i ziem alkalicznych, co spowodowało powstanie nowych faz krzemianowych.

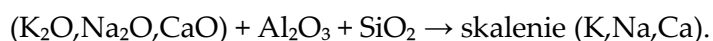
Najbardziej stabilna termicznie faza – mullit, dobrze uformowana w popiele wyjściowym, w obu popiołach pozostała praktycznie niezmieniona, ponieważ jej tworzenie wymagałoby wzbogacenie popiołu w Al_2O_3 .

Część kwarcu została prawdopodobnie zużyta w reakcjach tworzenia faz wapniowo-glinowo-krzemianowych, co tłumaczy spadek kwarcu w obu tych popiołach. Typowa reakcja prowadząca do powstania anortytu to schematycznie:



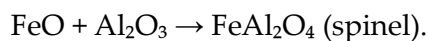
Zużywa ona CaO i SiO_2 obecne w szkliwie amorficznym lub też kwarc. W wyniku aktywności wapnia i glinu w szkliwie w obu tych popiołach powstał anortyt ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), na poziomie odpowiednio 4,16 oraz 13,51%, co odpowiada częściowej krystalizacji amorficznych składników.

Dodatkowo pozostałe skalenie powstały przez wykryształizowanie z mieszaniny glinokrzemianowego szkliwa, zawierającego zwykle K, Na i Ca, według schematu:

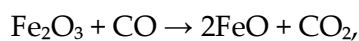


Obecność K, Na w szkliwie obniża temperaturę topnienia i sprzyja tworzeniu ciekłej fazy układu, co ułatwia dyfuzję jonów i krystalizację nowych faz.

Hercynit (FeAl_2O_4) powstał w niewielkiej ilości w spieku, najpewniej poprzez związanie żelaza z glinem, schematycznie:



W popiołach PE1 oraz PE2 pochodzących z bieżącej produkcji, w nieznaczej ilości występował hematyt (Fe_2O_3), który mógł ulec redukcji do FeO lokalnie w obecności nieprzeżalonego węgla, zwykle obecnego w popiołach lotnych, lub CO według reakcji:



po czym FeO reaguje z Al_2O_3 do hercynitu. Zapis reakcji prowadzącej do hercynitu można przedstawić łącząc dwa etapy:

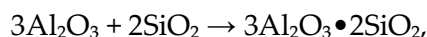


oraz



Utrzymanie wysokiej ilości substancji amorficznej po spiekaniu w obydwu popiołach wskazuje, że 1100°C i czas spiekania nie były wystarczające do całkowitej krystalizacji faz ze szkliwa. Ciekła faza występowała prawdopodobnie krótko i powstała dzięki obecności Ca, K i Fe w szkliwie, i mogła spełniać rolę medium do transportu jonów i sprzyjała wzrostowi ziaren anortytu i innych skaleni z amorficznego szkliwa.

Mullit mógł też tworzyć się częściowo z dewitryfikacji bogatego w Al szkliwa zgodnie ze schematem:



ale skoro jego udział pozostał stały, większość tej fazy była już obecna przed spiekaniem. Spadek ilości kwarcu oraz jednoczesny wzrost zawartości skaleni (w tym anortytu) świadczą o przepływie krzemionki z amorficznej fazy do nowych produktów krystalicznych.

Powstawanie anortytu i innych skaleni eliminuje część alkaliów z fazy szklistej, stabilizując nowe sieci krystaliczne i redukując zdolność szkliwa do tworzenia dalszych faz.

Niewielka ilość hercynitu zamiast hematytu świadczy o lokalnych warunkach redukcyjnych w spieku (mikroredukcja przy węglu) oraz o dostępności Al_2O_3 z amorficznej matrycy.

Proces zagęszczania i wzrost kontaktu między ziarnami podczas spiekania sprzyjają kinetyce reakcji fazowych i umożliwiają powstawanie większych kryształów anortytu i skaleni kosztem szkliwa.

Niższa od materiału wyjściowego zawartość fazy amorficznej, ale nadal wysoka w spieku tłumaczona może być szybkim stygnięciem lokalnych obszarów oraz ograniczoną liczbą jąder krystalizacji przy 1100°C.

Podsumowując, spiek w 1100°C wywołał częściową dewitryfikację szkliwa prowadzącą do anortytu i skaleni, zachował mullit, przekształcił śladowy hematyt do hercynitu w warunkach lokalnej redukcji i pozostawił nadal dominującą substancję amorficzną ze względu na ograniczoną kinetykę krystalizacji [215-217].

Po ogrzaniu popiołu PE3 do temperatury 1100°C zaszły istotne przeobrażenia fazowe, prowadzące do powstania nowej struktury spieku.

Początkowo wysoka zawartość kwarcu (22%) uległa silnemu obniżeniu do 1,6%, co wskazuje na jego rozpuszczanie w stopie krzemianowym i udział w syntezie nowych faz skaleniowych, głównie bytownitu i anortytu.

Zawartość mullitu wzrosła z 4% do 6,99%, co może być wynikiem częściowej rekrytalizacji z glinokrzemianowego szkliwa oraz przemian kwarcu w środowisku bogatym w Al_2O_3 .

Hematyt (6,49%) zanikł, a zawarty w nim Fe^{3+} mógł zostać zredukowany w warunkach lokalnie redukujących do Fe^{2+} , czemu sprzyjała obecność nieprzepalonego węgla w popiele wyjściowym, co mogło powodować tworzenie pirotynu (Fe_{1-x}S) w obecności siarki uwalnianej z rozkładu anhydrytu.

Anhydryt (15,76%) uległ rozkładowi do CaO i SO_2/SO_3 zgodnie z reakcją:



Powstałe CaO wchodziło w reakcję z Al_2O_3 i SiO_2 , prowadząc do krystalizacji anortytu ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) i bytownitu ($\text{Ca}_{0.70}\text{Na}_{0.30}\text{Al}_{1.70}\text{Si}_{2.30}\text{O}_8$).

Kalcyt (3,19%) rozłożył się do CaO i CO_2 zgodnie z reakcją:



zasilając ilość wapnia potrzebną do tworzenia plagioklazów wapniowych. I tak labrador (2,71%) przekształcił się w bogatsze w Ca odmiany plagioklazów w wyniku wymiany jonowej $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ i reakcji z CaO z rozkładu kalcytu i anhydrytu.

Obecność diopsydu ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) wskazuje, że część CaO reagowała z MgO i SiO_2 zgodnie z reakcją:



Obecność w znacznych ilościach bytownitu (32,5%) i anortytu (17,58%) w spieku świadczy o dominującej roli reakcji międzywapniowo-krzemianowych w przebudowie faz, na co wskazuje również spadek ilości substancji amorficznej z 45,8% do 38,1%.

Ten spadek wynika prawdopodobnie z krystalizacji plagioklazów i piroksenu z fazy szklistej. Procesy te były wspomagane obecnością topników (K_2O , FeO), które obniżały temperatury reakcji i sprzyjały powstawaniu nowych faz. W efekcie struktura spieku jest zdominowana przez stabilne w wysokiej temperaturze plagioklasy wapniowe oraz produkty reakcji z udziałem Mg i Fe , co nadaje materiałowi wyższą gęstość i odporność termiczną [215-217].

Podgrzewanie popiołu PE4 do temperatury $1100^{\circ}C$ spowodowało intensywną dewitryfikację bogatej w szkliwo substancji amorficznej ($69,5\% \rightarrow 37,3\%$), czyli częściową krystalizację i przekształcenie składników szkliwa w nowe fazy.

Część pierwotnego kwarcu ($14,82\%$) uległa częściowemu rozpuszczeniu w stopie i została wykorzystana do tworzenia faz plagioklazowych i krzemianów wapniowo-magnezowych, stąd spadek kwarcu do $5,39\%$.

Anhydryt ($CaSO_4$, $10,22\%$) uległ dekompozycji i uwolnił tlenki wapnia oraz związki siarki:



co spowodowało wzrost ilości CaO , sprzyjającą syntezie plagioklazów.

Kalcyt ($CaCO_3$, $0,92\%$) również uległ rozkładowi zgodnie z reakcją:



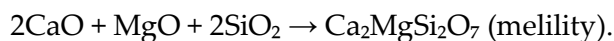
zwiększając dostępność CaO do reakcji z SiO_2 i Al_2O_3 .

Powstały aktywny CaO w reakcji z Al_2O_3 z amorficznego szkliwa doprowadził do krystalizacji anortytu według schematu:

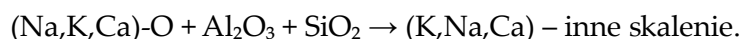


co tłumaczy wzrost anortytu do $19,12\%$.

Istotny wzrost melilitów (z $1,34\%$ do $6,33\%$) wynika z reakcji zasobów Ca , Mg i Si w szkliwie:



Jednocześnie z melilitami powstały inne skalenie (26,21%) w wyniku asymetrycznych wymian jonowych i utwardzania szkliwa:

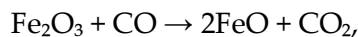


Diopsyd ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, 2,19%) formował się z reakcji:

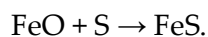


gdy stosunek Ca:Mg sprzyjał fazom piroksenowym.

Obecność pirotynu (3,45%) wskazuje na lokalne warunki redukcyjne (obecność nieprzepalonego węgla) oraz źródło siarki (z anhydrytu); schematycznie:



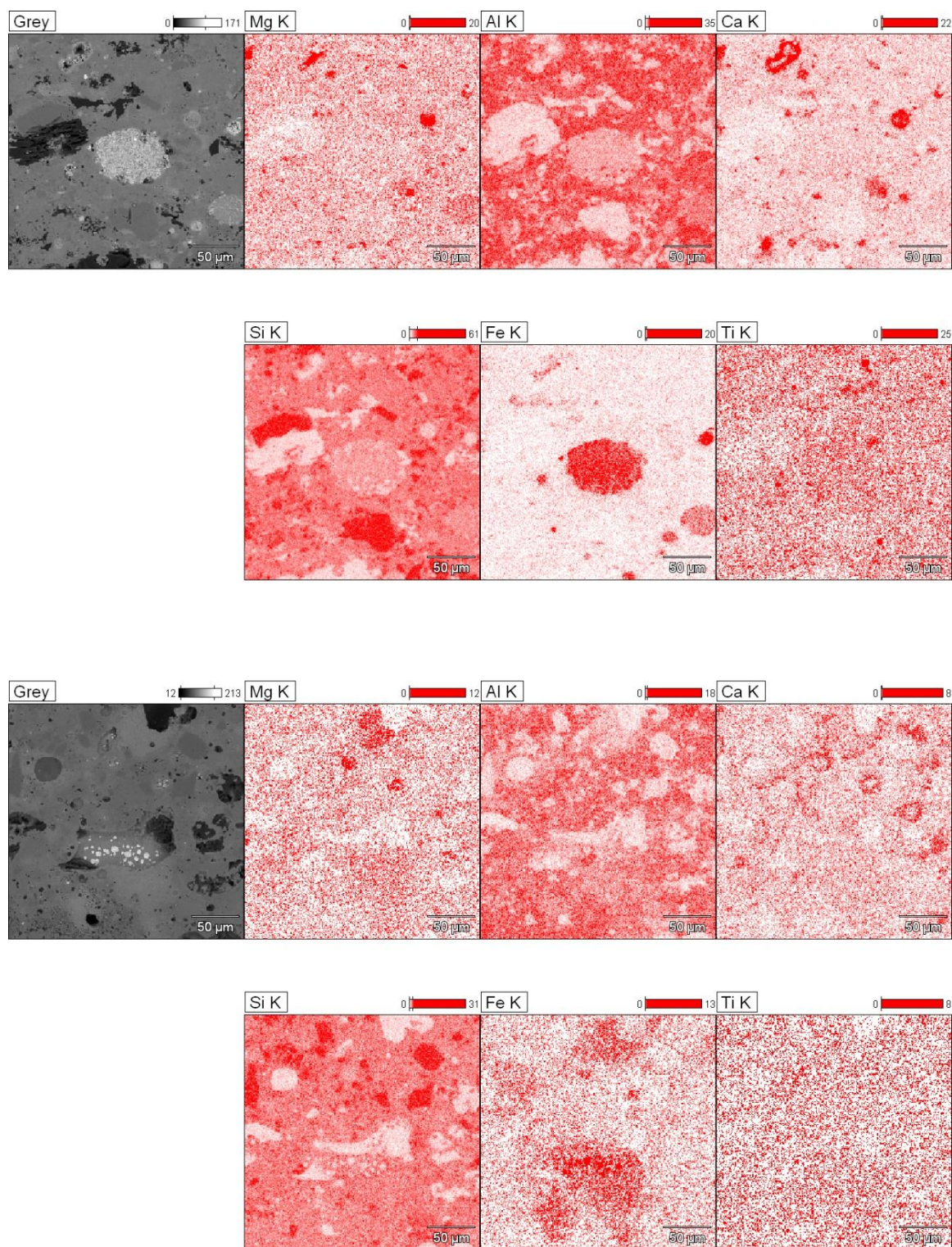
następnie:



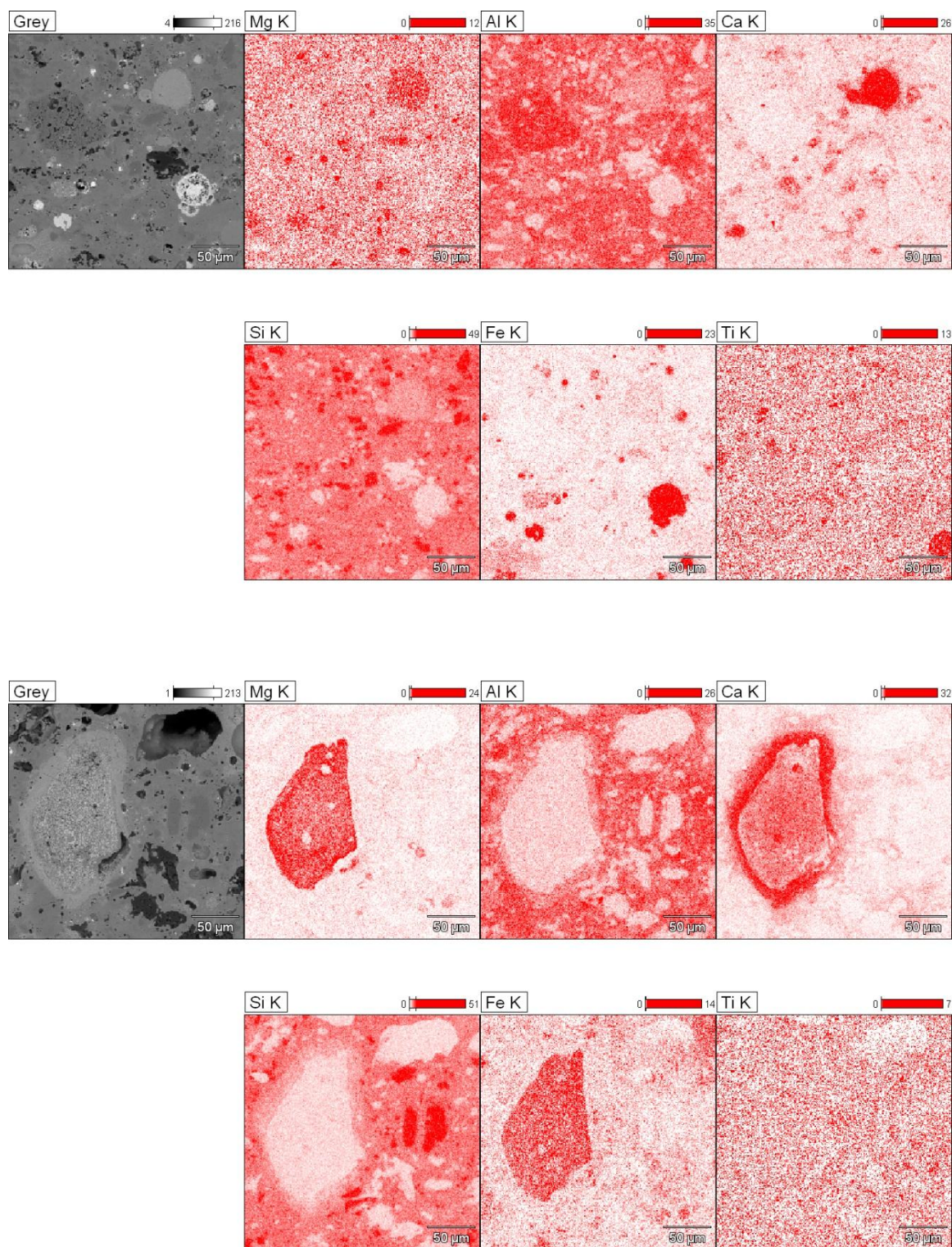
Redukcja hematytu (Fe_2O_3 , 2,53%) do FeO pod wpływem resztek węgla lub CO ułatwiła późniejsze tworzenie siarczków żelaza i inkorporację żelaza w nowych fazach.

Procesy topnienia lokalnego szkliwa, obniżone przez obecność alkaliów (K_2O , Na_2O), stworzyły krótkotrwałą fazę płynną, która zwiększyła dyfuzję jonów i przyspieszyła krystalizację plagioklazów i melilitów [215-217].

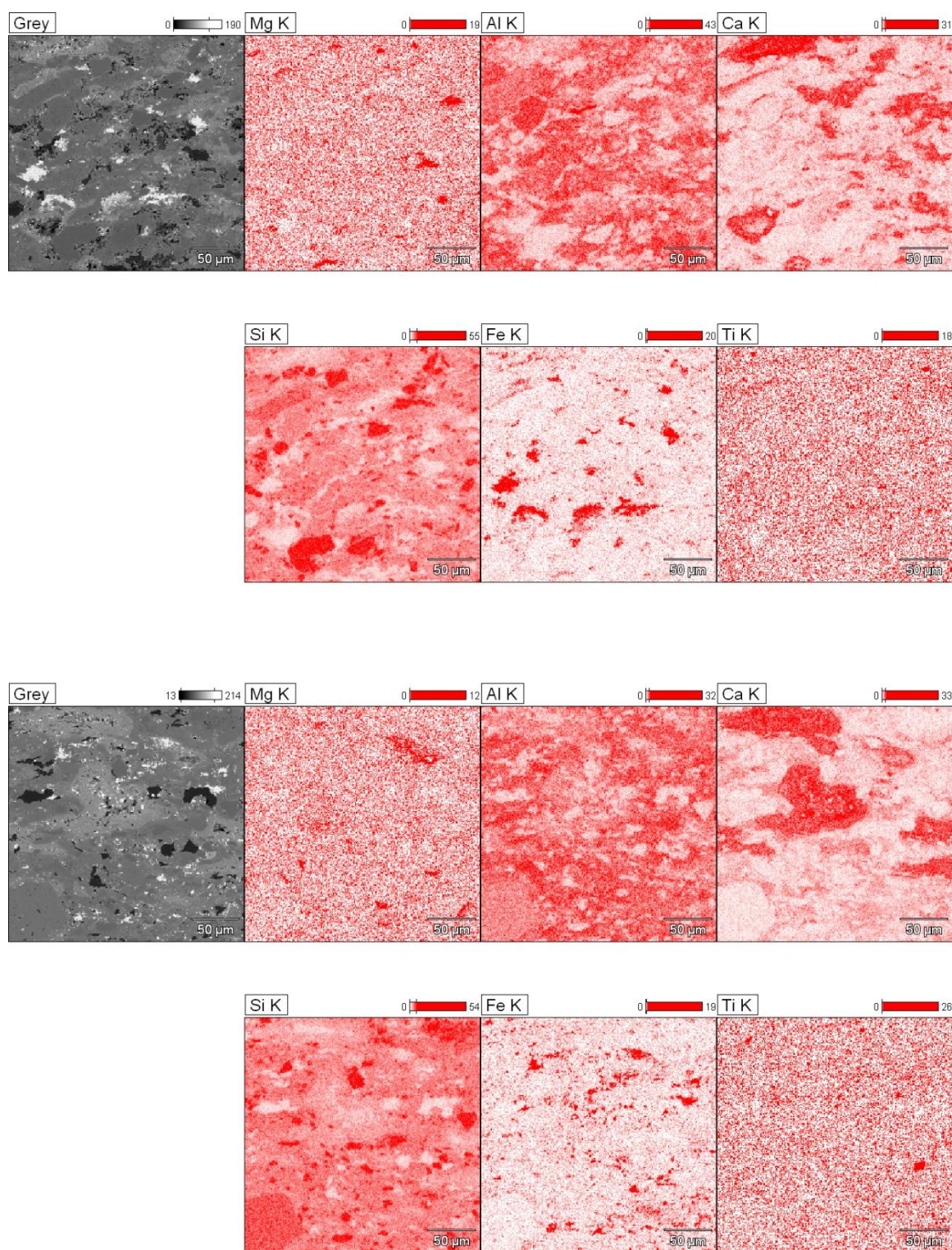
Na rys. 19÷22 przedstawiono mapy EDS rozkładu pierwiastków w próbkach popiołów spiekanych w temperaturach 900°C (u góry) oraz 1100°C (u dołu).



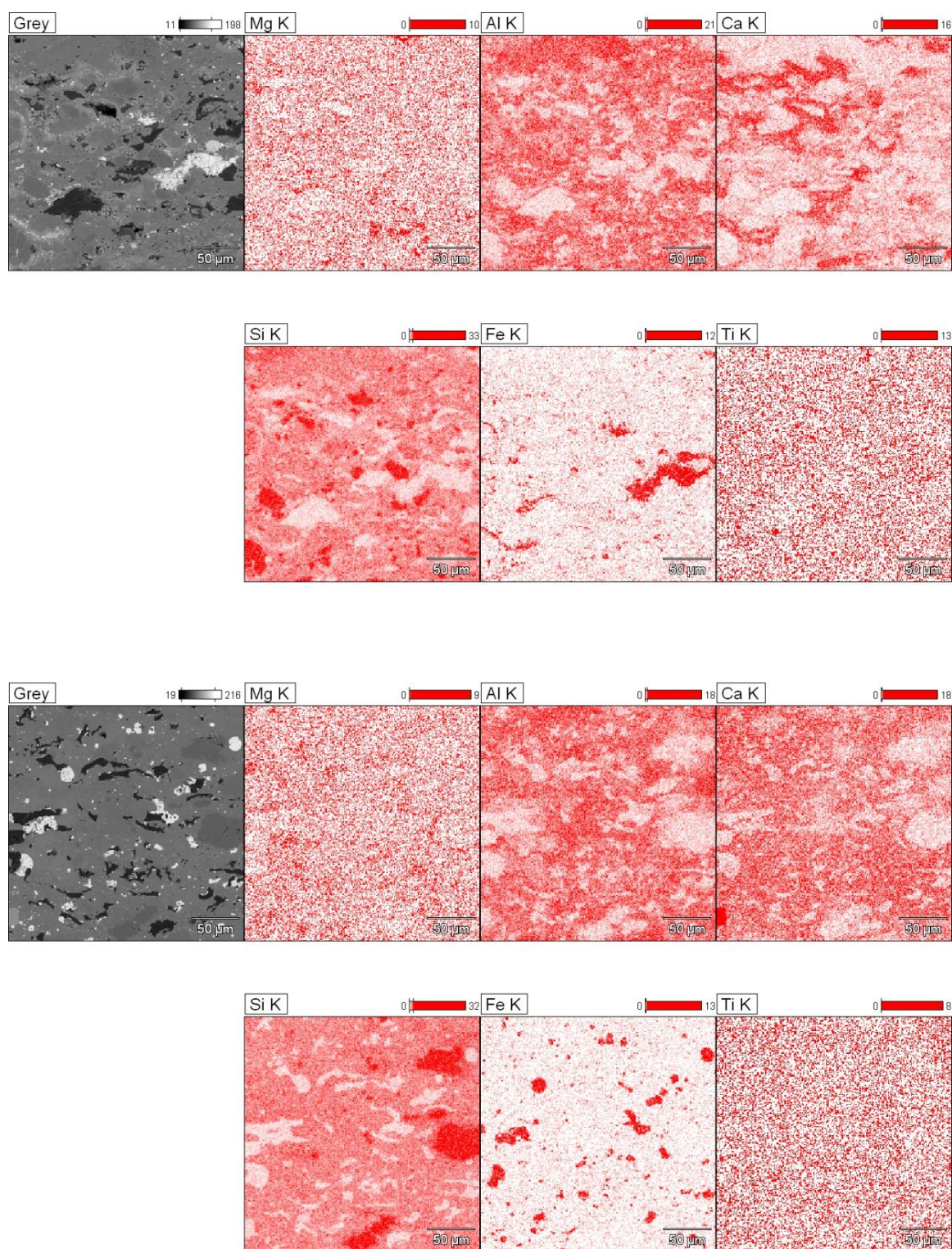
Rysunek 19. Mapy EDS rozkładu pierwiastków w popiele PE1 spiekany w temperaturach 900°C (u góry) oraz 1100°C (u dołu)



Rysunek 20. Mapy EDS rozkładu pierwiastków w popiele PE2 spiekany w temperaturach 900°C (u góry) oraz 1100°C (u dołu)



Rysunek 21. Mapy EDS rozkładu pierwiastków w popiele PE3 spiekany w temperaturach 900°C (u góry) oraz 1100°C (u dołu)



Rysunek 22. Mapy EDS rozkładu pierwiastków w popiele PE4 spiekany w temperaturach 900°C (u góry) oraz 1100°C (u dołu)

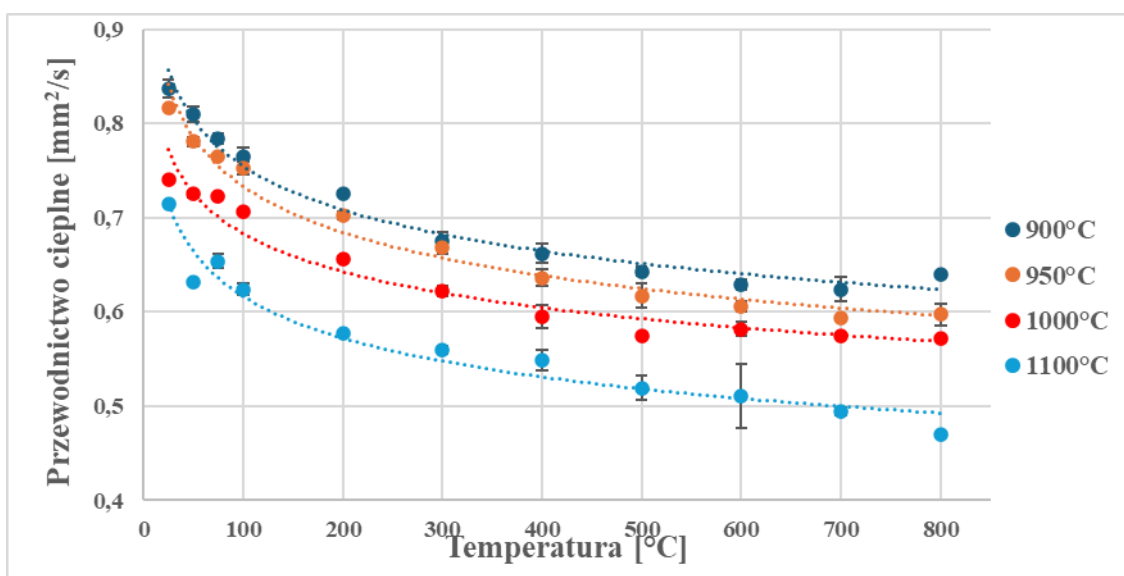
Cechą charakterystyczną zaobserwowaną na prezentowanych mapach jest fakt, że we wszystkich spieczonych popiołach, zarówno w temperaturze 900°C, jak i 1100°C,

zanotowano obecność wszystkich analizowanych pierwiastków chemicznych: magnezu, glinu, wapnia, krzemu, żelaza oraz tytanu. Analiza składu fazowego potwierdziła obecność magnezu w popiołach PE3 (gdzie wchodził w skład diopsydu) oraz PE4 (gdzie podobnie jak w przypadku PE3 wchodził w skład diopsydu i niezależnie melilitów). W pozostałych popiołach (PE1) oraz (PE2) nie stwierdzono obecności faz zawierających magnez, jednak jego obecność została potwierdzona w analizie EDS popiołów pochodzących z bieżącej produkcji. Jego niewielki udział masowy (od 1% do 3%) zmierzono dla wszystkich badanych popiołów. Obecny w spiekanych próbkach glin jest dużo bardziej powszechny w spiekonym popiele. Obecność glinu stwierdzono w mullicie, obecnym w popiele PE1, PE2 oraz PE3, w popiele PE4 można z kolei znaleźć go w fazie melilitowej. W popiele PE3 obecny jest w bytownicie, a we wszystkich badanych popiołach można znaleźć go również w anortycie. Glin możemy też znaleźć w skaleniach obecnych w spieczonych popiołach pochodzących z elektrowni nr 1, nr 2 oraz nr 4. Wapń w próbkach spieczonych popiołów również może mieć źródło. We wszystkich badanych próbkach, analiza składu fazowego potwierdziła obecność anortytu, w skład którego wchodzi właśnie wapń. Dodatkowo wapń jest składnikiem skaleni wchodzących w skład popiołów PE1, PE2 oraz PE4. Dodatkowo popiół PE4 zawiera w swoim składzie bogate w wapń melillity. Wapń w popiołach PE3 i PE4 może pochodzić też z diopsydu. Warto nadmienić, że popioły PE3 oraz PE4 przed procesem spiekania zawierały w swoim składzie anhydryt oraz kalcyt, które uległy rozkładowi termicznemu lub chemicznemu w trakcie procesu spiekania. Należy jednak domniemywać, że obecny w próbkach wapń dalej jest obecny w spieku czego dowodem mogą być skumulowane ziarna wapnia obecne na mapkach w przypadku popiołów PE3 oraz PE4. Obecność krzemu w badanych popiołach wynika z jego obecności w obecnej we wszystkich spieczonych popiołach fazie kwarcu oraz anortytu. Dodatkowo w przypadku popiołów PE1, PE2 oraz PE3 krzem obecny jest w mullicie, a w przypadku PE3 dodatkowo w bytownicie. Popioły PE1, PE2 oraz PE4 zawierają w sobie skalenie zawierające w swojej strukturze krzem, który dodatkowo obecny jest w diopsydzie, który z kolei stwierdzono w popiołach PE3 oraz PE4. Żelazo obecne w popiołach PE1 oraz PE2 pochodzi od hercynitu, a w popiele PE2 dodatkowo od spineli Fe. W popiołach PE3 oraz PE4 żelazo pochodzi pirotynu. Analiza składu fazowego nie potwierdziła

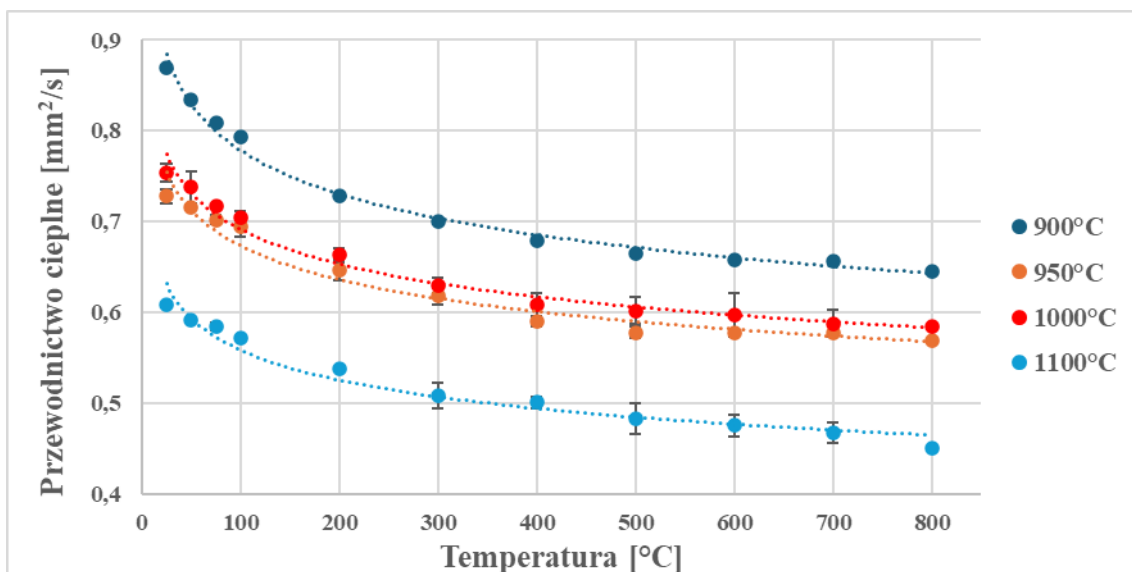
obecności w popiołach żadnego minerału, w którego skład wchodziłby tytan. Jego obecność w niespiekanym popiele potwierdza natomiast analiza EDS, która w popiele PE1 stwierdza masową zawartość pierwiastka tytanu na poziomie 2,29%. Niezależnie od tego obecność ziaren tytanu stwierdzono we wszystkich spiekanych popiołach zarówno w temperaturze 900°C, jak i 1100°C.

4.6. Przewodnictwo cieplne spieczonych popiołów

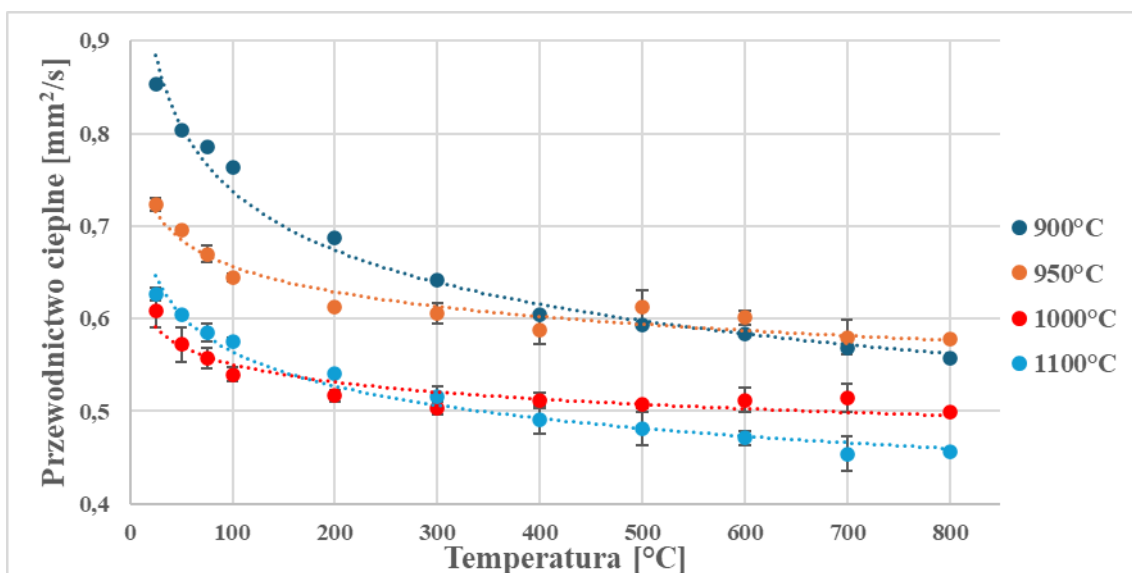
Przewodnictwo cieplne popiołów spiekanych w temperaturach 900, 950, 1000 oraz 1100°C przedstawiono na rys. 23 ÷ 26.



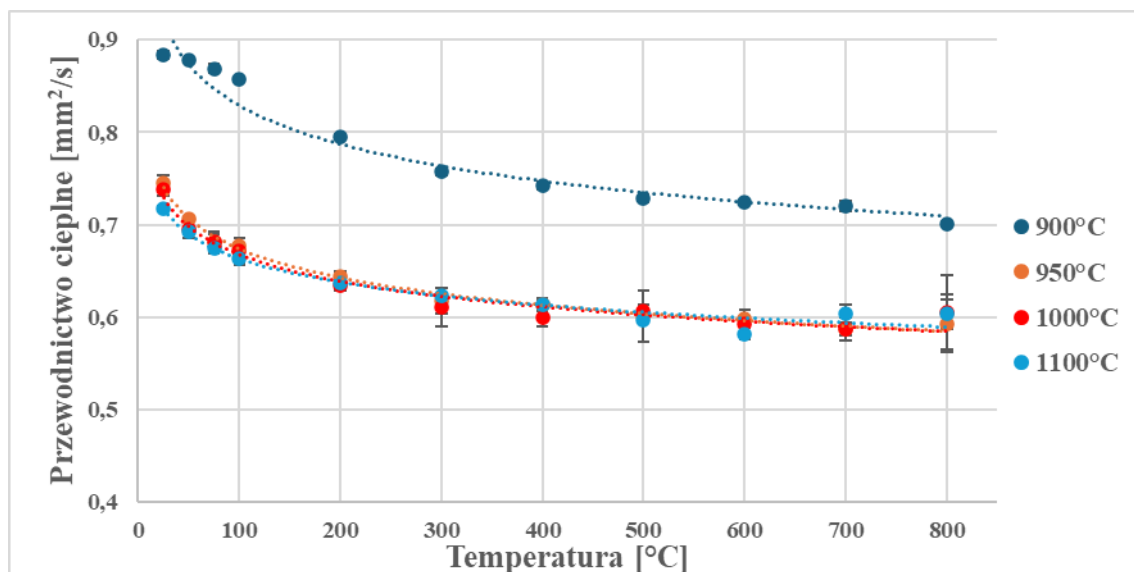
Rysunek 23. Przewodnictwo cieplne spieczonego popiołu pochodzącego z elektrowni nr 1 w zależności od temperatury procesu spiekania



Rysunek 24. Przewodnictwo cieplne spieczonego popiołu pochodzącego z elektrowni nr 2 w zależności od temperatury procesu spiekania



Rysunek 25. Przewodnictwo cieplne spieczonego popiołu pochodzącego z elektrowni nr 3 w zależności od temperatury procesu spiekania



Rysunek 26. Przewodnictwo cieplne spieczonego popiołu pochodzącego z elektrowni nr 4 w zależności od temperatury procesu spiekania

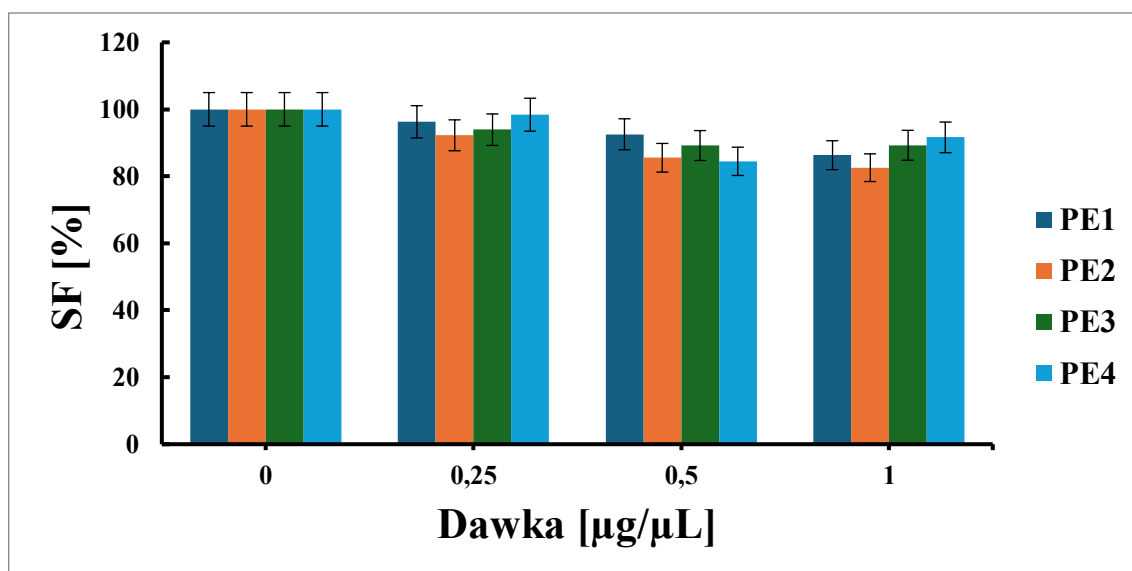
Badania dyfuzyjności cieplnej spieków wykonanych z popiołów elektrownianych wykazały, że przebieg dyfuzyjności w funkcji temperatury jest typowy dla materiałów ceramicznych. Maksymalne wartości dyfuzyjności uzyskano w temperaturze otoczenia. Wzrost temperatury testu powodował obniżenie wartości dyfuzyjności do około 500°C, gdzie widoczna jest stabilizacja tego parametru. Powyżej tej temperatury obserwowano niewielki spadek dyfuzyjności, co wynika z procesów radiacyjnych, które zaczynają odgrywać istotną rolę jako mechanizm transportu ciepła w zakresie wysokich temperatur.

Przebieg krzywych dyfuzyjności dla materiałów uzyskanych ze spiekania popiołu z elektrowni nr 1 charakteryzuje się tym, że wraz ze wzrostem temperatury, w której spiekano popioły jego dyfuzyjność cieplna maleje w całym badanym zakresie temperatur. Podobną tendencję możemy zauważyć dla materiałów wykonanych z popiołu pochodzącego z elektrowni nr 2. Niewielką różnicą jest tu fakt, że krzywe dyfuzyjności cieplnej dla materiałów wykonanych w temperaturze 950°C oraz 1000 °C mają zbliżony przebieg. W przypadku materiałów wykonanych z popiołu pochodzącego z elektrowni nr 3 można dojrzeć zbliżony przebieg krzywych materiałów spieczonych w temperaturach 900°C oraz 950°C oraz krzywych materiałów spieczonych

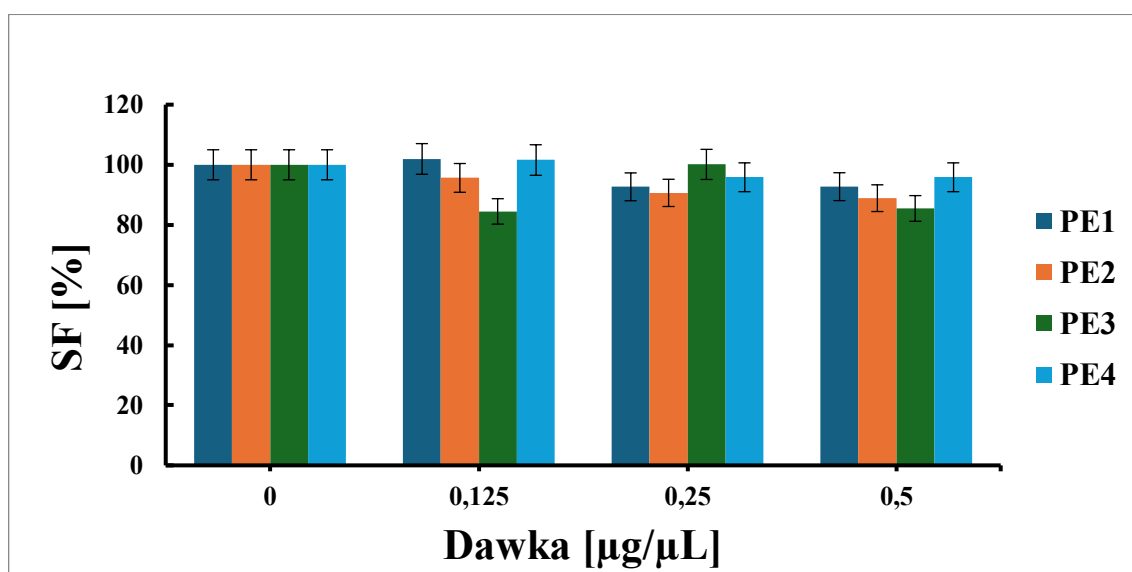
w temperaturach 1000°C oraz 1100°C. W przypadku materiałów przygotowanych z popiołu uzyskanego w elektrowni nr 4 można zaobserwować, że przebieg krzywych dla próbek przygotowanych w temperaturach 950°C, 1000°C oraz 1100°C pokrywa się ze sobą i jest niższy niż przebieg krzywej dla materiału przygotowanego w temperaturze 900°C. Wy tłumaczenie tego zjawiska może wynikać z kształtu i orientacji pustek tj. porów pęknięć wewnątrz spiekanych popiołów. Wraz ze wzrostem temperatury, w której prowadzone było spiekanie, zmienia się morfologia pustek, oraz prawdopodobnie tworzą się mikropęknięcia zorientowane prostopadle do kierunku transportu ciepła. W znaczący sposób wpływa to na przewodnictwo cieplne badanego materiału, które zauważalnie obniża się w wyniku intensyfikacji procesów rozpraszania fononowego. Tego rodzaju zmiany w strukturze badanych materiałów wynikać mogą z reakcji chemicznych zachodzących podczas procesu spiekania popiołów. W przypadku popiołów pochodzących z elektrowni nr 1 oraz nr 2 za powstawanie porów i pęknięć może odpowiadać woda, która w procesie spiekania paruje i wydostaje się z popiołu. Dla popiołów pochodzących z elektrowni nr 3 i nr 4 oprócz parującej wody za powstawanie porów i pęknięć mogą też być odpowiedzialne gazy powstające w wyniku rozpadu kalcytu oraz anhydrytu, takie jak CO₂ czy SO₂. Gazy te wydzielające się w procesie spiekania materiałów mogą pozostawiać po sobie szczeliny (pęknięcia) lub pory, które odpowiedzialne są za zmiany mechanizmów rozpraszania fononów. Zauważyć należy jednak, że charakter krzywej obrazującej zmiany dyfuzyjności cieplnej w funkcji temperatury ma charakter typowy dla materiałów ceramicznych i jest proporcjonalny do odwrotności temperatury ($\alpha = 1/T$).

4.7. Badania biologiczne

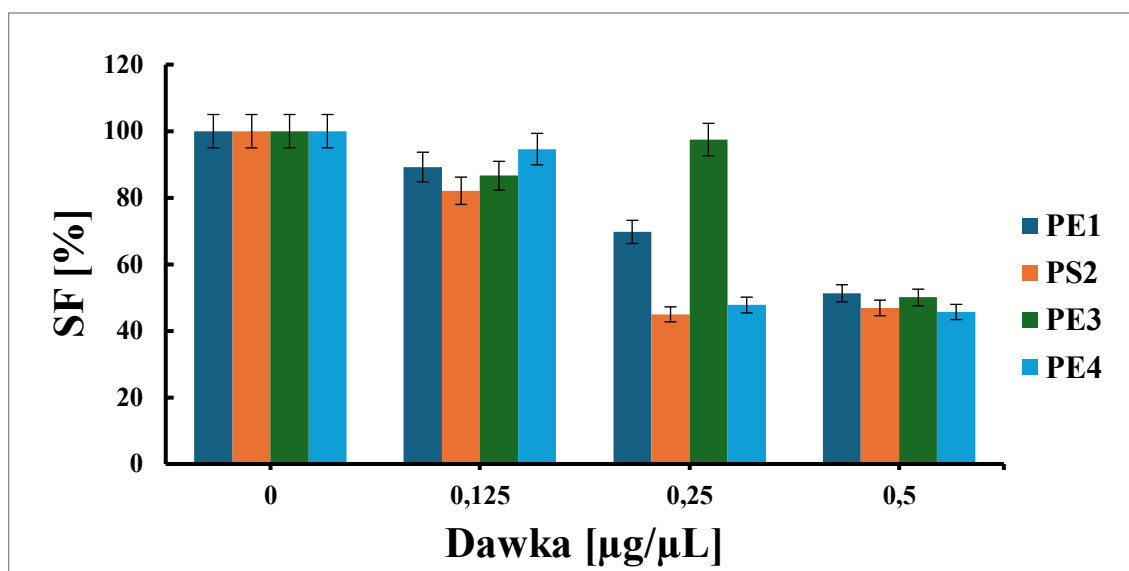
Na rys. 27A÷C przedstawiono wyniki inkubacji popiołów dostarczonych z elektrowni nr 1, 2, 3 i 4 w środowisku komórek ludzkiego organizmu w czasie 72 godzin.



Rysunek 27A. Żywotność komórek HCT116 wobec zmiennych dawek badanych popiołów podczas 72 godzinnej inkubacji



Rysunek 27B. Żywotność komórek NHDF wobec zmiennych dawek badanych popiołów podczas 72 godzinnej inkubacji



Rysunek 27C. Żywotność komórek BEAS-2B wobec zmiennych dawek badanych popiołów podczas 72 godzinnej inkubacji

Popioły inkubowane w środowisku ludzkich komórek nowotworowych, HCT116 w dawce 0,25 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ nie wykazały działania toksycznego na komórki. W odniesieniu do próby kontrolnej (100%) zanotowano niewielkie spadki żywotności komórek. W przypadku popiołu PE1 zanotowano spadek żywotności o 4%, w przypadku popiołu PE2 spadek o 8%, popiołu PE3 o 6%, a popiołu PE4 o 2%. Wzrost dawki popiołu wprowadzonego do zawiesiny komórkowej (0,5 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) spowodował nieznaczny spadek żywotności komórek w stosunku do wcześniejszej dawki. Dla komórek ludzkiego nowotworu okrężnicy, HCT116 domieszkowanych popiołami w badanej dawce zanotowano następujące spadki żywotności komórek: PE1 – 7%, PE2 – 14%, PE3 – 11% oraz PE4 – 15%. Największe stężenie dawki popiołów (1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) również spowodowało nieznaczny spadek żywotności linii nowotworowej, HCT116 w odniesieniu do dawki 0,5 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ z wyjątkiem popiołu otrzymanego z elektrowni nr 4, gdzie zanotowano wzrost. Dla dawki 1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ zanotowano następujące wyniki żywotności w odniesieniu do próby kontrolnej: dla PE1 spadek o 14%, dla PE2 spadek o 18%, dla PE3 spadek o 11%, natomiast dla PE4 spadek wyniósł 9%.

W ramach kolejnego testu popioły o różnych dawkach umieszczono w środowisku prawidłowych fibroblastów ludzkich, NHDF. Dla dawki 0,125 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ po 72 godzinach

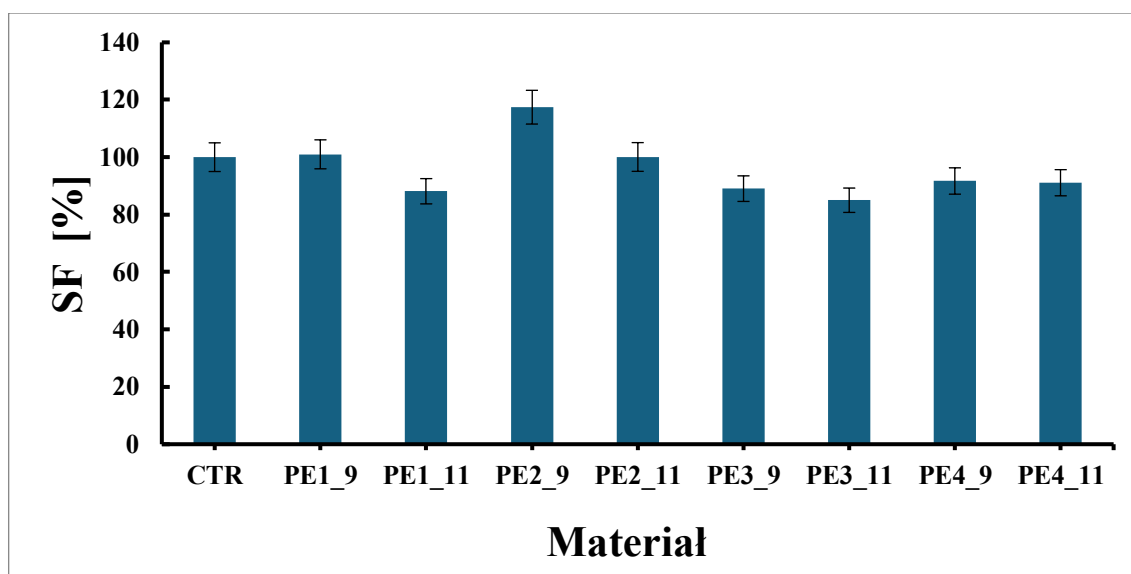
inkubacji dla popiołu PE1 zanotowano niewielki wzrost proliferacji komórkowej w stosunku do próby kontrolnej, który wyniósł 2%. Dla tej samej dawki, popioły PE2 i PE3 zanotowały spadek żywotności komórek w odniesieniu do próby kontrolnej, odpowiednio o 6% oraz o 16%. Dla popiołu PE4 dla badanej dawki, podobnie jak w przypadku popiołu PE1 zanotowano niewielki wzrost proliferacji (2% w odniesieniu do próby kontrolnej). W przypadku zwiększonej dawki popiołów wprowadzonych do środowiska fibroblastów (0,25 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) dla popiołów PE1, PE2 oraz PE4 zanotowano spadki żywotności komórek w odniesieniu do próby kontrolnej. Wyniosły one odpowiednio: PE1 – spadek o 8%, PE2 – spadek o 9% oraz PE4 – spadek o 4%. W przypadku popiołu otrzymanego z elektrowni nr 3 ilość komórek w środowisku hodowli nie uległa zmianie w stosunku do próby kontrolnej. Najwyższa dawka popiołów (0,5 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$), którą dodano do środowiska fibroblastów przyniosła również spadki podczas 72 godzinnej inkubacji. Dla popiołu PE1 spadek wyniósł 7%, dla PE2 – 11%, dla PE3 – 14%, natomiast dla PE4 – 4%, w odniesieniu do próby kontrolnej.

W przypadku prawidłowych ludzkich komórek nabłonka oskrzeli, BEAS-2B wyniki kształtują się nieco inaczej. Dla najniższej dawki popiołów (0,125 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) zaobserwowano spadek żywotności komórek w przypadku każdego z badanych popiołów. W odniesieniu do próby kontrolnej zanotowano następujące spadki: PE1 – spadek o 11%, PE2 – spadek o 18%, PE3 spadek o 13% i PE4 – spadek o 6%. Wzrost dawki popiołu, który dodano do środowiska komórek BEAS-2B do 0,25 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ spowodował jeszcze większe spadki żywotności komórek niż dawka 0,125 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$, z wyjątkiem popiołu PE3, gdzie spadek wyniósł 2% w odniesieniu do próbki kontrolnej. W przypadku dawki 0,25 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ spadek zanotowany dla popiołu PE1 wyniósł 30%, dla PE2 – 55%, natomiast dla PE4 – 52%. Największe spadki żywotności komórek zmierzono jednak dla próby, w której stężenie popiołów wprowadzone do środowiska komórek było najwyższe – 0,5 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$. Dla popiołu PE1 spadek wyniósł tu 49%, PE2 – 53%, PE3 – 50% oraz PE4 – 54% w odniesieniu do próby przyjętej jako kontrolna.

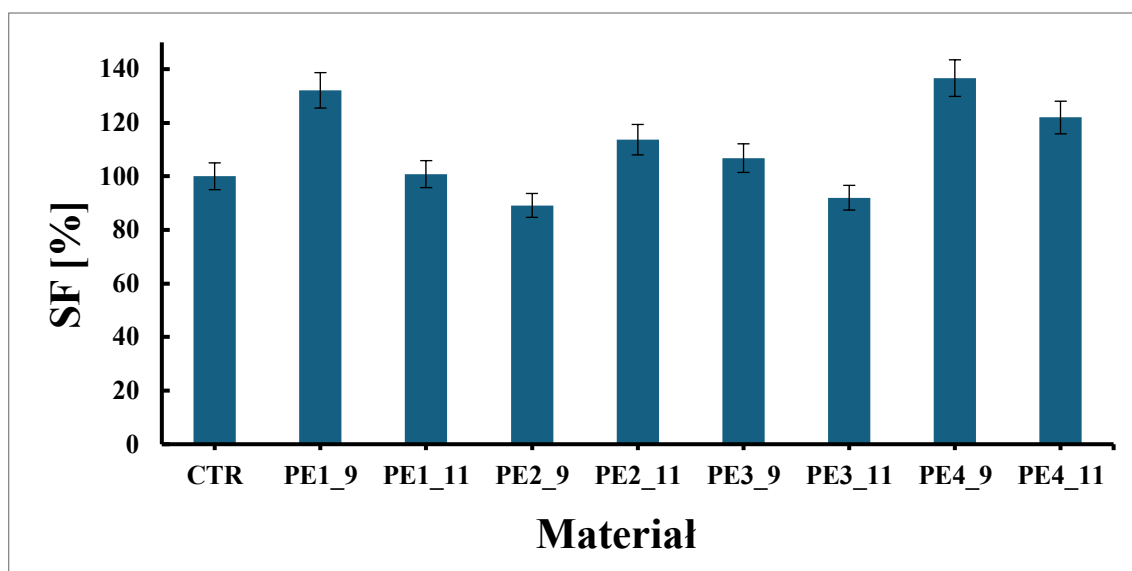
W związku z pochodzeniem tkankowym wybranych do testów linii komórkowych, nie zauważono rozbieżności w typowych fizjologicznych reakcjach komórek na podane związki *in vitro*. Linia nowotworowa HCT116, pochodząca z nabłonka okrężnicy

wykazała się najmniejszą wrażliwością na badane związki. W długoterminowej inkubacji nie zaobserwowano dla niej spadków żywotności (SF) wobec nietraktowanych kontroli. Tkanka nowotworowa wykazuje się z reguły wyższą opornością na czynniki zaburzające homeostazę środowiska zewnątrzkomórkowego; charakteryzuje się też wyższym potencjałem proliferacyjnym, antyoksydacyjnym i detoksyfikacyjnym – świadczące o lepszej adaptacji do zmian środowiskowych [218]. Dlatego, linie te są szeroko stosowane jako modele eksperymentalne do testowania nowych substancji czy materiałów bioaktywnych [219].

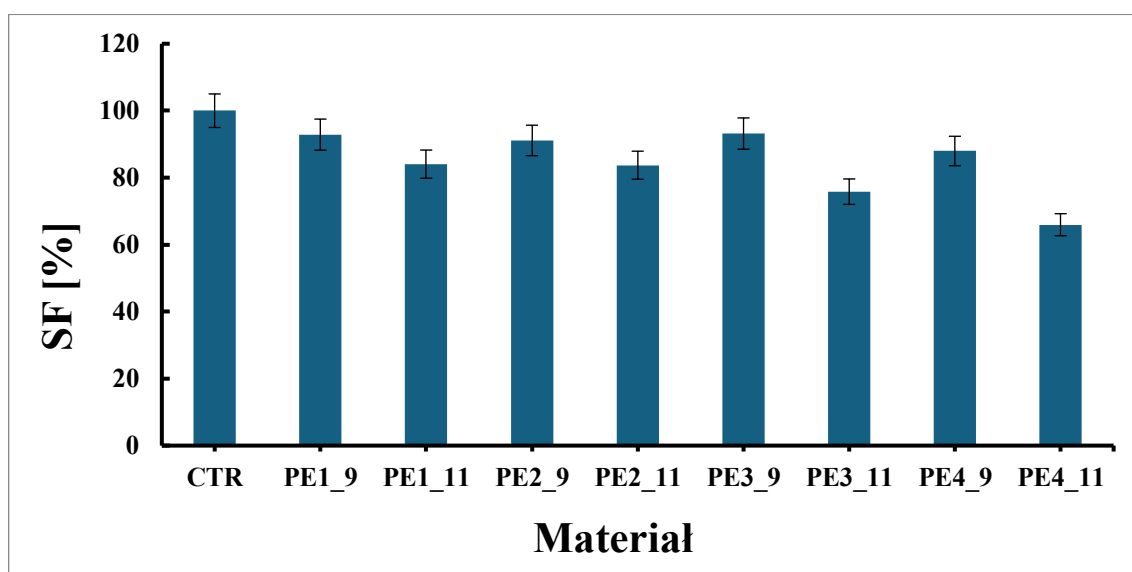
Na rys. 28A-C przedstawiono wyniki testu cytotoksyczności komórek ludzkich, do środowiska których wprowadzono spieczone próbki wykonane z badanych uprzednio popiołów. Z każdego z popiołów zbadano próbki spiekane odpowiednio w 900°C oraz w 1100°C.



Rysunek 28A. Żywotność komórek HCT116 wobec spieczonych popiołów podczas 72 godzinnej inkubacji



Rysunek 28B. Żywotność komórek NHDF wobec spieczonych popiołów podczas 72 godzinnej inkubacji



Rysunek 28C. Żywotność komórek BEAS-2B wobec spieczonych popiołów podczas 72 godzinnej inkubacji

Pierwszy test wykonano wprowadzając próbki spieczonych popiołów do środowiska komórkowego nowotworowej linii HCT116. Po 72 godzinach inkubacji wzrost proliferacji komórek zaobserwowano dla popiołu PE2_9 – 17% w odniesieniu do próby kontrolnej. Spadek żywotności komórek zarejestrowano dla popiołów PE1_11 (o 12%),

PE3_9 (o 11%), PE4_9 (o 8%) oraz PE4_11 (o 8%). Dla materiałów PE1_9 oraz PE2_11 nie zaobserwowano zmian w proliferacji komórkowej w odniesieniu do próby kontrolnej.

W kolejnym teście spieczono w 900 oraz 1100°C próbki popiołów wprowadzono do środowiska ludzkich fibroblastów prawidłowych, NHDF. W odniesieniu do próby kontrolnej nie zaobserwowano tu zmian w żywotności komórek, do których wprowadzono próbkę PE1_11. Wzrost proliferacji komórkowej zauważono natomiast w przypadku materiałów PE1_9 (wzrost o 32%), PE2_11 (wzrost o 14%), PE3_9 (7%), PE4_9 (37%) oraz PE4_11 (22%). Spadek żywotności komórek zaobserwowano tylko dla próbki PE2_9 i wyniósł on 11% w stosunku do kontroli. Fibroblasty NHDF, nie wykazały znaczących różnic w żywotności komórkowej, są one standardem w ocenie cytotoksyczności badanych związków/materiałów – brak obniżenia żywotności wobec nietraktowanej kontroli potwierdza neutralność i brak szkodliwego wpływu testowanych związków.

Największe spadki proliferacji komórkowej spowodowanej wprowadzeniem do środowiska komórkowego próbek wykonanych ze spieczonych popiołów zanotowano dla komórek ludzkiego nabłonka oskrzeli, BEAS-2B. Wszystkie próbki indukowały tu spadek żywotności komórek w odniesieniu do próby kontrolnej. Dla materiału PE1_9 spadek wyniósł 7%, PE1_11 – 16%, PE2_9 – 9%, PE2_11 – 16%, PE3_9 – 7%, PE3_11 – 24%, PE4_9 – 12%, a dla PE4_11 – 34%.

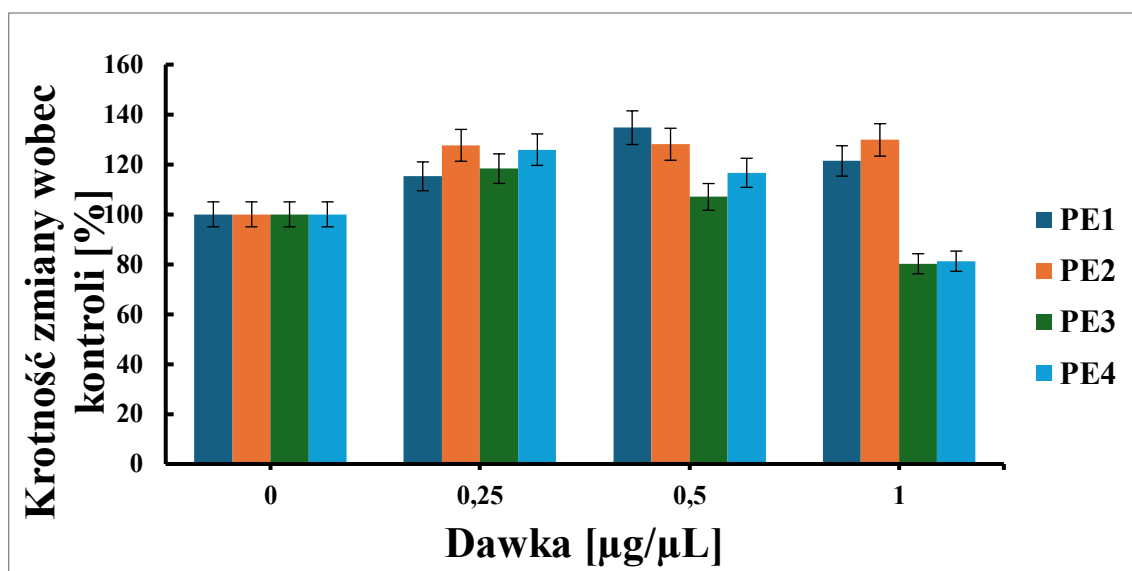
Wrażliwość komórek linii BEAS-2B związana jest z tkankową specyfiką linii, ponieważ jest to nabłonek oskrzeli, gdzie z anatomicznego i fizjologicznego punktu widzenia, kontakt tkanek ludzkich z zanieczyszczeniami jest wysoki. Wziewne zanieczyszczenia, dodatkowo rozpuszczone są w surfaktancie (naturalnej wydzielinie nabłonka płuc), co powoduje, że bezpośredni kontakt czynników ryzyka jest wyższy i przedłużony w czasie (do momentu np. naturalnego odkrztuszenia wydzieliny), niż we frakcji rozpuszczonej w środowisku hydrofilowym (np. para wodna z powietrza). Obecność śluzu powoduje naturalną zaporę przed zanieczyszczeniami, ułatwia to też wymianę gazową w płucach. Z drugiej strony, leżący pod warstwą protekcyjnego śluzu nabłonek utworzony przez komórki epitelialne (jak np. linia BEAS-2B) jest mniej odporny

na bezpośrednie działanie drażniących czynników. Bezpośredni kontakt z badanymi materiałami powodował obniżenie żywotności linii BEAS-2B, w największym stopniu [220-222]. Wybór odpornej *vs.* wrażliwej linii wzorcowej jest uznany za standard w badaniach *in vitro*.

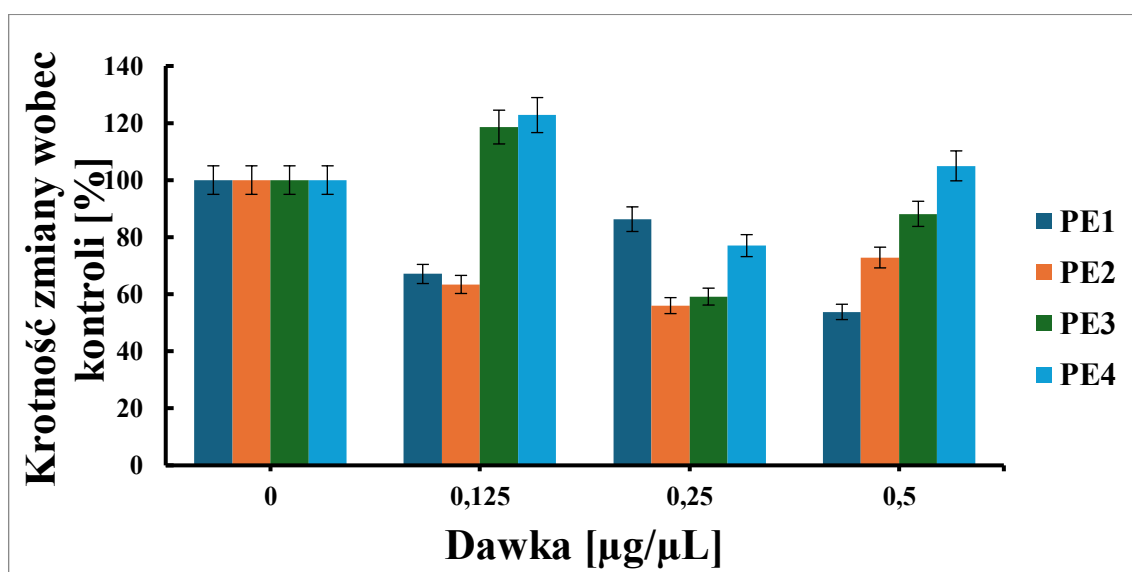
Kolejnym etapem badań biologicznych, którym poddano popioły elektrowniane był pomiar reaktywnych form tlenu (ROS), które wydzielily się w ciągu 72 godzinnej inkubacji badanych materiałów w środowisku komórek ludzkiego organizmu.

Odpowiedź komórkowa zaznacza się w podstawowym metabolizmie, takim jak fosforylacja oksydacyjna, z przeciekiem anionorodnika ponadtlenowego, czy produkcja H_2O_2 w mitochondriach, które z tego też powodu nazywane są fabryką energetyczną komórki – głównym produktem jest ATP wykorzystywane w procesach i przemianach metabolicznych na terenie komórki. Dlatego też, zdolność żywej komórki do produkcji ROS jest wykorzystywana do oceny stresu metabolicznego, związanego z zatrzymaniem proliferacji, detoksyfikacji, indukcją śmierci. We wszystkich przypadkach poziom ROS może odbiegać od poziomu w nietraktowanej kontroli – może być podniesiony, gdy komórka się adaptuje do nowego otoczenia (wysiana na nowym materiale) i zużywa ATP; gdy proliferuje i przyspiesza cykl komórkowy; gdy uruchamia szlaki detoksyfikacji do neutralizacji toksyn. W innym przypadku poziom ROS może spadać, gdy komórka wyczerpuje swoje zdolności podziałowe i zatrzymuje cykl komórkowy i zaczyna umierać na skutek podania czynnika biobójczego [223-224].

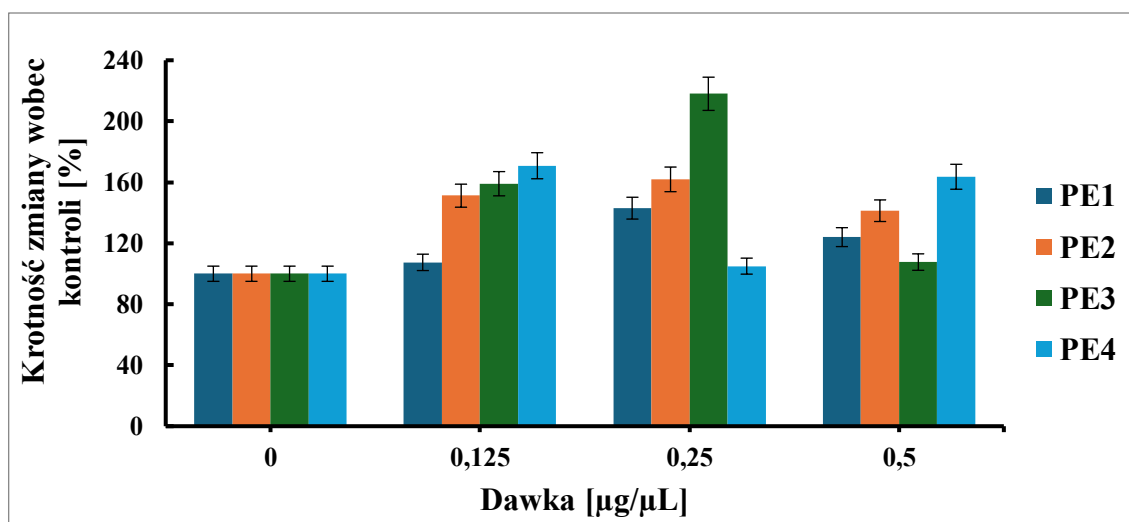
Wyniki pomiaru wydzielania się reaktywnych form tlenu przedstawiono na rys. 29A÷C.



Rysunek 29A. Poziom ROS w komórkach HCT116
inkubowanych z popiołami w zmiennych dawkach po 72 godzinach



Rysunek 29B. Poziom ROS w komórkach NHDF
inkubowanych z popiołami w zmiennych dawkach po 72 godzinach



Rysunek 29C. Poziom ROS w komórkach BEAS-2B
inkubowanych z popiołami w zmiennych dawkach po 72 godzinach

W trakcie pierwszej próby zbadano wydzielanie się ROS w hodowli ludzkich komórek nowotworowych HCT116, do której dodano popioły pochodzące z elektrowni nr 1, 2, 3 i 4 w stężeniach 0,25; 0,5 i 1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$. W środowisku komórkowym, które zasilono najniższym badanym stężeniem popiołów zaobserwowano wzrost wydzielania się reaktywnych form tlenu dla każdego z badanych popiołów w porównaniu do próby kontrolnej. W przypadku popiołu PE1 wzrost wyniósł 15%, w przypadku PE2 – 28%, dla PE3 zanotowano wzrost o 18%, natomiast dla PE4 – 26%. W przypadku zwiększonej dawki popiołów (0,5 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) również zaobserwowano wzrost wydzielania ROS dla wszystkich badanych popiołów. W tym przypadku wyniki kształtowały się następująco: PE1 – wzrost o 35%, PE2 – wzrost o 28%, PE3 – wzrost o 7%, PE4 – wzrost o 17%. Nieco inaczej kształtują się natomiast wyniki zmierzone dla środowiska komórkowego, do którego wprowadzono najwyższą dawkę badanych popiołów – 1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$. Dla popiołów pochodzących z elektrowni nr 1 i nr 2 zaobserwowano wzrost wydzielania reaktywnych form tlenu (odpowiednio o 21% i 30%) w odniesieniu do kontroli. W przypadku dwóch pozostałych popiołów zaobserwowano natomiast spadek wydzielania się ROS. Dla popiołu PE3 wyniósł on 20%, a dla PE4 – 19% w odniesieniu do próby kontrolnej. Są to jedyne dwa przypadki, w których zaobserwowano spadek wydzielania się ROS w odniesieniu do próby kontrolnej w hodowli ludzkich HCT116.

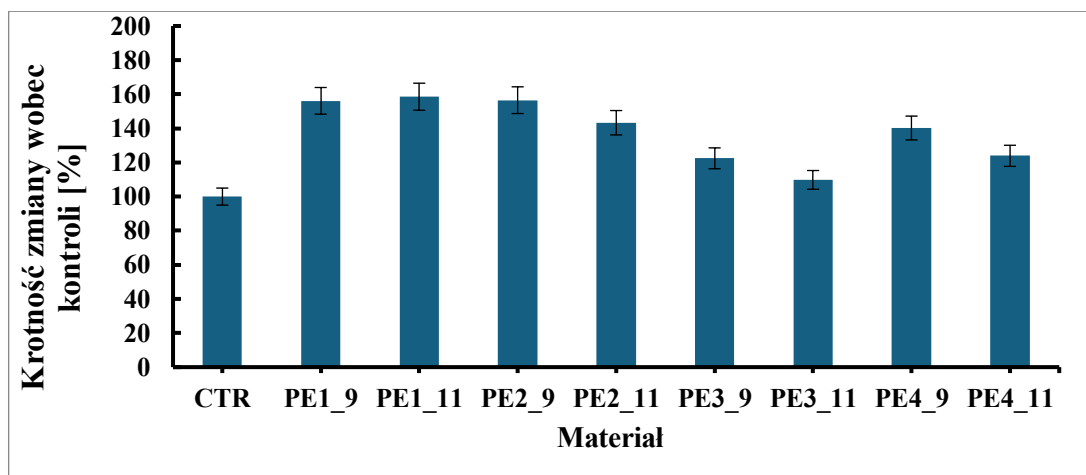
W przypadku oznaczania reaktywnych form tlenu obecnych w hodowli fibroblastów ludzkich po dodaniu popiołów zaobserwowano z gołą odmienne tendencje. W przypadku domieszkowania hodowli popiołem w najniższej dawce (0,125 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) jedynie dla popiołów PE3 i PE4 zaobserwowano wzrost wydzielania się reaktywnych form tlenu tj. o 19% i 23% w stosunku do próby kontrolnej. W przypadku pozostałych popiołów wydzielanie się reaktywnych form tlenu było niższe niż to oznaczone w próbie kontrolnej: PE1 – spadek o 33% oraz PE2 – spadek 37%. Przy zwiększonej dawce popiołu (0,25 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) zaobserwowano natomiast, że dodatek każdego z popiołów zredukował wydzielanie się ROS. Zanotowane spadki wyniosły: dla popiołu PE1 – 14%, PE2 – 44%, PE3 – 41% oraz PE4 – 22% w stosunku do ilości reaktywnych form tlenu zmierzonych dla próby kontrolnej. Dla największej dawki popiołu (0,5 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) umieszczonej w środowisku fibroblastów, niewielki wzrost wydzielania ROS odnotowano tylko dla popiołu z elektrowni nr 4, który wyniósł 5%. Dla pozostałych popiołów zaobserwowano spadki w wydzielaniu się reaktywnych form tlenu. Dla popiołu PE1 był to spadek o 46%, dla popiołu PE2 o 27%, natomiast dla popiołu PE3 spadek wyniósł 12% w odniesieniu do kontroli.

Bimodalne odpowiedzi na podane popioły mogą wiązać się ze specyfiką i składem badanych materiałów, które w składzie mogą być różne. Stąd wahania w poziomach ROS, w zależności od ilości, a także rodzaju próbki. Komórki po 72 h inkubacji adaptują się do zmienionego środowiska, jednak odpowiedź całej populacji nie jest jednoznaczna.

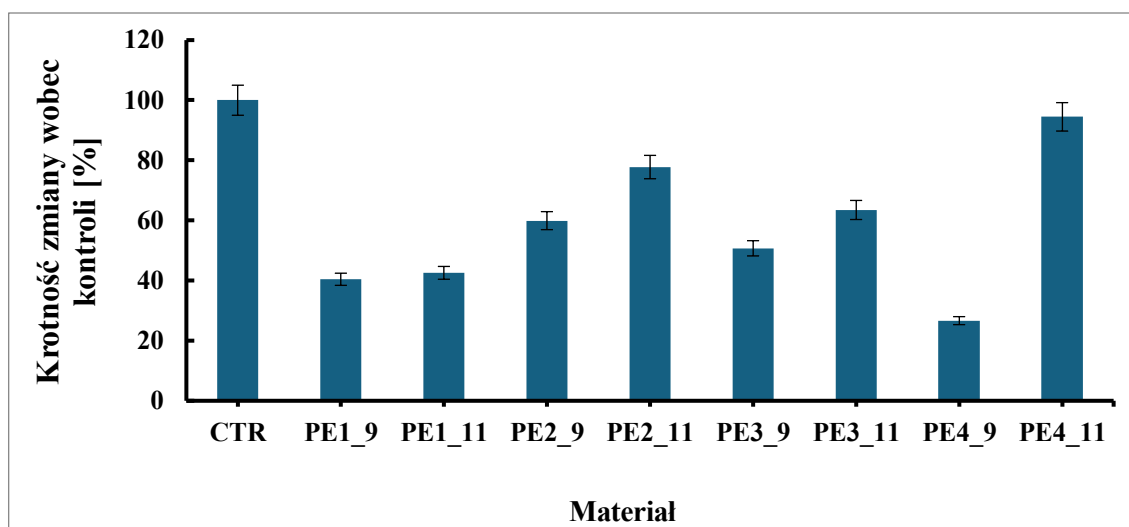
W następnym etapie zbadano wpływ popiołów na wydzielanie reaktywnych form tlenu na komórki nabłonka oskrzeli, BEAS-2B. W przypadku tego testu zauważono, że niezależnie od użytego popiołu oraz dawki, w każdym przypadku wykazano wzrost wydzielania się reaktywnych form tlenu. Dla najniższej dawki popiołu (0,125 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) zaobserwowano następujące zwiększenia wydzielania się ROS: PE1 o 7%, PE2 o 51%, PE3 o 59% oraz PE4 o 71% w stosunku do próby kontrolnej. W przypadku zwiększonej dawki (0,25 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) wzrost wydzielania się ROS w środowisku komórek BEAS-2B wyniósł: PE1 – 43%, PE2 – 62%, PE3 – 118% i PE4 – 5% w odniesieniu do kontroli. Dla najwyższej dawki (0,5 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) wzrosty były następujące: PE1 – 24%, PE2 – 41%, PE3 – niecałe 8% oraz PE4 – 63% (w odniesieniu do kontroli).

W nawiązaniu do próby wyjaśnienia wyników z żywotności, gdzie dla linii BEAS-2B zaobserwowano największy szkodliwy wpływ badanych związków, trzeba zauważyć, że przed zakończeniem indukowalnej ścieżki śmierci komórkowej, np. apoptozy, dochodzi do tzw. „wybuchu ponadtlenowego” – zaktywowane mitochondria nadal produkują ATP, a produktami ubocznymi pozostają ROS. Stąd ich nagromadzenie w umierającej populacji. Samo też zatrzymanie cyklu komórkowego nie synchronizuje bowiem podziałów mitochondriów, które mogą dzielić się nadal, niezależnie od podziału jądra i całej komórki. Takie dzielące się mitochondria nadprodukuja ROS, aż do ostatecznej śmierci komórkowej. W konkluzji, można stwierdzić, że żywotność linii, BEAS-2B, ze względu na jej wrażliwość i anatomiczne pochodzenie koreluje z nadprodukcją ROS. Nabłonki płuc, wraz z pojawiającymi się w surfaktancie komórkami układu odpornościowego (np. makrofagi), współdziałają w fizjologicznym generowaniu stresu oksydacyjnego, co chroni przez patogenami i czynnikami ryzyka pochodzącymi z zanieczyszczonego środowiska, jakim jest wdychane powietrze [225-227].

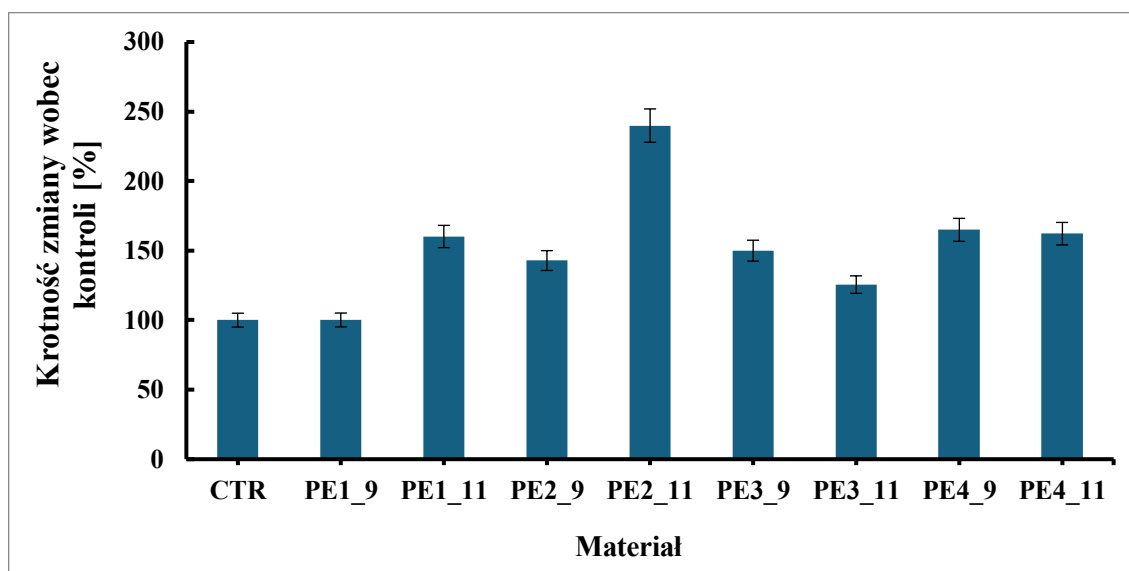
Wyniki pomiaru wydzielania się reaktywnych form tlenu w środowisku, do którego wprowadzono próbki spieczonych popiołów przedstawiono na Rysunkach 30A÷C.



Rysunek 30A. Poziom ROS w komórkach HCT116
inkubowanych ze spieczonymi popiołami po 72 godzinach



Rysunek 30B. Poziom ROS w komórkach NHDF
inkubowanych ze spieczonymi popiołami po 72 godzinach



Rysunek 30C. Poziom ROS w komórkach BEAS-2B
inkubowanych ze spieczonymi popiołami po 72 godzinach

Pomiar reaktywnych form tlenu został też przeprowadzony w środowisku nowotworowej linii HCT116, do komórek wprowadzono próbki spieczonych popiołów w temperaturach 900°C i 1100°C. Po 72 godzinach inkubacji próbek dla wszystkich badanych popiołów zarejestrowano wzrost wydzielania się ROS w stosunku do próby traktowanej jako próba kontrolna. Dodatek popiołu PE1_9 spowodował wzrost

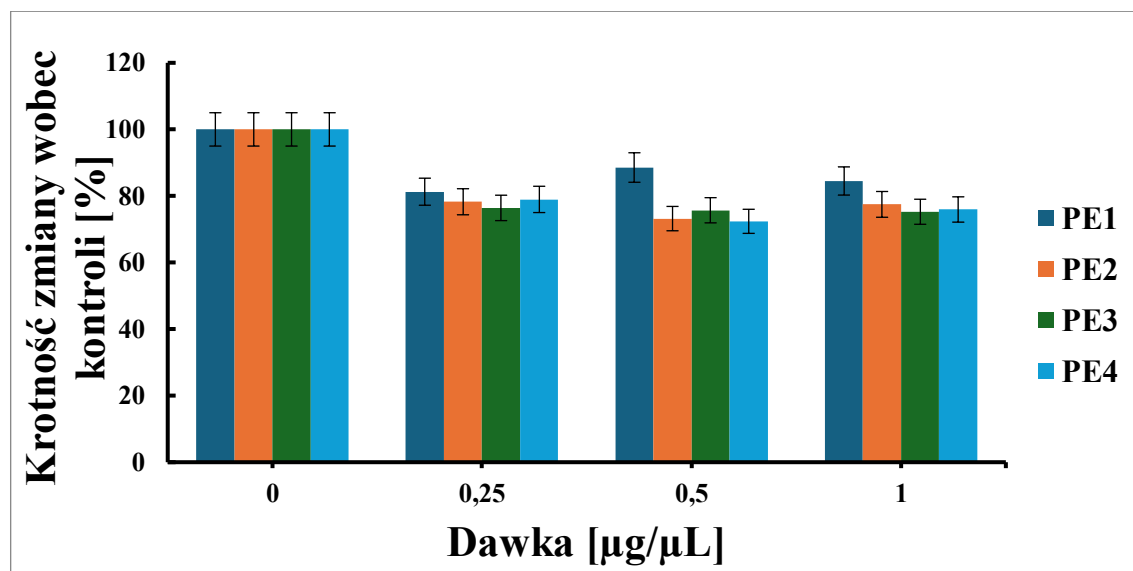
wydzielania się reaktywnych form tlenu o 56%, PE1_11 o 58%, PE2_9 o 56%, PE2_11 o 43%, PE3_9 o 22%, PE3_11 o 10%, PE4_9 o 40% oraz PE4_11 o 23%.

Odwrotną tendencję zaobserwowano w przypadku środowiska komórkowego fibroblastów ludzkich, NHDF. We wszystkich próbkach spieczonych popiołów zaobserwowano spadki wydzielania się reaktywnych form tlenu w odniesieniu do próby kontrolnej. Szczegółowe wyniki dla poszczególnych spieków kształtowały się następująco: PE1_9 spadek o 60%, PE1_11 o 57%, PE2_9 o 40%, PE2_11 o 22%, PE3_9 o 50%, PE3_11 o 37%, PE4_9 o 73% oraz PE4_11 o 6%.

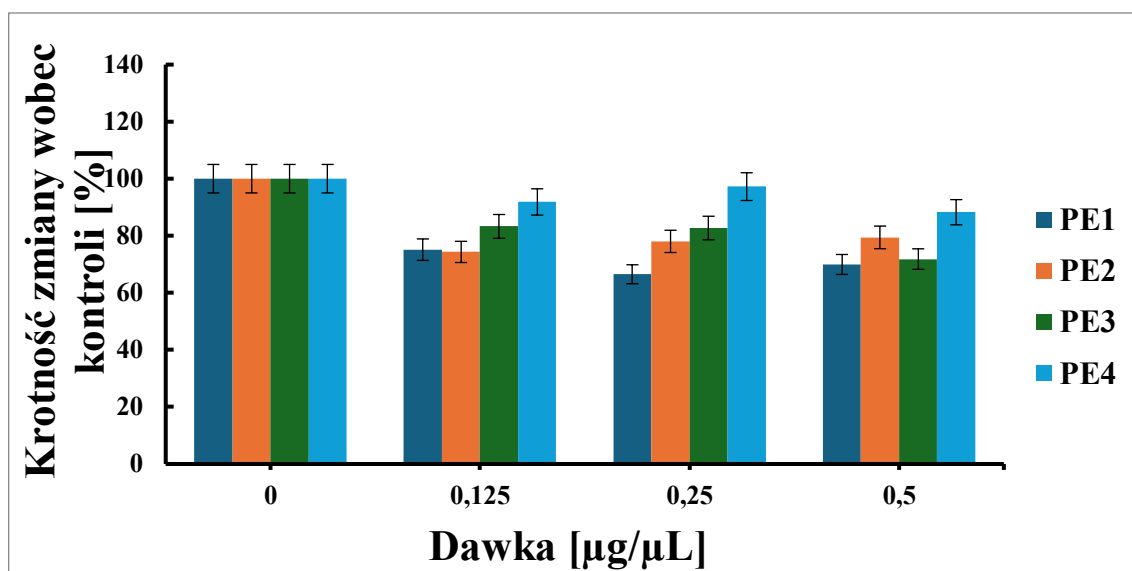
Ostatni test miał za zadanie sprawdzić wpływ spiekanych popiołów na wydzielanie się reaktywnych form tlenu w hodowli komórek ludzkiego nabłonka oskrzeli, BEAS-2B. Z wyjątkiem materiału PE1_9 dla wszystkich badanych materiałów wykazano wzrost wydzielania się ROS w środowisku, do którego zostały wprowadzone. Materiał PE1_9 nie zmieniał poziomu wydzielania ROS w odniesieniu do próby kontrolnej w środowisku komórek BEAS-2B. Dla pozostałych materiałów wykazano jednak następujące wzrosty wydzielania ROS: PE1_11 wzrost o 60%, PE2_9 o 43%, PE2_11 o 140%, PE3_9 o 50%, PE3_11 o 26%, PE4_9 o 65% oraz PE4_11 o 62%. Wszystkie te pomiary były wykonane w odniesieniu do ilości ROS wydzielających się w próbie kontrolnej.

Reasumując, odpowiedź komórkowa zależy ściśle od tkanki, z której wyprowadzone są wzorcowe linie komórkowe. Zarówno nowotworowe (HCT116), jak i nabłonkowe linie płucne (BEAS-2B) odpowiadały podniesieniem poziomu ROS, co wiąże się z adaptacją (w odpornej linii) lub indukcją śmierci komórkowej i obniżeniem żywotności (we wrażliwej linii). Wynika to z naturalnych mechanizmów komórkowych, które są w testach oceny biokompatybilności materiałów/związków parametrem oceny stresu oksydacyjnego. Nie wykazano jednoznacznie negatywnego wpływu testowanych materiałów na procesy metaboliczne użytych linii komórkowych, ponieważ ani podniesienie, ani obniżenie poziomów ROS, wobec nietraktowanych kontroli nie przekraczało 70% zmiany.

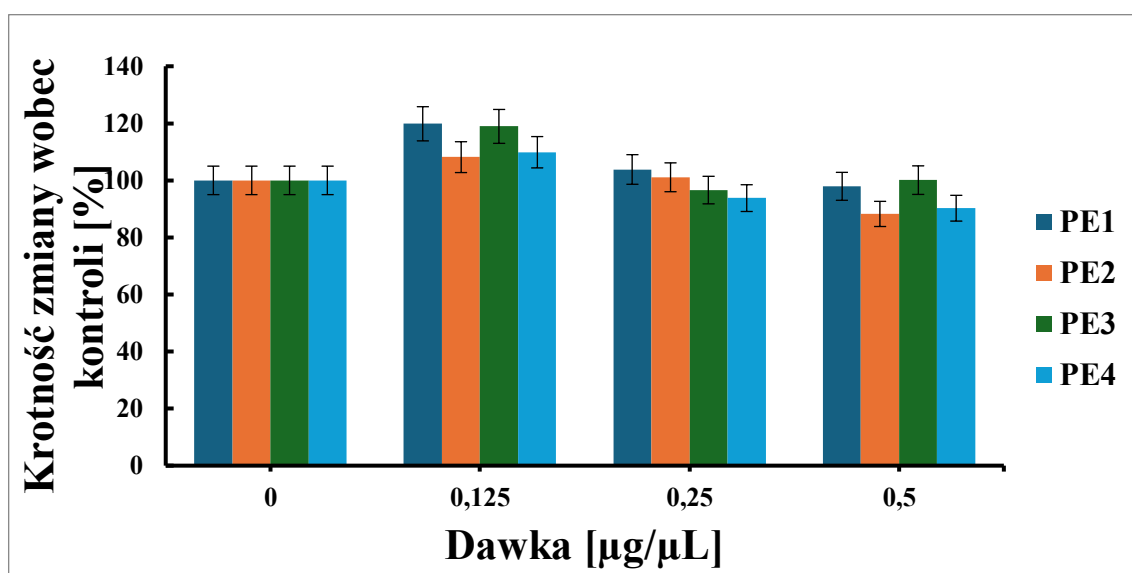
W przypadku znaczącego stresu oksydacyjnego, będącego następstwem wielogodzinnej inkubacji z testowanymi materiałami (72 h), powinna być obserwowana zmiana w wyczerpaniu puli całkowitego glutationu oraz braku zdolności jego regeneracji i syntezy *de novo* w komórkach. Obniżenie poziomu całkowitego glutationu jest widoczne przy wysokich poziomach ROS, gdzie naturalna „tarcza antyoksydacyjna” nie jest wydajnie regenerowana. Dla testowanych linii komórkowych, nowotworowej HCT116 i prawidłowej fibroblastów NHDF zaobserwowano spadki, podczas gdy dla BEAS-2B podniesienie poziomu całkowitego glutationu. Związane jest to z opisaną wcześniej cechą komórek wrażliwych na czynniki ryzyka - pomimo tego, że generują wysoki poziom ROS, przy obniżonej żywotności, nadal są zdolne do regeneracji tarczy antyoksydacyjnej. Zdolność nadprodukcji ROS powoduje naturalną konsekwencję, jaką jest umiejętność ochrony przed własnymi rodnikami. Chroniąc nabłonek przed patogenami, czy w trakcie detoksykacji i adaptacji, komórki nie powinny być narażone na endogenny stres oksydacyjny [228-230]. Wydzielanie się glutationu w środowisku komórek, do którego dodano popioły otrzymane z bieżącej produkcji przedstawiono na rys. 31A÷C.



Rysunek 31A. Poziom całkowitego glutationu w komórkach HCT116 inkubowanych z popiołami w zmiennych dawkach po 72 godzinach



Rysunek 31B. Poziom całkowitego glutationu w komórkach NHDF inkubowanych z popiołami w zmiennych dawkach po 72 godzinach



Rysunek 31C. Poziom całkowitego glutationu w komórkach BEAS-2B inkubowanych z popiołami w zmiennych dawkach po 72 godzinach

Wydzielanie się glutationu w środowisku HCT116, do którego wprowadzono badane popioły przedstawiono na rys. 31A. Zauważono, że po 72 godzinach inkubacji, niezależnie od typu oraz dawki wprowadzonego popiołu, ilość wydzielonego glutationu zmniejszyła się względem próby kontrolnej. Dla najniższej dawki popiołu (0,25 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) wprowadzonej do hodowli komórek HCT116 zaobserwowano spadek

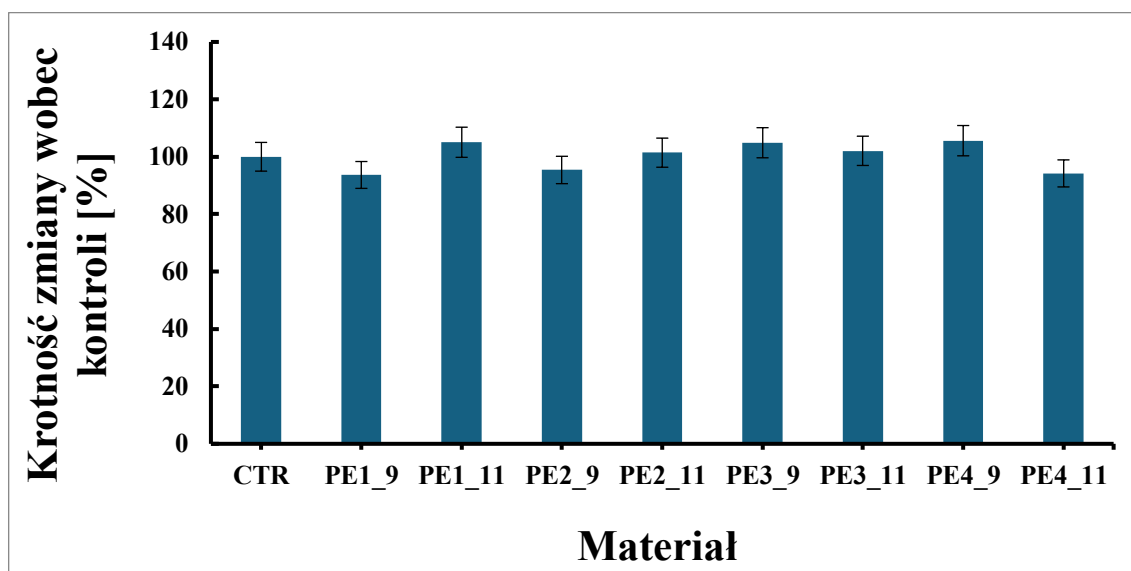
wydzielania się glutationu odpowiednio: dla popiołu PE1 o 19%, PE2 o 22%, PE3 o 24% oraz PE4 o 21% względem próby kontrolnej. Dla dawki 0,5 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ również zanotowano spadki wydzielania się glutationu: dla PE1 o 12%, PE2 o 27%, PE3 o 24% i PE4 o 28%. Najwyższa dawka popiołu (1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) również spowodowała spadek poziomu glutationu w hodowli względem tego, który został zmierzony dla próby kontrolnej. Dla popiołu PE1 zanotowano spadek o 16%, dla PE2 o 23%, dla PE3 o 25% i dla PE4 o 24%.

Podobnie jak w przypadku HCT116 spadki wydzielania się glutationu zaobserwowano również dla fibroblastów, NHDF, niezależnie od tego, jaki popiół i w jakiej z badanych dawek został wprowadzony do środowiska hodowlanego. W najniższej dawce (0,125 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) spadek wydzielania się glutationu względem próby kontrolnej wyniósł: dla PE1 – 25%, dla PE2 – 26%, dla PE3 – 17%, a dla PE4 – 8%. Zwiększona dawka popiołu (0,25 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) indukowała następujące spadki poziomu glutationu: PE1 – spadek o 34%, PE2 o 22%, PE3 o 13% oraz PE4 o 3% względem poziomu oznaczonego dla próby kontrolnej. W przypadku najwyższej dawki popiołu (1 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) dodanej do środowiska fibroblastów ludzkich spadek poziomu glutationu kształtował się następująco: dla popiołu PE1 spadek wyniósł 30%, dla PE2 – 21%, dla PE3 – 28% oraz dla PE4 – 12% względem próby kontrolnej.

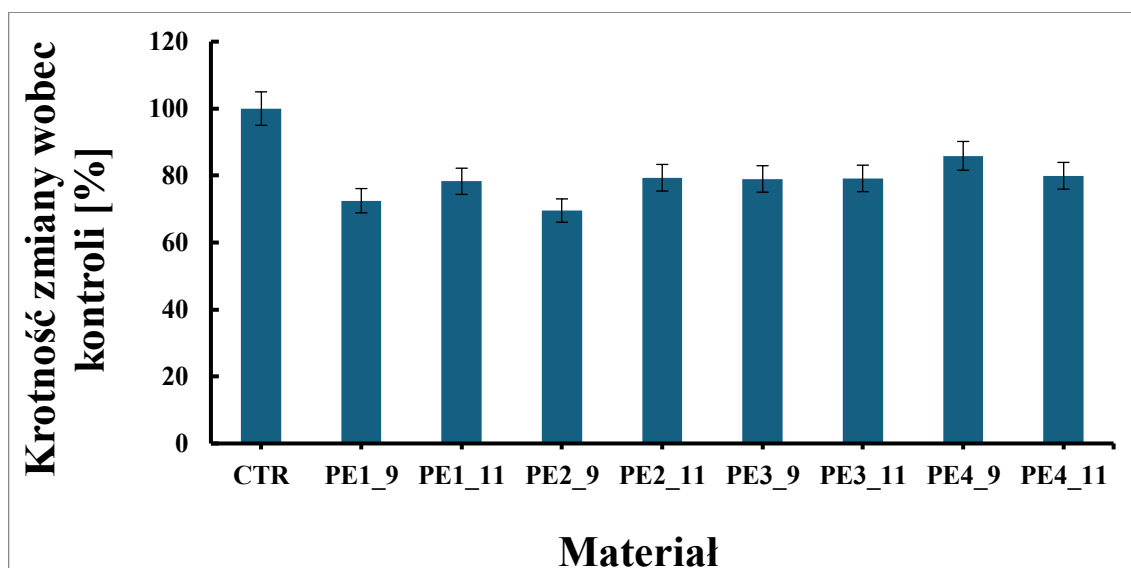
Inaczej kształtowały się wyniki oznaczone dla glutationu w hodowli komórek nabłonka oskrzeli, BEAS-2B, którą subsydiowano popiołami elektrownianymi w zmiennych dawkach. Dla jedynej spośród badanych linii komórkowych zanotowano tu wzrosty wydzielania się glutationu w części hodowli komórkowych. Najniższa dawka popiołów (0,125 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) pochodzących z elektrowni nr 1, 2, 3 i 4 spowodowała wzrost wydzielania glutationu odpowiednio o 20%, 8%, 19% i 10% względem próby kontrolnej. Zwiększenie dawki (0,25 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) zwiększyło nieznacznie wydzielanie się glutationu w hodowli stymulowanej popiołem PE1 (wzrost o 4%). Dla popiołu PE2 nie zanotowano różnicy względem próby kontrolnej, natomiast popioły PE3 i PE4 spowodowały redukcję wydzielania glutationu względem próby kontrolnej o odpowiednio 3% i 6%. Najwyższa dawka (0,5 $\mu\text{g}/\mu\text{L}$) spowodowała natomiast nieznaczny spadek wydzielania się glutationu w przypadku popiołu PE1 względem próby kontrolnej (spadek o 2%). Dla popiołu PE2 spadek był bardziej zauważalny i wyniósł 12% względem kontroli. W przypadku popiołu PE3 nie zauważono różnicy względem próby kontrolnej,

natomiast popiół PE4 spowodował spadek wydzielania glutationu w środowisku komórkowym o 10%.

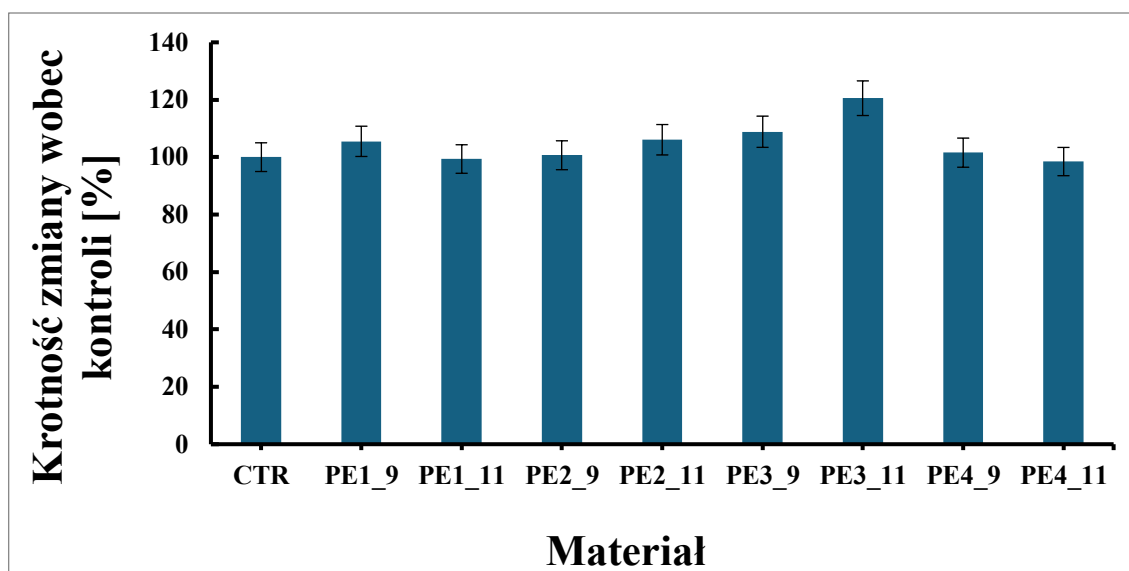
Poziom wydzielania się glutationu został zmierzony również dla próbek wykonanych z popiołów spiekanych w temperaturze 900 oraz 1100°C. Pomiary przedstawiono na rys. 32 A÷C.



Rysunek 32A. Poziom całkowitego glutationu w komórkach HCT116 inkubowanych ze spieczonymi popiołami po 72 godzinach



Rysunek 32B. Poziom całkowitego glutationu w komórkach NHDF inkubowanych ze spieczonymi popiołami po 72 godzinach



Rysunek 32C. Poziom całkowitego glutationu w komórkach BEAS-2B inkubowanych ze spieczonymi popiołami po 72 godzinach

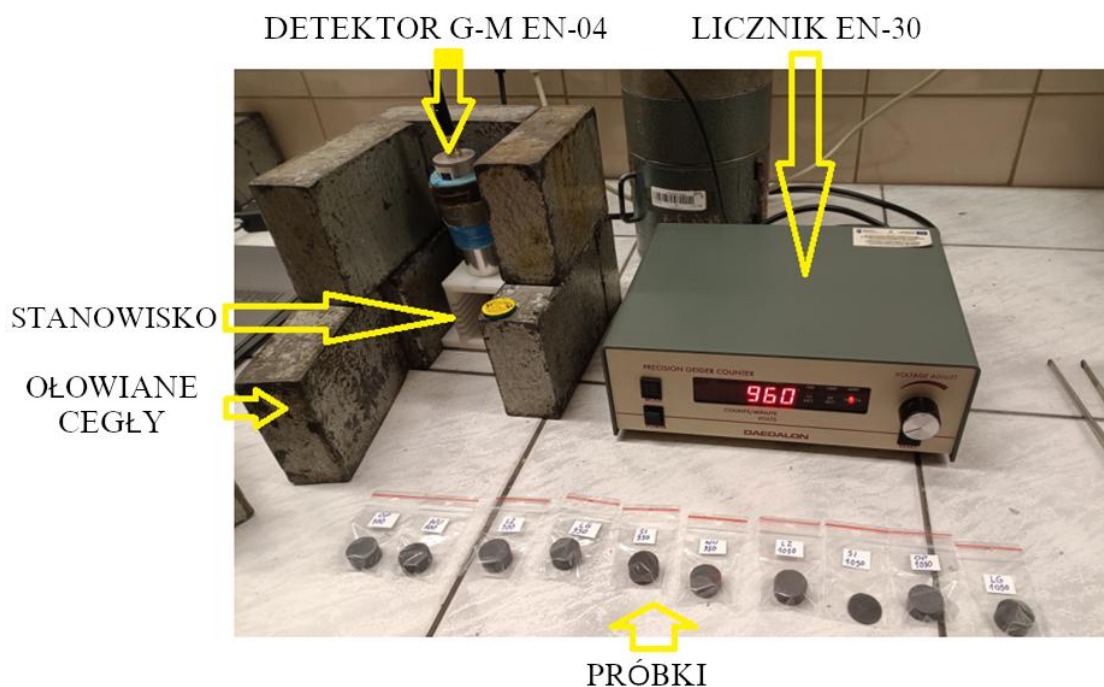
Poziom glutationu zmierzono w hodowli HCT116 po 72 godzinach inkubacji. Po tym czasie zaobserwowano niewielkie wzrosty i spadki poziomu glutationu w stosunku do tego, który oznaczono dla próby kontrolnej. Dla poszczególnych materiałów wyniki kształtowały się następująco. Materiał PE1_9 spowodował spadek wydzielania się glutationu o 6%, materiał PE1_11 wzrost o 5%, materiał PE2_9 spadek o 5%, dla materiału PE2_11 nie zaobserwowano zmiany w stosunku do próby kontrolnej. Materiał PE3_9 indukował wzrost wydzielania się glutationu o 5%, materiał PE3_11 wzrost o 2%, dla materiału PE4_9 zaobserwowano wzrost o 6%, podczas gdy ten sam popiół spiekany o temperaturze o 200°C wyższej indukował spadek wydzielania glutationu o 6% w stosunku do próby kontrolnej.

W przypadku hodowli fibroblastów NHDF, do których wprowadzono spieczone próbki popiołów na 72 godziny, zaobserwowano spadek poziomu glutationu dla wszystkich badanych próbek względem próby kontrolnej. Spadki poziomu glutationu wyniosły odpowiednio: w przypadku materiału PE1_9 – %, PE1_11 – 22%, PE2_9 – 30%, PE2_11 – 21%, PE3_9 i PE3_11 – 21%, PE4_9 – 14% oraz PE4_11 – 20% względem glutationu odnotowanego dla próby kontrolnej.

Poziom glutationu zmierzony w hodowlach komórek nabłonka oskrzeli, BEAS-2B, w których umieszczono próbki spieczonych popiołów po 72 godzinach był najbardziej zbliżony wynikami do poziomu zmierzonego dla próby kontrolnej. Na podstawie wyników stwierdzono, że dodatek materiałów PE1_11, PE2_9, PE4_9 oraz PE4_11 nie powoduje zmiany wydzielania się glutationu w stosunku do tego, który wydzielł się w próbie kontrolnej. Dla pozostałych materiałów zanotowano następujące wyniki. Materiały PE1_9 oraz PE2_11 indukowały wydzielanie się glutationu o 6%, PE3_9 o 9%, z kolei PE3_11 o 21% względem próby kontrolnej.

4.8. Badanie ekranowania promieniowania jonizującego

Aparatura pomiarowa oraz próbki użyte w badaniu tłumienia promieniowania jonizującego przedstawiono na rys. 33. Wyniki badania w postaci krotności osłabiania promieniowania jonizującego przechodzącego przez próbki w stosunku do promieniowania emitowanego przez nieosłonięte źródło przedstawiono w Tabeli 8.



Rysunek 33. Aparatura oraz próbki użyte do badań tłumienia promieniowania jonizującego

Tabela 8. Krotność osłabiania promieniowania przechodzącego przez próbkę materiału w stosunku do promieniowania emitowanego przez źródło dla badanych materiałów

Źródło	PE1_9	PE1_11	PE2_9	PE2_11	PE3_9	PE3_11	PE4_9	PE4_11
Sr-90	175	175	164	181	197	169	171	172
Ni-63	42	46	37	37	38	40	45	41
Ce-137	30	28	29	27	27	27	27	28
Co-60	1,4	1,3	1,4	1,5	1,4	1,5	1,4	1,3

Efekt tłumienia obliczono dzieląc wyniki uzyskane dla nieosłoniętego źródła przez wyniki dla próbek. Parametr ten nazywa się współczynnikiem tłumienia lub krotnością tłumienia. Analizując wartości pokazane w Tabeli 8 dla źródła Sr-90 i źródła Ni-63 można zauważyć, że tłumienie promieniowania beta przez badane próbki jest dość wydajne. Można również zauważyć, że wyniki są wrażliwe na energię cząstek beta: rozpad strontu emituje cząstki o energii około 0,5 MeV, podczas gdy rozpad niklu powoduje energię cząstek beta większą niż 2 MeV. Tak więc im wyższa energia promieniowania beta, tym niższa wydajność tłumienia.

Biorąc pod uwagę wyniki dla źródła gamma Cs-137, można zauważyć, że współczynnik tłumienia waha się od 27 do 30 dla wszystkich próbek.

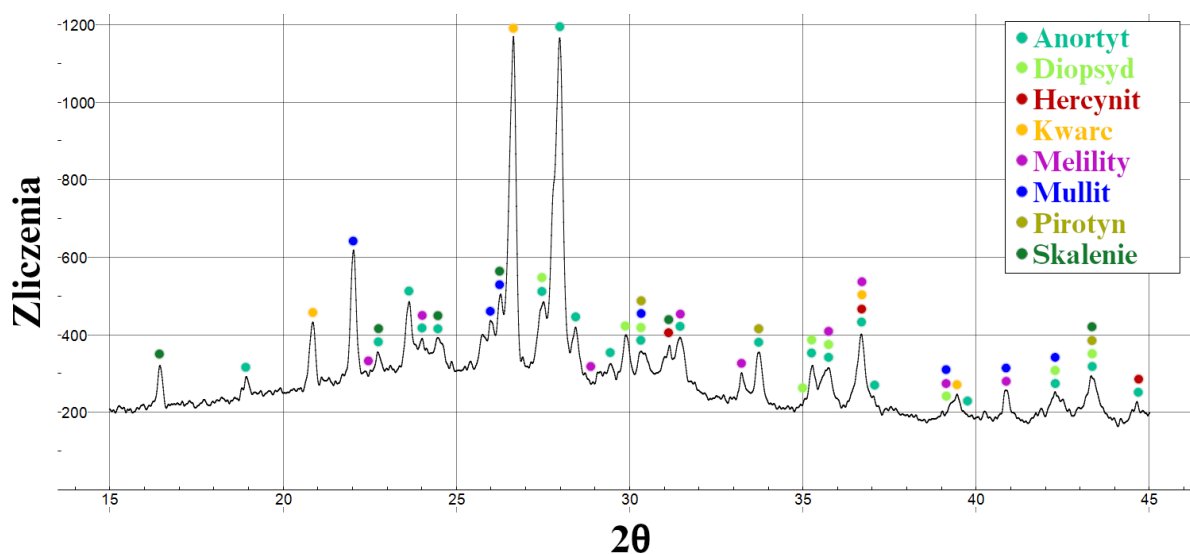
Rozpatrywane materiały zdecydowanie nie są dobrym ekranem w przypadku skoncentrowanej wiązki promieniowania. Wyniki uzyskane dla źródła Co-60 wskazują na tłumienie na poziomie około 30% (w porównaniu do promieniowania źródła nieekranowanego). Taka sytuacja jest jednak bardzo mało prawdopodobna w warunkach rzeczywistych.

Podsumowując otrzymane wyniki pomiarów można stwierdzić, że badane materiały konstrukcyjne na bazie popiołów elektrowniowych, będą bardzo skutecznie chronić przed zwiększonym promieniowaniem tła, a także promieniowaniem emitowanym przez zewnętrzne źródła punktowe. Materiałów tych nie należy stosować do ekranowania skoncentrowanych wiązek promieniowania. Oceniając wyniki należy pamiętać, że eksperymenty przeprowadzono na dość cienkich próbkach analizowanych materiałów (warstwa o grubości 10 mm). Można oczekiwać znacznie skuteczniejszej ochrony przed promieniowaniem jonizującym przy zastosowaniu typowej grubości (minimum kilkanaście centymetrów).

4.9. Górnśląski Symulant Regolitu (GSR)

Porównując składy fazowe popiołów elektrownianych zarówno tych niepoddanych obróbce termicznej, jak i wygrzewanych w temperaturze 1100°C zwrócono uwagę na popioły pochodzące z elektrowni nr 2 oraz nr 4, które poddane zostały obróbce cieplnej. Popioły PE2_S oraz PE4_S wymieszano w stosunku wagowym 50:50, a skład fazowy powstałej mieszaniny określono za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Powstał w ten sposób materiał będący autorskim projektem nowego symulanta regolitu, który otrzymał roboczą nazwę: **Górnśląski Symulant Regolitu (GSR)**.

Na rys. 34 przedstawiono dyfraktogram rentgenowski dla nowo otrzymanego symulanta GSR.



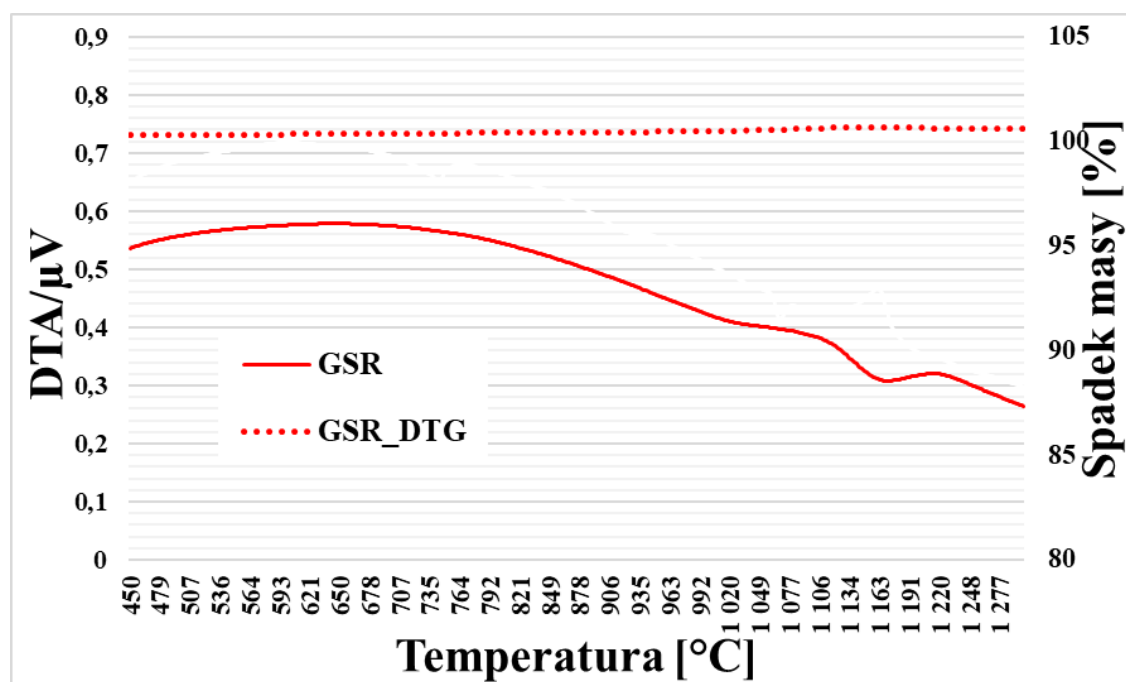
Rysunek 34. Dyfraktogram symulanta GSR

W Tabeli 9 przedstawiono wyniki składu fazowego nowo otrzymanego symulanta. Procentowy udział poszczególnych faz obliczono metodą Rietvelda na podstawie widma uzyskanego podczas badania dyfrakcji rentgenowskiej.

Tabela 9. Procentowy skład faz zawartych w materiale GSR [% mas.]

Faza	GSR
Kwarc	5,6
Mullit	6,4
Hercynit	1,6
Melilit	2,6
Anortyt	18,2
Skalenie	16,3
Diopsyd	0,8
Pirotyt	0,8
Szkliwo	47,7
Suma	100

Krzywe DTG i DTA symulanta GSR przedstawiono na rys. 35.

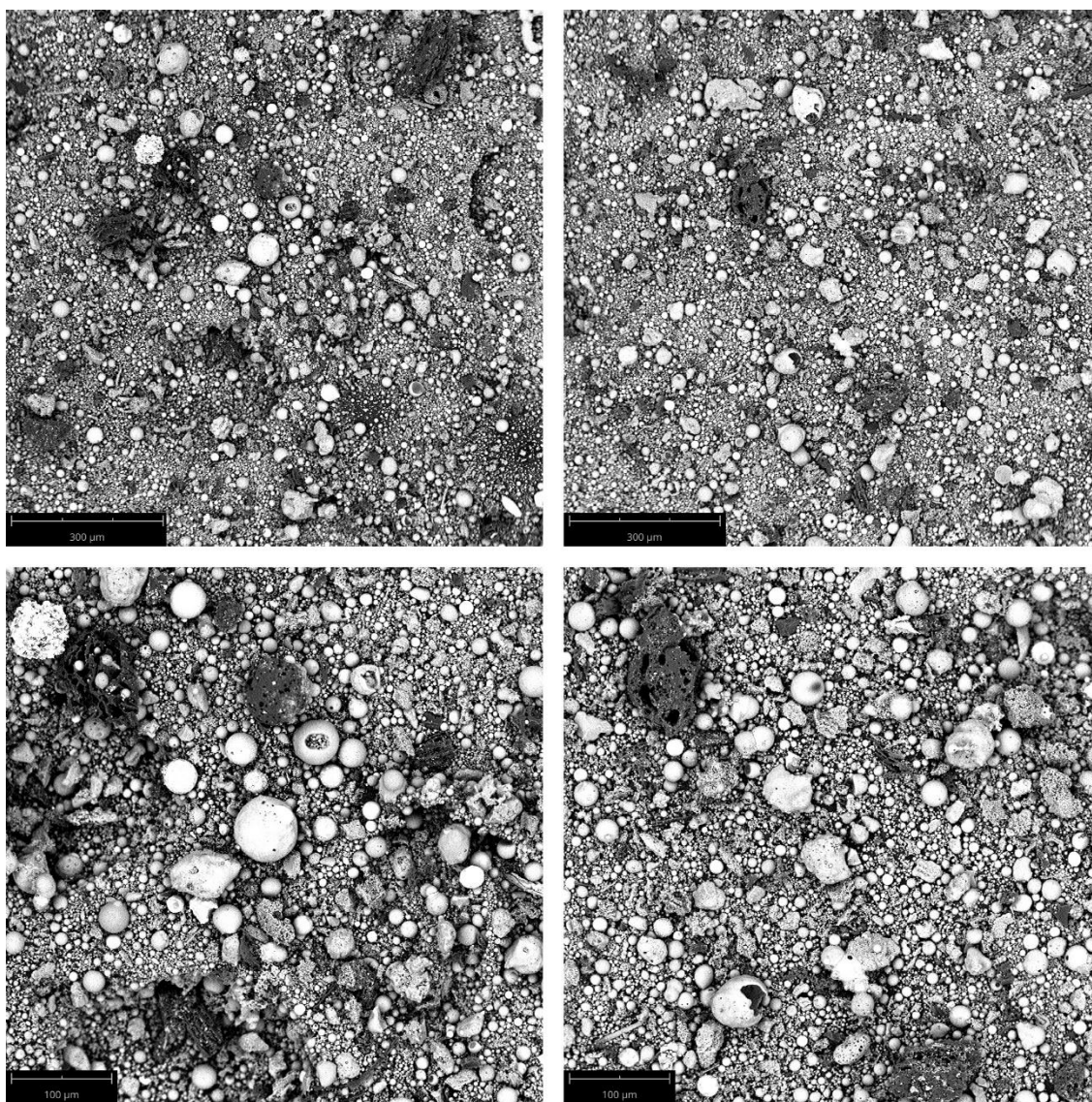


Rysunek 35. Krzywe DTG oraz DTA symulanta GSR

W zakresie od 450°C do 1300°C procentowa utrata masy symulanta GSR była nieznaczna, co może wskazywać na niską zawartość składników podatnych na rozkład termiczny w danych warunkach eksperymentalnych. W przypadku krzywej DTA

można zaobserwować nieznaczny jej wzrost w zakresie temperatur od 450°C do 600°C i stopniowy spadek w zakresie temperatur od około 700°C do 1300°C. Taki kształt krzywej może wynikać ze zmian fazowych zachodzących w przypadku niektórych składników symulanta GSR. Jednym z wyjaśnień może być też utrata wilgoci w próbkach lub rozkład niewielkiej ilości niezidentyfikowanych związków organicznych, które mogły znaleźć się w próbce.

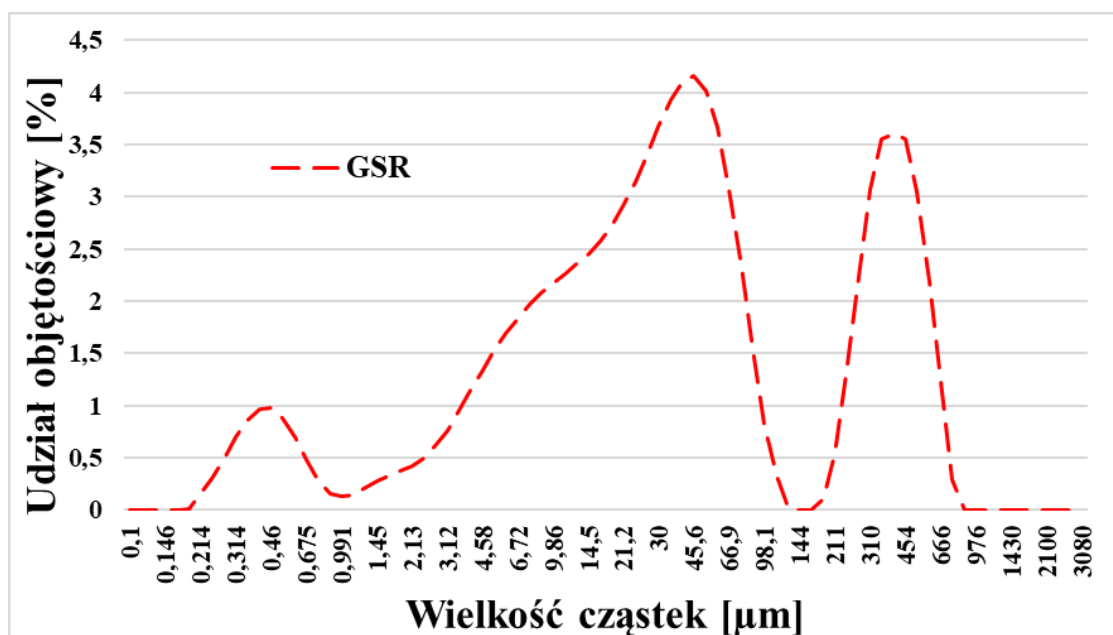
Na rys. 36 zaprezentowano zdjęcia SEM symulanta GSR w przybliżeniach 250 (u góry) oraz 500 (u dołu) razy.



Rysunek 36. Zdjęcia SEM symulanta GSR w przybliżeniach 250 (u góry) oraz 500 (u dołu) razy

Cząstki tworzące symulant GSR posiadają nieregularny kształt cząstek na całym przekroju objętości. Istnieją cząstki o kształcie zowalizowanym, które również nie mają jednego, charakterystycznego rozmiaru. Na zdjęciach można dostrzec ziarna kwarcu, których rozmiar może osiągać nawet 100 μm . Ziarna te w większości mają kulisty kształt i pokrywają całą powierzchnię fotografowanego obszaru. Oprócz ziaren kwarcu można też znaleźć pojedyncze, nieregularne struktury, których średnica również nie przekracza 100 μm . Na zdjęciach nie stwierdzono natomiast obecności ziaren anhydrytu i kalcytu obecnych w popiele PE4 tworzącym symulant GSR. Anhydryt oraz kalcyt uległy rozkładowi w trakcie obróbki termicznej popiołu co wykazała dyfrakcja rentgenowska wykonana dla popiołów poddanych wyprężaniu w temperaturze 1100°C.

Wyniki analizy granulometrycznych dla symulanta GSR przedstawiono na rys. 37. Oznaczone w trakcie analizy parametry $D_v(10)$, $D_v(50)$ oraz $D_v(90)$ przedstawiono w Tabeli 10.



Rysunek 37. Rozkład wielkości ziaren symulanta GSR

Rozkład wielkości cząstek dla symulanta GSR w przedziale $1 \div 976 \mu\text{m}$ ma cztery charakterystyczne maksima przy rozmiarach: $0,314 \div 0,46 \mu\text{m}$; $6,72 \div 14,5 \mu\text{m}$; $30 \div 45,6 \mu\text{m}$

μm i $310 \div 454 \mu\text{m}$. Przy trzecim maksimum obserwujemy wypłaszczenie wykresu przy $14,5 \mu\text{m}$ i udziale około $2\% \div 2,5\%$. Pomiedzy trzecim i czwartym maksimum można zaobserwować minimum lokalne przy rozmiarze około $144 \mu\text{m}$.

Tabela 10. Wartości parametrów $D_v(10)$, $D_v(50)$ oraz $D_v(90)$ symulanta GSR [μm]

Parametr	$D_v(10)$	$D_v(50)$	$D_v(90)$
GSR	2,93	44,6	267,21

Wartości $D_v(10)$, $D_v(50)$ oraz $D_v(90)$ zmierzone dla symulanta GSR mieszczą się w zakresie pomiędzy wartościami zmierzonymi dla popiołu PE2 oraz PE4, z których powstał badany symulant. Wartości te zbliżone są do średniej arytmetycznej wyliczonej z parametrów popiołów w stanie surowym.

Wartości BET oraz gęstości symulanta GSR przedstawiono w Tabeli 11.

Tabela 11. Wartości BET oraz gęstości symulanta GSR

GSR	
BET [m^2/g]	$4,55 \pm 0,015$
Gęstość [g/cm^3]	$2,45 \pm 0,002$

Wartość BET zmierzona dla symulanta GSR zawiera się w przedziale pomiędzy wartościami BET dla popiołów PE2 oraz PE4, z których powstał symulant GSR. Wartość BET jest jednak niższa niż średnia arytmetyczna dwóch pomiarów. Wynikać to może prawdopodobnie z rozkładu ziaren kalcytu i anhydrytu obecnych w popiele PE4 podczas obróbki cieplnej. W ten sposób w wydatny sposób zmniejszyła się powierzchnia właściwa wytworzonego symulanta regolitu.

Wartość gęstości symulanta GSR jest zbliżona wartością do średniej arytmetycznej gęstości oznaczonej dla popiołów PE2 i PE4, z których powstał symulant GSR.

5. Podsumowanie wyników badań i prognozowana aktywność badawcza w zakresie wykorzystania symulantów regolitu

Plany skolonizowania przez człowieka Księżyca oraz najbliższych Ziemi planet wiążą się z koniecznością przeprowadzenia interdyscyplinarnych badań, których celem będzie odwzorowanie na Ziemi życia w warunkach jakie panują na powierzchni wspomnianych ciał niebieskich. Podstawą do tego stanie się budowa osiedla ludzkiego wraz z pełną infrastrukturą badawczą na Ziemi. Przyszli kolonizatorzy księżycowi będą tam adaptować się do warunków księżycowych, a także uczyć się wykorzystania zasobów znajdujących się na miejscu do produkcji wody, tlenu, energii oraz jako materiały budowlane.

Podstawowym materiałem budowlanym wykorzystywanym przez przyszłych osadników stanie się regolit księżycowy. Ta pokrywająca powierzchnię Księżyca, kilkumetrowa warstwa drobnych skał jest obecnie badana jako perspektywiczny materiał budowlany, z którego powstaną kosmiczne domy, laboratoria oraz lądowiska międzyplanetarne. Problemem stojącym przed badaczami jest jednak brak dostępu do dużych ilości regolitu księżycowego. Na Ziemi znajduje się niespełna półtora tony próbek materiału księżycowego i jest to ilość niewystarczająca do odwzorowania księżycowego habitatu w warunkach ziemskich.

Rozwiązaniem tego problemu może stać się użycie symulantów regolitu księżycowego. Pod pojęciem symulanta regolitu księżycowego określa się materiał, który swoim składem fazowym oraz właściwościami fizykochemicznymi odwzorowuje regolit pokrywający powierzchnię Księżyca. W toku rozwoju badań nad technologiami kosmicznymi, ośrodki naukowe na całym świecie opracowały wiele różnorodnych symulantów regolitu księżycowego. Problemem jest jednak niska ich dostępność oraz wysoka cena. W związku z tym naglące stało się opracowanie taniego, szeroko dostępnego oraz wysokotonażowego materiału imitującego księżycowy regolit. Ze względu na podobieństwo składu fazowego oraz chemicznego, część badaczy skupiła się na wykorzystaniu popiołów wulkanicznych do produkcji symulantów

regolitu. Problemem stała się jednak nieregularność erupcji wulkanicznych, ich zmienna obfitość oraz problemy ze zbieraniem poerupcyjnych popiołów. Zbliżonym do popiołów wulkanicznych składem fazowym cechują się popioły powstające w elektrowniach spalających węgiel kamienny.

W ramach przeprowadzonych w niniejszej pracy badań, popioły pozyskane z dziewięciu polskich elektrowni węglowych poddano analizom, które miały określić ich skład fazowy, chemiczny, morfologię, właściwości termiczne, biologiczne oraz zdolność do ochrony przed promieniowaniem jonizującym przez skonsolidowane popioły. Równolegle, dysponując wynikami badań regolitu księżycowego jesteśmy w stanie częściowo porównać je z wynikami otrzymanymi w toku przeprowadzonych badań.

Skład fazowy regolitu księżycowego jest zmienny i w dużej mierze zależy od miejsca, z którego pobrano próbki. Uniemożliwia to stworzenie więc jednego, uniwersalnego symulanta regolitu, który będzie reprezentatywny dla całości gleby księżycowej. Dysponujemy co prawda szacunkami NASA, które przewidują, że ponad 90% masowych minerałów tworzących regolit księżycowy stanowią: plagioklasy, pirokseny oraz oliwiny (bez uwzględnienia fazy szklistej), niemniej wraz z rozwojem misji księżycowych oraz pobieraniem kolejnych próbek może okazać się, że skład fazowy regolitu księżycowego jest dużo bardziej zróżnicowany. Analiza składu fazowego popiołów otrzymanych bezpośrednio z elektrowni wykazała brak w ich składzie oliwinów, piroksenów oraz bardzo niewielką zawartość plagioklazów w jednym popiele (labrador w popiele PE3). Dużo bardziej interesujące okazały się wyniki składu fazowego dla popiołów poddanych procesowi obróbki termicznej w temperaturze 1100°C. W popiołach PE1_S, PE2_S i PE4_S stwierdzono obecność anortytu i skaleni, natomiast w popiele PE3_S – bytownitu i anortytu. Wszystkie te minerały należą grupy plagioklazów, których obecność w regolicie księżycowym została potwierdzona w analizach tegoż regolitu. W popiołach PE3_S i PE4_S stwierdzono również obecność diopsydu – minerału wchodzącego w skład piroksenów, których frakcja również wchodzi w skład regolitu księżycowego. W składzie fazowym spieczonych popiołów nie wykazano jednak obecności oliwinów.

Podobieństwa można też odnaleźć porównując wyniki mediany wielkości cząstek (średnia wielkość dzieląca próbki regolitu na dwie frakcje o równej masie). W przypadku regolitu księżycowego waha się ona od 40 do 130 μm . Wartości mediany wielkości cząstek dla popiołów PE1, PE3 oraz PE4 są mniejsze niż 40 μm przyjętych tu za dolną granicę, natomiast wartość mediany dla popiołu PE2 równa 53,3 μm mieści się w przedstawionym zakresie.

W przypadku gęstości właściwej regolitu księżycowego przyjmuje się, że waha się ona w zakresie od 2,3 do 3,2 g/cm^3 . Wartości gęstości właściwej dla popiołów PE1 oraz PE2 leżą nieznacznie poniżej dolnej granicy przedstawionego zakresu, natomiast gęstość popiołów PE3 oraz PE4 zawiera się w przedstawionym zakresie.

Spieczone popioły elektrowniane pod względem dyfuzyjności cieplnej podobne są do innych materiałów ceramicznych o charakterze dielektryków tj. ich dyfuzyjność malała wprost proporcjonalnie do wzrostu temperatury. Na podstawie analizy przeprowadzonej metodą laserową impulsową zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury procesu spiekania dyfuzyjność cieplna malała. Jest to o tyle istotne, że jako potencjalne symulanty regolitu rozpatrywane są popioły, które uprzednio zostały poddane obróbce termicznej w temperaturze 1100°C, a ich skład fazowy jest dużo bardziej zbliżony do regolitu księżycowego, niż popiołów pozyskanych z bieżącej produkcji (popiół pobrany bezpośrednio z elektrowni). Udało się zatem uzyskać materiał o pożądanym składzie fazowy, przy równocześnie korzystnych właściwościach izolacyjnych, którymi powinny charakteryzować się materiały budowlane, dedykowane budynkom stawianym na powierzchni Księżyca, znanej ze skrajnych temperatur.

Badania biologiczne, zarówno popiołów otrzymanych z bieżącej produkcji, jak i popiołów spiekanych w temperaturach 900°C i 1100°C, wykazały brak toksyczności wobec modelowych linii komórek ludzkich. Nie zaobserwowano też uruchomienia wzmożonej odpowiedzi komórkowej w postaci uwolnienia dużej ilości reaktywnych form tlenu czy nadmiernego wydzielania glutationu w dłuższym okresie inkubacji (72 godziny). Przeprowadzone badania dowiodły, że zarówno popioły przed spiekaniem, jak i popioły spieczone nie stanowią niebezpieczeństwa dla organizmu

ludzkiego z punktu widzenia immunologicznego i onkologicznego, co oznacza, że mogą być wykorzystane jako bezpieczny dla zdrowia materiał konstrukcyjny.

Skonsolidowane popioły, niezależnie od temperatury procesu spiekania, wykazują się też bardzo skutecznym ekranowaniem promieniowania jonizującego. Należy też nadmienić, że spieczone popioły chronią zarówno przed zwiększonym promieniowaniem tła, jak i promieniowaniem emitowanym przez zewnętrzne źródła punktowe. Stworzone z nich budynki infrastruktury kosmicznej będą charakteryzowały się wysokimi współczynnikami ochrony przed jonizującym promieniowaniem kosmicznym, na które narażeni będą przyszli mieszkańcy księżycowych osiedli.

Celem niniejszych badań była analiza wybranych parametrów morfologicznych oraz właściwości fizykochemicznych i biologicznych popiołów pochodzących z polskich elektrowni oraz opracowanie na tej podstawie własnego symulanta regolitu. Punktem odniesienia były tu dostępne w literaturze dane dotyczące właściwości regolitu zalegającego na powierzchni Księżyca. Postawiona, przed podjęciem badań, teza pracy głosiła, że popioły z zasilanych węglem kamiennym polskich elektrowni, mogą być bazą do wytwarzania taniego, łatwo dostępnego i przetwarzalnego oraz wysokotonażowego symulanta regolitu księżycowego.

Otrzymane wyniki badań potwierdziły jej słuszność. Udowodniono, że popioły pozyskane z polskich elektrowni spalających węgiel kamienny mogą być rozpatrywane jako tanie, wysokotonażowe oraz łatwo dostępne symulanty regolitu księżycowego. Zdecydowano się więc na zaprojektowanie i wytworzenie własnego symulanta regolitu, którego bazą staną się przebadane popioły. Projekt symulanta regolitu będącego wynikiem przeprowadzonych analiz opierał się na jak najlepszym dopasowaniu składu fazowego przyszłego symulanta do składu fazowego regolitu księżycowego. W wyniku serii prób i analiz zdecydowano się użyć popiołów pochodzących z elektrowni nr 2 oraz nr 4, które uprzednio zostały poddane procesowi obróbki termicznej w temperaturze 1100°C. Próbkę obydwu popiołów zmieszano w proporcji 50:50 masowo, a następnie poddano analizie składu fazowego. Udziały procentowe faz wyliczone metodą Rietvelda prezentują się następująco. Prawie połowę procentowych udziałów w składzie fazowym zajmuje szkliwo (47,7%), należące do grupy plagioklazów anortyt oraz

skalanie łącznie stanowią 34,5% składu fazowego, diopsyd należący do piroksenów stanowi 0,8% masowych składu fazowego, natomiast pozostałe minerały wchodzące w skład nowo otrzymanego regolitu stanowią 17% masowych składu fazowego. Otrzymany w ten sposób symulant regolitu otrzymał nazwę: **Górnośląski Symulant Regolitu (GSR)**.

Skład fazowy symulanta GSR porównano ze składami fazowymi wybranych próbek regolitu księżycowego pozyskanych w trakcie misji kosmicznych. Zestawienie to przedstawiono w Tabeli 12.

Tabela 12. Zestawienie składu fazowego wybranych próbek regolitu księżycowego ze składem fazowym symulanta GSR [% mas.]

Faza	Apollo 11	Apollo 14	Apollo 16	GSR	Chang'E-5
Szkliwo	43	59,1	49,7	47,7	15,5
Plagioklasy	15,8	17,6	38,7	34,5	30,4
Pirokseny	28,1	10,2	1	0,8	44,5
Oliwiny	6,5	3,5	0	0	3,6
Ilmenit	6	0,5	0	0	6
Pozostałe	0,6	9,1	10,6	17	0

Górnośląski Symulant Regolitu pod względem składu fazowego zbliżony jest do próbki regolitu pobranej przez astronautów w trakcie trwania misji Apollo 16. Pobrany wtedy regolit pochodził z obszaru wyżyny Kartezjusza, przez co zalicza się do regolitu księżycowego typu górskiego. GSR podobnie jak regolit pobrany w trakcie misji Apollo 16 nie zawiera w swoim składzie oliwinów oraz ilmenitu. Oba materiały cechuje też niewielka zawartość piroksenów (GSR – 0,8%, Apollo 16 – 1%), zbliżona ilość szkliwa (GSR – 47,7%, Apollo 16 – 49,7%), podobna zawartość plagioklazów (GSR – 34,5%, Apollo 16 – 38,7%) oraz stosunkowo wysoki udział pozostałych faz (GSR – 17%, Apollo 16 – 10,6%). W przypadku pozostałych, przedstawionych tu materiałów, podobieństwo składu fazowego próbek regolitu księżycowego do symulanta GSR jest mniejsze.

Zmierzona dla symulanta GSR wartość $D_v(50)$ równa $44,6\text{ }\mu\text{m}$ mieści się w zakresie średniej wielkości ziaren oznaczonych dla regolitu księżycowego, natomiast gęstość symulanta GSR równa $2,45\text{ g/cm}^3$ również zawiera się w granicach gęstości zmierzonej dla pokrywającego powierzchnię Księżyca regolitu.

Należy w tym miejscu pamiętać, że skład fazowy regolitu księżycowego jest mocno zróżnicowany. W zależności od miejsca pobrania próbki, regolit podlegał niepowtarzalnym procesom, których owocem stała się dojrzała, w pełni ukształtowana gleba księżycowa. Równolegle, popioły elektrowniane, również charakteryzuje się zmiennym składem fazowym zależnym od wielu czynników (m.in. rodzaj węgla, typ kotła, a nawet warunki atmosferyczne). Eksperymenty związane z odwzorowaniem na Ziemi księżycowego habitatu, budownictwem kosmicznym czy pozyskiwaniem księżycowych zasobów nie wymagają jednak użycia symulanta regolitu księżycowego w przypadku, którego ścisła kontrola składu fazowego odgrywałaby dużą rolę. W tym wypadku, popioły elektrowniane, których skład fazowy podlega pewnym fluktuacjom mają szansę okazać trafnym wyborem.

Zalety tego rodzaju rozwiązania zostały dostrzeżone przez rynek. Stworzonym w ramach przedstawionych badań symulantem GSR zainteresowały się dwie firmy mające siedziby na południu Polski. Firma Noctuo testuje symulant GSR jako napełniacz polimerowych materiałów kompozytowych przeznaczonych do druku 3D w technologii osadzania topionego materiału (FFF). Użycie regolitu pozwoli na zmniejszenie masy tworzyw sztucznych, które astronauta będą musieli zabrać ze sobą z Ziemi, dzięki zastąpieniu części tworzywa wypełniaczem regolitowym. Równolegle, firma 4D Fusion, współpracująca z Europejską Agencją Kosmiczną, podjęła się wytwarzania sztyftów polimerowo – regolitowych do druku 3D w technologii o nazwie własnej BFG. Wytworzony sztyfty zawierają od 45 do 60% masowych napełniacza w postaci, wytworzonego w trakcie opisanych badań, symulanta GSR podczas gdy rolę osnowy pełnił poliamid. Sztyfty o zawartości napełniacza 60% (u góry) i 45% (u dołu) przedstawiono na rys. 38.



Rysunek 38. Sztyfty stosowane w technologii BFG z napełnieniem w postaci symulanta GSR

Wytworzone sztyfty służą jako materiał wsadowy do drukarek przypominających klasyczne drukarki stosowane w metodzie FFF. Różnicą jest natomiast obecność tłoka, który odpowiada za równomierne wypływanie materiału tak, aby nie dochodziło do oddzielania się osnowy od napełniacza podczas przechodzenia przez rozgrzaną głowicę drukarki 3D.

W perspektywie dalszych badań popioły elektrowniane mogą też być bazą do wytwarzania symulantów regolitu marsjańskiego. Różnice pomiędzy regolitem księżycowym i marsjańskim dotyczą przede wszystkim zawartości tlenków żelaza. Podczas gdy regolit księżycowy zawiera nieznaczną ich ilość, w regolicie marsjańskim ich udział może osiągać nawet 20% masowych. Niezależnie od tego, podobnie jak w przypadku regolitu księżycowego, regolit marsjański tworzą w większości plagioklasy, pirokseny oraz oliwiny. Rozwój badań nad symulantami marsjańskiego regolitu jest ważny również dlatego, że Mars będzie kolejnym celem kolonizacji kosmosu, bezpośrednio po zasiedleniu przez ludzi Księżyca.

6. Wnioski

Wnioski wynikające z przeprowadzonych badań oraz analizy ich wyników:

1. Popioły pochodzące z polskich elektrowni spalających węgiel kamienny wykazują cechy, które wskazują jednoznacznie na ich ogromny potencjał, aby stać się tanimi, łatwo dostępnymi oraz wielkotonażowymi materiałami bazowymi do prostego projektowania wysokojakościowych symulantów regolitu księżycowego. Podstawowym kryterium doboru tych materiałów był ich skład chemiczny i fazowy oraz morfologia i wielkość cząstek popiołowych.
2. Warunkiem koniecznym wytworzenia symulantów regolitu jest wstępna obróbka wysokotemperaturowa popiołów, która powoduje modyfikację składu fazowego, w tym udziału fazy szklistej.
3. Względnie szeroki zakres składu chemicznego/fazowego, popiołów pochodzących z różnego typu kotłów opalanych węglem kamiennym, pozwala na elastyczne projektowanie kompozycji symulantów regolitu, dostosowując je do rzeczywistych typów regolitów o składzie zależnym od lokalizacji (regolit górski, morski, mieszany).
4. Opracowany symulant regolitu, określony roboczo jako Górnośląski Symulant Regolitu (GSR), jak wykazały badania, nadaje się do łatwiej konsolidacji cieplnej i wytwarzania konstrukcyjnych materiałów. Pozwoli to na opracowanie podstaw technologii konsolidacji spiekania elementów konstrukcyjnych w warunkach księżycowego środowiska.
5. Wytworzone materiały konstrukcyjne (cegły księżycowe) wykazują zadawalający stopień ekranowania promieniowania jonizującego, na które narażeni będą astronauta w trakcie długotrwałego przebywania na powierzchni Księżyca.
6. Ponadto, popioły elektrowniane zarówno w formie proszków, jak i skonsolidowanych materiałów dedykowanych zastosowaniom budowlanym (konstrukcyjnym) nie wykazują efektu toksycznego wobec ludzkiego organizmu.

Bibliografia

1. Zhang, P., Dai, W., Niu, R., Zhang, G., Liu, G., Liu, X., ..., & Gao, M. (2023). Overview of the lunar in situ resource utilization techniques for future lunar missions. *Space: Science & Technology*, 3, 0037.
2. Launius, R. D. (1994). Apollo: A retrospective analysis (No. NASA-TM-109853).
3. Sanders, G. B., & Larson, W. E. (2013). Progress made in lunar in situ resource utilization under NASA's exploration technology and development program. *Journal of Aerospace Engineering*, 26(1), 5-17.
4. Heiken, G., Vaniman, D., & French, B. M. (Eds.). (1991). Lunar sourcebook: A user's guide to the Moon (No. 1259). Cup Archive.
5. Radl, A., Milicevic Neumann, K., Wotruba, H., Clausen, E., & Friedrich, B. (2023). From lunar regolith to oxygen and structural materials: an integrated conceptual design. *CEAS Space Journal*, 15(4), 585-595.
6. Hadler, K., Martin, D. J. P., Carpenter, J., Cilliers, J. J., Morse, A., Starr, S., ... & Meurisse, A. (2020). A universal framework for Space Resource Utilisation (SRU). *Planetary and space science*, 182, 104811.
7. Yao, Y., Wang, L., Zhu, X., Tu, W., Zhou, Y., Liu, R., ... & Zou, Z. (2022). Extraterrestrial photosynthesis by Chang'E-5 lunar soil. *Joule*, 6(5), 1008-1014.
8. Smith, M., Craig, D., Herrmann, N., Mahoney, E., Krezel, J., McIntyre, N., & Goodliff, K. (2020, March). The artemis program: An overview of nasa's activities to return humans to the moon. In *2020 IEEE aerospace conference* (pp. 1-10). IEEE.
9. Creech, S., Guidi, J., & Elburn, D. (2022, March). Artemis: an overview of NASA's activities to return humans to the Moon. In *2022 IEEE aerospace conference (aero)* (pp. 1-7). IEEE.
10. Xu, L., Li, H., Pei, Z., Zou, Y., & Wang, C. (2022). A brief introduction to the international lunar research station program and the interstellar express mission. *Chin. J. Space Sci*, 42(4), 511-513.
11. Sefton-Nash, E. (2020). Preface to the special issue on "Science and exploration of lunar resources with ESA's PROSPECT". *Planetary and Space Science*, 190, 104964.

12. Crawford, I. (2017). Why we should build a Moon Village. *Astronomy & Geophysics*, 58(6), 6-18.
13. Crawford, I. A., & Joy, K. H. (2014). Lunar exploration: opening a window into the history and evolution of the inner Solar System. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2024), 20130315.
14. Duke, M. B., Gaddis, L. R., Taylor, G. J., & Schmitt, H. H. (2006). Development of the Moon. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 60(1), 597-655.
15. Schränk, D. G., Sharpe, B. L., Cooper, B. L., & Thangavelu, M. (2007). *The Moon: Resources, future development, and settlement*. New York, NY: Praxis.
16. Anand, M., Crawford, I. A., Balat-Pichelin, M., Abanades, S., Van Westrenen, W., Péraudeau, G., ... & Seboldt, W. (2012). A brief review of chemical and mineralogical resources on the Moon and likely initial in situ resource utilization (ISRU) applications. *Planetary and Space Science*, 74(1), 42-48.
17. Crawford, I. A. (2015). Lunar resources: A review. *Progress in Physical Geography*, 39(2), 137-167.
18. Huang, Z. (2023). Lunar mineral distribution. In *Encyclopedia of lunar science* (pp. 738-741). Cham: Springer International Publishing.
19. Shervais, J. W., Taylor, L. A., & Lindstrom, M. M. (1985). Apollo 14 mare basalts: Petrology and geochemistry of clasts from consortium breccia 14321. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 90(S02), C375-C395.
20. Silberberg, R., Tsao, C. H., Adams Jr, J. H., & Letaw, J. R. (1985). Radiation transport of cosmic ray nuclei in lunar material and radiation doses. In *Lunar bases and space activities of the 21st century* (p. 663).
21. Greenhagen, B. T., Lucey, P. G., Wyatt, M. B., Glotch, T. D., Allen, C. C., Arnold, J. A., ... & Paige, D. A. (2010). Global silicate mineralogy of the Moon from the Diviner Lunar Radiometer. *Science*, 329(5998), 1507-1509.
22. Schwandt, C., Hamilton, J. A., Fray, D. J., & Crawford, I. A. (2012). The production of oxygen and metal from lunar regolith. *Planetary and Space Science*, 74(1), 49-56.

23. Wieczorek, M. A., Weiss, B. P., & Stewart, S. T. (2012). An impactor origin for lunar magnetic anomalies. *Science*, 335(6073), 1212-1215.
24. Bogatikov, O. A., Gorshkov, A. I., Mokhov, A. V., Kartashov, P. M., Ashikhmina, N. A., & Magazina, L. O. (2002). New finds of native metals in a lunar regolith from the Crises Sea. In *Doklady earth sciences* (Vol. 382, No. 1, pp. 83-85). Pleiades Publishing, Ltd.(Плеядес Паблишинг, Лтд).
25. Anand, M. (2010). Lunar water: a brief review. *Earth, Moon, and Planets*, 107(1), 65-73.
26. Saal, A. E., Hauri, E. H., Cascio, M. L., Van Orman, J. A., Rutherford, M. C., & Cooper, R. F. (2008). Volatile content of lunar volcanic glasses and the presence of water in the Moon's interior. *Nature*, 454(7201), 192-195.
27. Li, S., & Milliken, R. E. (2014, March). Quantitative mapping of hydration in lunar pyroclastic deposits: Insights into water from the lunar interior. In 45th Annual Lunar and Planetary Science Conference (No. 1777, p. 2012).
28. Zhou, C., Tang, H., Li, X., Zeng, X., Mo, B., Yu, W., ... & Wen, Y. (2022). Chang'E-5 samples reveal high water content in lunar minerals. *Nature Communications*, 13(1), 5336.
29. Wurz, P. (2005, December). Solarwind composition. In *The Dynamic Sun: Challenges for Theory and Observations* (Vol. 600).
30. Tronchetti, F. (2009). The exploitation of natural resources of the Moon and other celestial bodies: a proposal for a legal regime (Vol. 4). Martinus Nijhoff Publishers.
31. Li, S., Lucey, P. G., Milliken, R. E., Hayne, P. O., Fisher, E., Williams, J. P., ... & Elphic, R. C. (2018). Direct evidence of surface exposed water ice in the lunar polar regions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(36), 8907-8912.
32. Colaprete, A., Schultz, P., Heldmann, J., Wooden, D., Shirley, M., Ennico, K., ... & Sollitt, L. (2010). Detection of water in the LCROSS ejecta plume. *science*, 330(6003), 463-468.
33. Fisher, E. A., Lucey, P. G., Lemelin, M., Greenhagen, B. T., Siegler, M. A., Mazarico, E., ... & Zuber, M. T. (2017). Evidence for surface water ice in the lunar

- polar regions using reflectance measurements from the Lunar Orbiter Laser Altimeter and temperature measurements from the Diviner Lunar Radiometer Experiment. *Icarus*, 292, 74-85.
34. Sowers, G. F., & Dreyer, C. B. (2019). Ice mining in lunar permanently shadowed regions. *New Space*, 7(4), 235-244.
35. Wasilewski, T. G. (2021). Lunar thermal mining: Phase change interface movement, production decline and implications for systems engineering. *Planetary and Space Science*, 199, 105199.
36. Sargeant, H. M., Abernethy, F. A. J., Anand, M., Barber, S. J., Landsberg, P., Sheridan, S., ... & Morse, A. (2020). Feasibility studies for hydrogen reduction of ilmenite in a static system for use as an ISRU demonstration on the lunar surface. *Planetary and Space Science*, 180, 104759.
37. Sargeant, H. M., Barber, S. J., Anand, M., Abernethy, F. A., Sheridan, S., Wright, I. P., & Morse, A. D. (2021). Hydrogen reduction of lunar samples in a static system for a water production demonstration on the Moon. *Planetary and Space Science*, 205, 105287.
38. Lee, K. A., Oryshchyn, L., Paz, A., Reddington, M., & Simon, T. M. (2013). The ROxygen project: Outpost-scale lunar oxygen production system development at Johnson Space Center. *Journal of Aerospace Engineering*, 26(1), 67-73.
39. Kesterke, D. G. (1971). Electrowinning of oxygen from silicate rocks (Vol. 7587). US Department of Interior, Bureau of Mines.
40. Schreiner, S. S., Sibille, L., Dominguez, J. A., & Hoffman, J. A. (2016). A parametric sizing model for Molten Regolith Electrolysis reactors to produce oxygen on the Moon. *Advances in Space Research*, 57(7), 1585-1603.
41. Wang, D., Gmitter, A. J., & Sadoway, D. R. (2011). Production of oxygen gas and liquid metal by electrochemical decomposition of molten iron oxide. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(6), E51.
42. Li, C., Wei, K., Li, Y., Ma, W., Zhao, S., Yu, H., ... & Liu, J. (2022). Theoretical calculation and experimental verification of the vacuum thermal decomposition process of lunar silicon oxide. *Vacuum*, 202, 111162.

43. Ellery, A. (2022). Generating and storing power on the moon using in situ resources. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering*, 236(6), 1045-1063.
44. Li, X., Yu, W., Wang, S., Li, S., Tang, H., Li, Y., ... & Ouyang, Z. (2012). Condition of solar radiation on the Moon. In *Moon: Prospective energy and material resources* (pp. 347-365). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
45. Sen, S., Ray, C. S., & Reddy, R. G. (2005). Processing of lunar soil simulant for space exploration applications. *Materials Science and Engineering: A*, 413, 592-597.
46. Balasubramaniam, R., Gokoglu, S., & Hegde, U. (2010). The reduction of lunar regolith by carbothermal processing using methane. *International Journal of Mineral Processing*, 96(1-4), 54-61.
47. Fiore, V., Scalici, T., Di Bella, G., & Valenza, A. (2015). A review on basalt fibre and its composites. *Composites Part B: Engineering*, 74, 74-94.
48. Xing, D., Xi, X. Y., Guo, Z. S., Yue, X., Hao, B., Liang, C. G., ... & Ma, P. C. (2020). Study on the feasibility of preparing a continuous fibre using lunar soil simulant. *Sci. Sin. Tech*, 12, 1625-1633.
49. Tucker, D. S., Ethridge, E., & Curreri, P. (1992). Glass fiber processing for the Moon/Mars program: Center director's discretionary fund final report (No. NASA-TM-108379).
50. Guo, Z. S., Xing, D., Xi, X. Y., Yue, X., Liang, C. G., Hao, B., ... & Ma, P. C. (2022). Production of fibres from lunar soil: feasibility, applicability and future perspectives. *Advanced Fiber Materials*, 4(5), 923-937.
51. Zheng, Y., Wang, S., Ouyang, Z., Zou, Y., Liu, J., Li, C., ... & Feng, J. (2009). CAS-1 lunar soil simulant. *Advances in Space Research*, 43(3), 448-454.
52. Becker T, Lüking A, Meinert T, Panajotovic S, Romero J. (2019) MoonFibre - Fibres from lunar regolith. Preprint;1-9.
53. Lim, S., Prabhu, V. L., Anand, M., & Taylor, L. A. (2017). Extra-terrestrial construction processes—Advancements, opportunities and challenges. *Advances in Space Research*, 60(7), 1413-1429.

54. Wilhelm, S., & Curbach, M. (2014). Review of possible mineral materials and production techniques for a building material on the moon. *Structural Concrete*, 15(3), 419-428.
55. Rousek, T., Eriksson, K., & Doule, O. (2012). SinterHab. *Acta Astronautica*, 74, 98-111.
56. Ruess, F., Schaenzlin, J., & Benaroya, H. (2006). Structural design of a lunar habitat. *Journal of Aerospace Engineering*, 19(3), 133-157.
57. Miller, J., Taylor, L., Zeitlin, C., Heilbronn, L., Guetersloh, S., DiGiuseppe, M., ... & Murakami, T. (2009). Lunar soil as shielding against space radiation. *Radiation Measurements*, 44(2), 163-167.
58. Pletka, B. J. (1993). Processing of lunar basalt materials. *Resources of near-Earth space*, 325.
59. Travitzky, N., Bonet, A., Dermeik, B., Fey, T., Filbert-Demut, I., Schlier, L., ... & Greil, P. (2014). Additive manufacturing of ceramic-based materials. *Advanced engineering materials*, 16(6), 729-754.
60. Khoshnevis, B., Bodiford, M., Burks, K., Ethridge, E., Tucker, D., Kim, W., ... & Fiske, M. (2005, January). Lunar contour crafting-a novel technique for ISRU-based habitat development. In *43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit* (p. 538).
61. Song, J., & Zhou, Q. (2015). 3D printing technology for a Moon outpost exploiting lunar soil. *Huazhong Architecture*, 3, 33-42.
62. Cesaretti, G., Dini, E., De Kestelier, X., Colla, V., & Pambaguian, L. (2014). Building components for an outpost on the Lunar soil by means of a novel 3D printing technology. *Acta Astronautica*, 93, 430-450.
63. Isachenkov, M., Chugunov, S., Akhatov, I., & Shishkovsky, I. (2021). Regolith-based additive manufacturing for sustainable development of lunar infrastructure—An overview. *Acta Astronautica*, 180, 650-678.
64. Imhof, B., Urbina, D., Weiss, P., Sperl, M., Hoheneder, W., Wacławicek, R., ... & Preisinger, C. (2017, September). Advancing solar sintering for building a base on the Moon. In *68th International Astronautical Congress (IAC)*, Adelaide, Australia (pp. 25-29).

65. Taylor, L. A., & Meek, T. T. (2005). Microwave sintering of lunar soil: properties, theory, and practice. *Journal of Aerospace Engineering*, 18(3), 188-196.
66. Srivastava, V., Lim, S., & Anand, M. (2016). Microwave processing of lunar soil for supporting longer-term surface exploration on the Moon. *Space Policy*, 37, 92-96.
67. Allan, S. M., Merritt, B. J., Griffin, B. F., Hintze, P. E., & Shulman, H. S. (2013). High-temperature microwave dielectric properties and processing of JSC-1AC lunar simulant. *Journal of Aerospace Engineering*, 26(4), 874-881.
68. Fateri, M., Cowley, A., Kolbe, M., Garcia, O., Sperl, M., & Cristoforetti, S. (2019). Localized microwave thermal posttreatment of sintered samples of lunar simulant. *Journal of Aerospace Engineering*, 32(4), 04019051.
69. Zhou, C., Tang, H., Li, X., Zeng, X., Yu, W., Mo, B., ... & Zou, Y. (2021). Effects of ilmenite on the properties of microwave-sintered lunar regolith simulant. *Journal of Aerospace Engineering*, 34(6), 06021006.
70. Meurisse, A., Beltzung, J. C., Kolbe, M., Cowley, A., & Sperl, M. (2017). Influence of mineral composition on sintering lunar regolith. *Journal of Aerospace Engineering*, 30(4), 04017014.
71. Ellery, A. (2022). Leveraging in situ resources for lunar base construction. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 49(5), 657-674.
72. Hintze, P., Curran, J., & Back, T. (2009, January). Lunar surface stabilization via sintering or the use of heat cured polymers. In 47th AIAA Aerospace sciences meeting including the new horizons forum and aerospace exposition (p. 1015).
73. Meurisse, A., Makaya, A., Willsch, C., & Sperl, M. J. A. A. (2018). Solar 3D printing of lunar regolith. *Acta Astronautica*, 152, 800-810.
74. Taylor, S. L., Jakus, A. E., Koube, K. D., Ibeh, A. J., Geisendorfer, N. R., Shah, R. N., & Dunand, D. C. (2018). Sintering of micro-trusses created by extrusion-3D-printing of lunar regolith inks. *Acta Astronautica*, 143, 1-8.,
75. Taylor, S. R., & McLennan, S. (2009). Planetary crusts: Their composition, origin and evolution (Vol. 10). Cambridge University Press.

76. Jaumann, R., Hiesinger, H., Anand, M., Crawford, I. A., Wagner, R., Sohl, F., ... & Oberst, J. (2012). Geology, geochemistry, and geophysics of the Moon: Status of current understanding. *Planetary and Space Science*, 74(1), 15-41.
77. Melosh, H. J. (2011). *Planetary surface processes* (Vol. 13). Cambridge University Press.
78. Papike, J. J., Simon, S. B., & Laul, J. C. (1982). The lunar regolith: Chemistry, mineralogy, and petrology. *Reviews of Geophysics*, 20(4), 761-826.
79. Jin, Y. Q., Fa, W., & Wieczorek, M. A. (2010, March). Preliminary analysis of microwave brightness temperature of the lunar surface from Chang-E 1 multi-channel radiometer observation and inversion of regolith layer thickness. In 41st Annual Lunar and Planetary Science Conference (No. 1533, p. 1331).
80. Hiesinger, H., & Head III, J. W. (2006). New views of lunar geoscience: An introduction and overview. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 60(1), 1-81.
81. MetBull, 2022, The Meteoritical Bulletin Database, The Meteoritical Society; <https://www.lpi.usra.edu/meteor/> (dostęp dnia: 31.08.12.2025.)
82. Przylibski, T. A., Blutstein, K., Szczęśniewicz, M., & Łuszczek, K. (2023). Pierwsza tona Księżyca na Ziemi. *Acta Societatis Metheoriticae Polonorum*, 14, 163-182.
83. Lucey, P. G. (2004). Mineral maps of the Moon. *Geophysical Research Letters*, 31(8).
84. McKay, D. S., & Ming, D. W. (1990). Properties of lunar regolith. In *Developments in soil science* (Vol. 19, pp. 449-462). Elsevier.
85. Taylor, L. A., Patchen, A., Taylor, D. H. S., Chambers, J. G., & McKay, D. S. (1996). X-ray digital imaging petrography of lunar mare soils: Modal analyses of minerals and glasses. *Icarus*, 124(2), 500-512.
86. Labotka, T. C., Kempa, M. J., White, C., Papike, J. J., & Laul, J. C. (1980). The lunar regolith-comparative petrology of the Apollo sites. In *Lunar and Planetary Science Conference, 11th, Houston, TX, March 17-21, 1980, Proceedings. Volume 2.*(A82-22296 09-91) New York, Pergamon Press, 1980, p. 1285-1305. (Vol. 11, pp. 1285-1305).

87. Papike, J. J., Simon, S. B., & Laul, J. C. (1982). The lunar regolith: Chemistry, mineralogy, and petrology. *Reviews of Geophysics*, 20(4), 761-826.
88. Yang, W., Chen, Y., Wang, H., Tian, H. C., Hui, H., Xiao, Z., ... & Wu, F. Y. (2022). Geochemistry of impact glasses in the Chang'e-5 regolith: Constraints on impact melting and the petrogenesis of local basalt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 335, 183-196.
89. Cao, Z., Wang, X., Chen, Y., Li, C., Zhao, S., Li, Y., ... & Liu, J. (2025). Nature of space-weathered rims on Chang'e-5 lunar soil grains. *Earth and Planetary Science Letters*, 658, 119327.
90. Zhang, H., Zhang, X., Zhang, G., Dong, K., Deng, X., Gao, X., ... & Yang, M. (2022). Size, morphology, and composition of lunar samples returned by Chang'E-5 mission. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 65(2), 229511.
91. Rasera, J. N., Cilliers, J. J., Lamamy, J. A., & Hadler, K. (2020). The beneficiation of lunar regolith for space resource utilisation: A review. *Planetary and Space Science*, 186, 104879.
92. Williams, R. J., & Jadwick, J. J. (1980). *Handbook of lunar materials* (No. NASA-RP-1057).
93. Heywood, H. (1971). Particle size and shape distribution for lunar fines sample 12057, 72. In *Proceedings of the Lunar Science Conference*, vol. 2, p. 1989 (Vol. 2, p. 1989).
94. Mahmood, A. R. S. H. U. D., Mitchell, J. K., & Carrier III, W. D. (1974). Grain orientation in lunar soil. In *Lunar Science Conference, 5th, Houston, Tex., March 18-22, 1974, Proceedings. Volume 3.*(A75-39540 19-91) New York, Pergamon Press, Inc., 1974, p. 2347-2354. (Vol. 5, pp. 2347-2354).
95. Florenskii, K. P., Bazilevskii, A. T., & Ivanov, A. V. (1975). Role of exogenous factors in lunar surface formation. *Kosmokhimiya Luny i planet*, 439-452.
96. Slyuta, E. N. (2014). Physical and mechanical properties of the lunar soil (a review). *Solar System Research*, 48(5), 330-353.
97. Carrier III, W. D. (1973). Lunar soil grain size distribution. *The moon*, 6(3), 250-263.

98. Durgunoglu, H. T., & Mitchell, J. K. (1973). Static penetration resistance of soils (No. SSL-SER-14-ISSUE-24).
99. Fechtig, H., Gentner, W., Hartung, J. B., Nagel, K., Neukum, G., Schneider, E., & Storzer, D. (1977). Microcraters of lunar samples. NASA special publication, 370, 585-603.
100. Costes, N. C., Carrier, W. D., Mitchell, J. K., & Scott, R. F. (1970). Apollo 11 soil mechanics investigation. *Science*, 167(3918), 739-741.
101. Chamberlain, J. W., & Watkins, C. (1972). The Apollo 15 lunar samples. Houston.
102. Cadenhead, D. A., Stetter, J. R., & Buerger, W. G. (1974). Pore structure in lunar samples. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(2), 322-336.
103. Horai, K. I., & Winkler Jr, J. L. (1976, April). Thermal diffusivity of four Apollo 17 rock samples. In In: Lunar Science Conference, 7th, Houston, Tex., March 15-19, 1976, Proceedings. Volume 3.(A77-34651 15-91) New York, Pergamon Press, Inc., 1976, p. 3183-3204. (Vol. 7, pp. 3183-3204).
104. Horai, K., & Winkler Jr, J. L. (1980). Thermal diffusivity of two Apollo 11 samples, 10020, 44 and 10065, 23 Effect of petrofabrics on the thermal conductivity of porous lunar rocks under vacuum. In In: Lunar and Planetary Science Conference, 11th, Houston, TX, March 17-21, 1980, Proceedings. Volume 3.(A82-22351 09-91) New York, Pergamon Press, 1980, p. 1777-1788. (Vol. 11, pp. 1777-1788).
105. Duke, M. B., Woo, C. C., Bird, M. L., Sellers, G. A., & Finkelman, R. B. (1970). Lunar soil: Size distribution and mineralogical constituents. *Science*, 167(3918), 648-650.
106. Mitchell, J. K., Carrier III, W. D., Houston, W. N., Scott, R. F., Bromwell, L. G., Durgunoglu, H. T., ... & Costes, N. C. (1972). Soil mechanics. Apollo 16: Preliminary Science report, 315, 8-1.
107. Sibille, L., Carpenter, P., Schlagheck, R., & French, R. A. (2006). Lunar regolith simulant materials: recommendations for standardization, production, and usage (No. NASA/TP-2006-214605).

108. Rickman, D. L., Wilson, S. A., Stoeser, D. B., Weinstein, M. A., & Edmunson, J. E. (2013). Manufacture of lunar regolith simulants (No. M-1367).
109. Slabic, A., Gruener, J. E., Kovtun, R. N., Rickman, D. L., Sibille, L., Oravec, H. A., ... & Keprta, S. (2024). Lunar Regolith Simulant User's Guide: Revision A (No. NASA/TM-20240011783). National Aeronautics and Space Administration.
110. McKay, D. S., & Blacic, J. D. (1991). Workshop on production and uses of simulated lunar materials. *Production and Uses of Simulated Lunar Materials*.
111. Weiblen, P., Murawa, M., & Reid, K. (1990). Preparation of simulants for lunar surface materials. *Engineering, construction, and operations in space II*, 98-106.
112. Battler, M. M., & Spray, J. G. (2009). The Shawmere anorthosite and OB-1 as lunar highland regolith simulants. *Planetary and Space Science*, 57(14-15), 2128-2131.
113. Stoeser, D., Rickman, D., & Wilson, S. (2011). Design and specifications for the highland regolith prototype simulants NU-LHT-1M and-2M (No. NASA/TM-2010-216438).
114. Li, Y., Liu, J., Zou, Y., Ouyang, Z., Zheng, Y., & Yue, Z. (2011). Two lunar mare soil simulants. *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 85(5), 1016-1021.
115. McKay, D. S., Carter, J. L., Boles, W. W., Allen, C. C., & Allton, J. H. (1994). JSC-1: A new lunar soil simulant. *Engineering, construction, and operations in space IV*, 2, 857-866.
116. Arslan, H., Batiste, S., & Sture, S. (2010). Engineering properties of lunar soil simulant JSC-1A. *Journal of Aerospace Engineering*, 23(1), 70-83.
117. Kanamori, H., Udagawa, S., Yoshida, T., Matsumoto, S., & Takagi, K. (1998). Properties of lunar soil simulant manufactured in Japan. In *Space 98* (pp. 462-468).
118. GCAS (Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences), NAOC (National Astronomical Observatories of the Chinese Academy of Sciences). GSB01-2186-2008: CRM of Low-Titanium Basaltic Chinese Lunar Regolith Simulant, Beijing: China Association for Standardization, 2008.

119. Ryu, B. H., Wang, C. C., & Chang, I. (2018). Development and geotechnical engineering properties of KLS-1 lunar simulant. *Journal of Aerospace Engineering*, 31(1), 04017083.
120. Cesaretti, G., Dini, E., De Kestelier, X., Colla, V., & Pambaguian, L. (2014). Building components for an outpost on the Lunar soil by means of a novel 3D printing technology. *Acta Astronautica*, 93, 430-450.
121. Desai, C. S., Saadatmanesh, H., & Allen, T. (1992). Mechanical properties of compacted lunar simulant using new vacuum triaxial equipment. *Engineering, Construction, and Operations in space-III: Space 1992*, 2, 1240-1249.
122. Rickman, D. L. (2010). Preliminary Geological Findings on the BP-1 Simulant (No. M10-0709).
123. Zheng, Y., Wang, S., Ouyang, Z., Zou, Y., Liu, J., Li, C., ... & Feng, J. (2009). CAS-1 lunar soil simulant. *Advances in Space Research*, 43(3), 448-454.
124. He, X. X., Xiao, L., Huang, J., Wan, C. H., Wu, T., Gao, R., ... & He, Q. (2010, March). Lunar regolith simulant CUG-1A. In *41st Annual Lunar and Planetary Science Conference* (No. 1533, p. 1183).
125. Jiang, M., Li, L., & Sun, Y. (2012). Properties of TJ-1 lunar soil simulant. *Journal of Aerospace Engineering*, 25(3), 463-469.
126. Li C, Xie K, Liu A, Shi Z. The preparation and characterization of NEU lunar soil simulants. *JOM* 2019;71(4):1471-6
127. Curreri, P. A., Ethridge, E. C., Hudson, S. B., Miller, T. Y., Grugel, R. N., Sen, S., & Sadoway, D. R. (2006). Process Demonstration For Lunar In Situ Resource Utilization-Molten Oxide Electrolysis (MSFC Independent Research and Development Project No. 5-81) (No. M-1169).
128. Mendell, W. W. (1985). Lunar bases and space activities of the 21st century.
129. A. Freundlich, T. Kubricht, A. Ignatiev M.S. El - Genk (Ed.), *Proceedings of the Space Technology & Applications International Forum*, Am. Inst. Physics (1998), pp. 660-665
130. Wilson, J. W. (1991). Transport methods and interactions for space radiations (Vol. 1257). National Aeronautics and Space Administration, Office of Management, Scientific and Technical Information Program.

131. Ray, C. S., Reis, S. T., Sen, S., & O'Dell, J. S. (2010). JSC-1A lunar soil simulant: Characterization, glass formation, and selected glass properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(44-49), 2369-2374.
132. Liu, Y., & Taylor, L. A. (2011). Characterization of lunar dust and a synopsis of available lunar simulants. *Planetary and Space Science*, 59(14), 1769-1783.
133. Zheng, Y., Wang, S., Ouyang, Z., Zou, Y., Liu, J., Li, C., ... & Feng, J. (2009). CAS-1 lunar soil simulant. *Advances in Space Research*, 43(3), 448-454.
134. Lemougna, P. N., Wang, K. T., Tang, Q., Nzeukou, A. N., Billong, N., Melo, U. C., & Cui, X. M. (2018). Review on the use of volcanic ashes for engineering applications. *Resources, Conservation and Recycling*, 137, 177-190.
135. Siddique, R. (2011). Effect of volcanic ash on the properties of cement paste and mortar. *Resources, Conservation and Recycling*, 56(1), 66-70.
136. Jiang, M., Li, L., & Sun, Y. (2012). Properties of TJ-1 lunar soil simulant. *Journal of Aerospace Engineering*, 25(3), 463-469.
137. Zeng, X., Wilkinson, R. A., Agui, J. H., Fromwiller, K., & Larsen, B. (2010). An Experimental Investigation of Size Sorting of Lunar Simulants in Terrestrial and Lunar Gravity. In *Earth and Space 2010: Engineering, Science, Construction, and Operations in Challenging Environments* (pp. 21-28).
138. Marzulli, V., & Cafaro, F. (2019). Geotechnical properties of uncompacted DNA-1A lunar simulant. *Journal of Aerospace Engineering*, 32(2), 04018153.
139. Li, S., Zhou, Z., Hu, G., & Wu, J. (2024). Preparation and evaluation of GCD-1 lunar regolith simulant based geopolymer activated by solid sodium silicate. *Case Studies in Construction Materials*, 20, e03273.
140. Kobaka, J., Katzer, J., Seweryn, K., & Nauk, C. B. K. P. A. (2023, December). Magnetic separation of lunar regolith as its beneficiation for construction effort on the Moon. In *Proceedings of the 4th Conference on Aerospace Robotics, CARO* (Vol. 4).
141. Katzer, J., Kobaka, J., & Seweryn, K. (2024). A Study of Lunar Regolith Obtained during the Apollo and Luna Space Programs Based on Principal Component Analysis. *Aerospace*, 11(5), 348.

142. Konečný, P., Katzer, J., Kobaka, J., & Seweryn, K. (2023). Estimation of the needed regolith for covering lunar habitat by protective layer. *Artificial Satellites: Journal of Planetary Geodesy*, 58.
143. Katzer, J., Suchocki, C., Błaszczak-Bąk, W., & Damińska-Suchocka, M. (2021). Intensity dataset acquired through laser scanning of lunar and Martian soil simulants. *Data in Brief*, 39, 107616.
144. Katzer, J., & Kobaka, J. (2024). Regolith as raw material for the production of aggregates and concrete-like composites on the Moon. *Archives of Civil Engineering*, 70(4), 199-214.
145. Kobaka, J., Katzer, J., Seweryn, K., Srokosz, P., Bujko, M., & Konečný, P. (2023). A study of lunar soil simulants from construction and building materials perspective.
146. Brzeziński, K., Sokołowska, J. J., & Przybyszewski, B. (2025). Lunar Regolith Improvement by Inducing Interparticle Adhesion with Capillary Forces. *Materials*, 18(10), 2390.
147. Kurek, K., Seweryn, K., Tkacz, A., & Just, G. (2025). Detection of Lunar Regolith Acquired by Excavator Using Radiofrequency (RF) Sensors. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 25(3), 751.
148. Sokołowska, J. J., Woyciechowski, P., & Kalinowski, M. (2021). Rheological properties of lunar mortars. *Applied Sciences*, 11(15), 6961.
149. Khalilidermani, M., & Knez, D. (2023). A Survey on Extraterrestrial Habitation Structures with a Focus on Energy-Saving 3D Printing Techniques. *Applied Sciences*, 13(23), 12913.
150. Knez, D., & Khalilidermani, M. (2021). A review of different aspects of off-earth drilling. *Energies*, 14(21), 7351.
151. Misiak, J. (2022). Geological exploration of the Moon. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 38.
152. Wasilewski, T. G., Barciński, T., & Marchewka, M. (2021). Experimental investigations of thermal properties of icy lunar regolith and their influence on phase change interface movement. *Planetary and Space Science*, 200, 105197.

153. Wasilewski, T. G. (2021). Lunar thermal mining: Phase change interface movement, production decline and implications for systems engineering. *Planetary and Space Science*, 199, 105199.
154. Przylibski, T. A., Szczęsniewicz, M., & Blustein, K. (2024). Czy na Dolnym Śląsku występują naturalne analogi skał księżycowych?. *Przegląd Geologiczny*, 72(1).
155. Kaczmarzyk, M., Gawronski, M., & Piatkowski, G. (2018). Application of Finite Difference Method for determining lunar regolith diurnal temperature distribution. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 49, p. 00052). EDP Sciences.
156. Mrówka, M., Moskal, G., Tomaszewska, A., Mikuśkiewicz, M., & Wagner, P. (2024). Characterisation of different types of power plant ashes as potential lunar regolith simulants. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 149(15), 7965-7972.
157. Tigue, A. A. S., Malenab, R. A. J., Dungca, J. R., Yu, D. E. C., & Promentilla, M. A. B. (2018). Chemical stability and leaching behavior of one-part geopolymer from soil and coal fly ash mixtures. *Minerals*, 8(9), 411.
158. PN-EN 450-1:2012 - Popiół lotny do betonu.
159. Lu, X., Liu, B., Zhang, Q., Wen, Q., Wang, S., Xiao, K., & Zhang, S. (2022). Recycling of coal fly ash in building materials: a review. *Minerals*, 13(1), 25.
160. Harja, M., Teodosiu, C., Isopescu, D. N., Gencel, O., Lutic, D., Ciobanu, G., & Cretescu, I. (2022). Using fly ash wastes for the development of new building materials with improved compressive strength. *Materials*, 15(2), 644.
161. Wang, C. Q., Liu, K., Huang, D. M., Chen, Q., Tu, M. J., Wu, K., & Shui, Z. H. (2022). Utilization of fly ash as building material admixture: Basic properties and heavy metal leaching. *Case Studies in Construction Materials*, 17, e01422.
162. Agencja Rynku Energii. Wynikowe Informacje Statystyczne. <https://www.ure.waw.pl/badania-statystyczne/wynikowe-informacje-statystyczne#2022-rok> 2022 (dostęp: 01.08.2025).
163. Ciepłownictwo: najnowszy raport URE: <https://www.ure.gov.pl/pl/urzed/informacje-ogolne/aktualnosci/10097,Cieplownictwo-najnowszy-raport-URE.html> (dostęp: 1.08.2025)

164. Serwis Rzeczypospolitej Polskiej (2022) Polityka energetyczna Polski do 2040: <https://www.gov.pl/web/klimat/polityka-energetyczna-polski-do-2040-r-przyjeta-przez-rade-ministrow> 2022 (dostęp: 01.08.2025)
165. Tomeczek, J., & Palugniok, H. (2002). Kinetics of mineral matter transformation during coal combustion. *Fuel*, 81(10), 1251-1258.
166. Grau, F., Choo, H., Hu, J. W., & Jung, J. (2015). Engineering behavior and characteristics of wood ash and sugarcane bagasse ash. *Materials*, 8(10), 6962-6977.
167. Vu, D. H., Bui, H. B., Kalantar, B., Bui, X. N., Nguyen, D. A., Le, Q. T., ... & Nguyen, H. (2019). Composition and morphology characteristics of magnetic fractions of coal fly ash wastes processed in high-temperature exposure in thermal power plants. *Applied Sciences*, 9(9), 1964.
168. Li, X., Ma, X., Zhang, S., & Zheng, E. (2013). Mechanical properties and microstructure of class C fly ash-based geopolymer paste and mortar. *Materials*, 6(4), 1485-1495.
169. Jayaranjan, M. L. D., Van Hullebusch, E. D., & Annachhatre, A. P. (2014). Reuse options for coal fired power plant bottom ash and fly ash. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 13(4), 467-486.
170. Collot, A. G. (2006). Matching gasification technologies to coal properties. *International Journal of Coal Geology*, 65(3-4), 191-212.
171. Kimura, N., Omata, K., Kiga, T., Takano, S., & Shikisima, S. (1995). The characteristics of pulverized coal combustion in O₂/CO₂ mixtures for CO₂ recovery. *Energy Conversion and Management*, 36(6-9), 805-808.
172. Iyer, R. (2002). The surface chemistry of leaching coal fly ash. *Journal of hazardous materials*, 93(3), 321-329.
173. Manz, O. E. (1999). Coal fly ash: a retrospective and future look. *Fuel*, 78(2), 133-136.
174. ASTM standard C 618 – 95 Fly Ash Specification: Comparison with Other Specifications, Shortcomings, and Solutions
175. Blissett, R. S., & Rowson, N. A. (2012). A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel*, 97, 1-23.

176. Lu, G. Q., & Do, D. D. (1991). Adsorption properties of fly ash particles for NO_x removal from flue gases. *Fuel processing technology*, 27(1), 95-107.
177. Cokca, E., & Yilmaz, Z. (2004). Use of rubber and bentonite added fly ash as a liner material. *Waste management*, 24(2), 153-164.
178. Petroleum, B. (2018). BP Energy Outlook 2018 Edition. Retrieved from BP Energy Outlook.
179. Ram, L. C., & Masto, R. E. (2014). Fly ash for soil amelioration: a review on the influence of ash blending with inorganic and organic amendments. *Earth-Science Reviews*, 128, 52-74.
180. Ramezaniapour, A. A. (2013). Fly ash. In *Cement replacement materials: Properties, durability, sustainability* (pp. 47-156). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
181. Wesche, K. (1991). *Fly ash in concrete: properties and performance*. CRC Press.
182. Vichaphund, S., Aht-Ong, D., Sricharoenchaikul, V., & Atong, D. (2014). Characteristic of fly ash derived-zeolite and its catalytic performance for fast pyrolysis of *Jatropha* waste. *Environmental technology*, 35(17), 2254-2261.
183. Koukoulzas, N. K., Zeng, R., Perdikatsis, V., Xu, W., & Kakaras, E. K. (2006). Mineralogy and geochemistry of Greek and Chinese coal fly ash. *Fuel*, 85(16), 2301-2309.
184. Belviso, C., Cavalcante, F., & Fiore, S. (2010). Synthesis of zeolite from Italian coal fly ash: differences in crystallization temperature using seawater instead of distilled water. *Waste management*, 30(5), 839-847.
185. Pandian, N. S. (2004). Fly ash characterization with reference to geotechnical applications. *Journal of the Indian Institute of Science*, 84(6), 189.
186. Prashanth, J. P., Sivapullaiah, P. V., & Sridharan, A. (2001). Pozzolanic fly ash as a hydraulic barrier in land fills. *Engineering Geology*, 60(1-4), 245-252.
187. Kolbe, J. L., Lee, L. S., Jafvert, C. T., & Muraka, I. P. (2011). Use of alkaline coal ash for reclamation of a former strip mine.
188. Gaffney, J. S., & Marley, N. A. (2009). The impacts of combustion emissions on air quality and climate—From coal to biofuels and beyond. *Atmospheric environment*, 43(1), 23-36.

189. Nhan, C. T., Graydon, J. W., & Kirk, D. W. (1996). Utilizing coal fly ash as a landfill barrier material. *Waste Management*, 16(7), 587-595.
190. Mollamahmutoğlu, M., & Yilmaz, Y. (2001). Potential use of fly ash and bentonite mixture as liner or cover at waste disposal areas. *Environmental Geology*, 40(11), 1316-1324.
191. Mukherjee, A. B., Zevenhoven, R., Bhattacharya, P., Sajwan, K. S., & Kikuchi, R. (2008). Mercury flow via coal and coal utilization by-products: a global perspective. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(4), 571-591.
192. Moreno, N., Querol, X., Andrés, J. M., Stanton, K., Towler, M., Nugteren, H., ... & Jones, R. (2005). Physico-chemical characteristics of European pulverized coal combustion fly ashes. *Fuel*, 84(11), 1351-1363.
193. Chindaprasirt, P., De Silva, P., Sagoe-Crentsil, K., & Hanjitsuwan, S. (2012). Effect of SiO₂ and Al₂O₃ on the setting and hardening of high calcium fly ash-based geopolymer systems. *Journal of Materials Science*, 47(12), 4876-4883.
194. Lee, S. H., Kim, H. J., Sakai, E., & Daimon, M. (2003). Effect of particle size distribution of fly ash-cement system on the fluidity of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 33(5), 763-768.
195. Wang, S., & Wu, H. (2006). Environmental-benign utilisation of fly ash as low-cost adsorbents. *Journal of hazardous materials*, 136(3), 482-501.
196. Binal, A., Bas, B., & Karamut, O. R. (2016). Improvement of the strength of Ankara Clay with self-cementing high alkaline fly ash. *Procedia engineering*, 161, 374-379.
197. Kizgut, S., Cuhadaroglu, D., & Samanli, S. (2010). Stirred grinding of coal bottom ash to be evaluated as a cement additive. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 32(16), 1529-1539.
198. Kim, B., & Prezzi, M. (2008). Compaction characteristics and corrosivity of Indiana class-F fly and bottom ash mixtures. *Construction and Building Materials*, 22(4), 694-702.
199. Furlong, T., & Hearne, J. (1994). U.S. Patent No. 5,358,760. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

200. Chaulia, P. K., Biswajit, R., & Maity, S. N. (2009). Utilisation of flyash as gainful resource material for green brick making. *Res J Chem Environ*, 13(4), 10-12.
201. Asokan, P., Saxena, M., & Asolekar, S. R. (2005). Coal combustion residues—environmental implications and recycling potentials. *Resources, Conservation and recycling*, 43(3), 239-262.
202. Pimraksa, K., Wilhelm, M., & Wruss, W. (2000). A new approach to the production of bricks made of 100% fly ash. *Tile & brick international*, 16(6), 428-433.
203. Sokolar, R., & Smetanova, L. (2010). Dry pressed ceramic tiles based on fly ash–clay body: Influence of fly ash granulometry and pentasodium triphosphate addition. *Ceramics international*, 36(1), 215-221.
204. Kara, A., Kurama, H., Kara, Y., & Kurama, S. (2004). Utilization of coal combustion fly ash in terracotta bodies. *Key Engineering Materials*, 264, 2513-2516.
205. Rawle, A. (2002). The importance of particle sizing to the coatings industry Part 1: Particle size measurement. *Advances in colour science and technology*, 5(1), 1-12.
206. Kippax, P. (2005). Measuring particle size using modern laser diffraction techniques. *Chemie. De*, 1-2.
207. Tydlitát, V., Trník, A., Scheinherrová, L., Podoba, R., & Černý, R. (2015). Application of isothermal calorimetry and thermal analysis for the investigation of calcined gypsum–lime–metakaolin–water system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 122(1), 115-122.
208. Földvári, M. (2011). Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice (Vol. 213, pp. 1-180). Budapest: Geological Institute of Hungary.
209. Zhang, J., Xu, Y. F., Qian, G., Xu, Z. P., Chen, C., & Liu, Q. (2010). Reinvestigation of dehydration and dehydroxylation of hydrotalcite-like compounds through combined TG-DTA-MS analyses. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(24), 10768-10774.

210. Vágvölgyi, V., Palmer, S. J., Kristóf, J., Frost, R. L., & Horváth, E. (2008). Mechanism for hydrotalcite decomposition: A controlled rate thermal analysis study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 318(2), 302-308.
211. Yan, Z., Wang, Z., Liu, H., Tu, Y., Yang, W., Zeng, H., & Qiu, J. (2015). Decomposition and solid reactions of calcium sulfate doped with SiO₂, Fe₂O₃ and Al₂O₃. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 113, 491-498.
212. Mihara, N., Kuchar, D., Kojima, Y., & Matsuda, H. (2007). Reductive decomposition of waste gypsum with SiO₂, Al₂O₃, and Fe₂O₃ additives. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 9(1), 21-26.
213. Marchal, G. (1925). Recherches sur la décomposition des sulfates métalliques par la chaleur. *Journal de Chimie Physique*, 22, 413-431.
214. Fernández, J., González, F., Pesquera, C., Neves Junior, A., Viana, M. M., & Dweck, J. (2016). Qualitative and quantitative characterization of a coal power plant waste by TG/DSC/MS, XRF and XRD. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125(2), 703-710.
215. Szymański A. (1997) *Mineralogia techniczna*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
216. Szymański, A. (1989). Hardness estimation of minerals, rocks and ceramic materials. *Materials science monographs*. Wydawnictwo Naukowe PWN.
217. Wyderko-Delekta M., Bolewski A. (1995) *Mineralogia spieków i grudek rudnych*. Wydawnictwa AGH
218. Weinberg, R. A., & Hanahan, D. (2000). The hallmarks of cancer. *Cell*, 100(1), 57-70
219. EN ISO 10993 – Biologiczna ocena wyrobów medycznych.
220. Xuan, L., Wang, Y., Qu, C., Yan, Y., Yi, W., Yang, J., ... & Huang, R. (2023). Metabolomics reveals that PS-NPs promote lung injury by regulating prostaglandin B1 through the cGAS-STING pathway. *Chemosphere*, 342, 140108.
221. Niesyto, K., Łyżniak, W., Skonieczna, M., & Neugebauer, D. (2021). Biological in vitro evaluation of PIL graft conjugates: Cytotoxicity characteristics. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(14), 7741.

222. Giercuskiewicz-Hańnik, K., Skonieczna, M., Morak-Młodawska, B., & Jeleń, M. (2025). Design, Synthesis, and Testing of 1, 2, 3-Triazolo-Quinobenzothiazine Hybrids for Cytotoxic and Immunomodulatory Activity. *International Journal of Molecular Sciences*, 26(14), 6920.
223. Apel, K., & Hirt, H. (2004). Reactive oxygen species: metabolism, oxidative stress, and signal transduction. *Annu. Rev. Plant Biol.*, 55(1), 373-399.
224. Starkov, A. A. (2008). The role of mitochondria in reactive oxygen species metabolism and signaling. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1147(1), 37-52.
225. Skonieczna, M., Plasa, K., Borowska, E., Jakubowska, A., Szeja, W., & Kasprzycka, A. (2024). In Vitro Studies of Genistein Lipophilic Derivatives as Potential UV Radiation Protectors. *Pharmaceuticals*, 17(9), 1166.
226. Skonieczna, M., Hejmo, T., Poterala-Hejmo, A., Cieslar-Pobuda, A., & Buldak, R. J. (2017). NADPH oxidases: insights into selected functions and mechanisms of action in cancer and stem cells. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2017(1), 9420539.
227. Skonieczna, M., Hudy, D., Hejmo, T., Buldak, R. J., Adamiec, M., & Kukla, M. (2019). The adipokine vaspin reduces apoptosis in human hepatocellular carcinoma (Hep-3B) cells, associated with lower levels of NO and superoxide anion. *BMC Pharmacology and Toxicology*, 20(1), 58.
228. Deneke, S. M., & Fanburg, B. L. (1989). Regulation of cellular glutathione. *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology*, 257(4), L163-L173.
229. Day, R. M., & Suzuki, Y. J. (2005). Cell proliferation, reactive oxygen and cellular glutathione. Dose-response, 3(3), dose-response.
230. Adamiec-Organisciok, M., Wegrzyn, M., Cienciala, L., Magate, N., Skonieczna, M., & Nackiewicz, J. (2024). Resistance to death pathway induction as a potential targeted therapy in CRISPR/Cas-9 knock-out colorectal cancer cell lines. *Gastroenterology Review/Przegląd Gastroenterologiczny*, 19(2), 112-120.

Spis rysunków i tabel

Rysunki:

Rysunek 1. Blokowy schemat badań

Rysunek 2. Popioły otrzymane z dziewięciu Elektrowni spalających węgiel kamienny

Rysunek 3. Spieczone próbki jednego z badanych popiołów

Rysunek 4. Analiza termograwimetryczna oraz różniczkowa analiza termograwimetryczna badanych popiołów elektrownianych

Rysunek 5. Popioły użyte do badań

Rysunek 6. Dyfraktogram popiołu PE1

Rysunek 7. Dyfraktogram popiołu PE2

Rysunek 8. Dyfraktogram popiołu PE3

Rysunek 9. Dyfraktogram popiołu PE4

Rysunek 10. Krzywe DTG oraz DTA popiołów PE1 oraz PE2

Rysunek 11. Krzywe DTG oraz DTA popiołów PE3 oraz PE4

Rysunek 12. Zdjęcia SEM popiołów PE1 (z lewej strony) oraz PE2 (z prawej strony) w przybliżeniach (od góry) 300, 500 i 1000 razy

Rysunek 13. Zdjęcia SEM popiołów PE3 (z lewej strony) oraz PE4 (z prawej strony) w przybliżeniach (od góry) 300, 500 i 1000 razy

Rysunek 14. Rozkład wielkości ziaren badanych popiołów

Rysunek 15. Dyfraktogram popiołu PE1_S

Rysunek 16. Dyfraktogram popiołu PE2_S

Rysunek 17. Dyfraktogram popiołu PE3_S

Rysunek 18. Dyfraktogram popiołu PE4_S

Rysunek 19. Mapy EDS rozkładu pierwiastków w popiele PE1 spiekany w temperaturach 900 (u góry) oraz 1100°C (u dołu)

Rysunek 20. Mapy EDS rozkładu pierwiastków w popiele PE2 spiekany w temperaturach 900 (u góry) oraz 1100°C (u dołu)

Rysunek 21. Mapy EDS rozkładu pierwiastków w popiele PE3 spiekany w temperaturach 900 (u góry) oraz 1100°C (u dołu)

Rysunek 22. Mapy EDS rozkładu pierwiastków w popiele PE4 spiekany w temperaturach 900 (u góry) oraz 1100°C (u dołu)

Rysunek 23. Przewodnictwo cieplne spieczonego popiołu pochodzącego z Elektrowni nr 1 w zależności od temperatury procesu spiekania

Rysunek 24. Przewodnictwo cieplne spieczonego popiołu pochodzącego z Elektrowni nr 2 w zależności od temperatury procesu spiekania

Rysunek 25. Przewodnictwo cieplne popiołu spieczonego pochodzącego z Elektrowni nr 3 w zależności od temperatury procesu spiekania

Rysunek 26. Przewodnictwo cieplne spieczonego popiołu pochodzącego z Elektrowni nr 4 w zależności od temperatury procesu spiekania

Rysunek 27A. Żywotność komórek HCT116 wobec zmiennych dawek badanych popiołów podczas 72 godzinnej inkubacji

Rysunek 27B. Żywotność komórek NHDF wobec zmiennych dawek badanych popiołów podczas 72 godzinnej inkubacji

Rysunek 27C. Żywotność komórek BEAS-2B wobec zmiennych dawek badanych popiołów podczas 72 godzinnej inkubacji

Rysunek 28A. Żywotność komórek HCT116 wobec spieczonych popiołów podczas 72 godzinnej inkubacji

Rysunek 28B. Żywotność komórek NHDF wobec spieczonych popiołów podczas 72 godzinnej inkubacji

Rysunek 28C. Żywotność komórek BEAS-2B wobec spieczonych popiołów podczas 72 godzinnej inkubacji

Rysunek 29A. Poziom ROS w komórkach HCT116 inkubowanych z popiołami w zmiennych dawkach po 72 godzinach

Rysunek 29B. Poziom ROS w komórkach NHDF inkubowanych z popiołami w zmiennych dawkach po 72 godzinach

Rysunek 29C. Poziom ROS w komórkach BEAS-2B inkubowanych z popiołami w zmiennych dawkach po 72 godzinach

Rysunek 30A. Poziom ROS w komórkach HCT116 inkubowanych ze spieczonymi popiołami po 72 godzinach

Rysunek 30B. Poziom ROS w komórkach NHDF inkubowanych ze spieczonymi popiołami po 72 godzinach

Rysunek 30C. Poziom ROS w komórkach BEAS-2B inkubowanych ze spieczonymi popiołami po 72 godzinach

Rysunek 31A. Poziom całkowitego glutationu w komórkach HCT116 inkubowanych z popiołami w zmiennych dawkach po 72 godzinach

Rysunek 31B. Poziom całkowitego glutationu w komórkach NHDF inkubowanych z popiołami w zmiennych dawkach po 72 godzinach

Rysunek 31C. Poziom całkowitego glutationu w komórkach BEAS-2B inkubowanych z popiołami w zmiennych dawkach po 72 godzinach

Rysunek 32A. Poziom całkowitego glutationu w komórkach HCT116 inkubowanych ze spieczonymi popiołami po 72 godzinach

Rysunek 32B. Poziom całkowitego glutationu w komórkach NHDF inkubowanych ze spieczonymi popiołami po 72 godzinach

Rysunek 32C. Poziom całkowitego glutationu w komórkach BEAS-2B inkubowanych ze spieczonymi popiołami po 72 godzinach

Rysunek 33. Aparatura oraz próbki użyte do badań tłumienia promieniowania jonizującego

Rysunek 34. Dyfraktogram symulanta GSR

Rysunek 35. Krzywe DTG oraz DTA symulanta GSR

Rysunek 36. Zdjęcia SEM symulanta GSR w przybliżeniach (od góry) 300, 500 i 1000 razy

Rysunek 37. Rozkład wielkości ziaren symulanta GSR

Rysunek 38. Szytyfty stosowane w technologii BFG z napełnieniem w postaci symulanta GSR

Tabele:

Tabela 1. Skład mineralny wybranych próbek regolitu księżycowego wyrażony w procentach masowych [% mas.]

Tabela 2. Skład tlenkowy popiołów z elektrowni węglowych w wybranych państwach świata [% mas.]

Tabela 3. Procentowy skład fazowy minerałów zawartych w popiołach elektrownianych użytych do badań [% mas.]

Tabela 4. Skład chemiczny badanych popiołów [% at. (% mas.)]

Tabela 5. Wartości parametrów $D_v(10)$, $D_v(50)$ oraz $D_v(90)$ oznaczone w trakcie analizy rozkładu cząstek [μm]

Tabela 6. Wartości BET oraz gęstości dla badanych popiołów

Tabela 7. Procentowy skład faz zawartych w wygrzewanych popiołach [% mas.]

Tabela 8. Krotność osłabiania promieniowania przechodzącego przez próbkę materiału w stosunku do promieniowania emitowanego przez źródło dla badanych materiałów

Tabela 9. Procentowy skład faz zawartych w materiale GSR [% mas.]

Tabela 10. Wartości parametrów $D_v(10)$, $D_v(50)$ oraz $D_v(90)$ symulanta GSR [μm]

Tabela 11. Wartości BET oraz gęstości symulanta GSR

Tabela 12. Zestawienie składu fazowego wybranych próbek regolitu księżycowego ze składem fazowym symulanta GSR [% mas.]

Streszczenie

rozprawy doktorskiej pt. "Charakterystyka właściwości fizykochemicznych oraz technologicznych symulantów regolitu"

Próby kolonizacji najbliższego Ziemi ciała niebieskiego – Księżyca wymagają stworzenia na jego powierzchni infrastruktury mieszkalnej oraz naukowo-badawczej tzw. habitatu. Z punktu widzenia logistycznego niemożliwe jest dostarczenie tam materiałów budowlanych z Ziemi, dlatego jedyną opcją jest wzniesienie tamtejszej infrastruktury z materiałów znajdujących się na miejscu i tam też przetwarzanych. Pokrywający powierzchnię Księżyca regolit jest jednak praktycznie niedostępny do badań ze względu na jego niewielką ilość znajdującą się na Ziemi oraz bardzo wysoką cenę. Koniecznym więc stało się opracowanie tanich oraz łatwo dostępnych i wysokotonażowych symulantów regolitu księżycowego, które pozwolą prowadzić wielkoskalowe badania naukowe, których celem jest opracowanie technologii przetwarzania regolitu do postaci użytecznych elementów konstrukcyjnych nadających się do zastosowania w warunkach środowiska księżycowego. Implementacja opracowanej technologii w rzeczywistych warunkach użytkowania, tj. na powierzchni Księżyca, pozwoli na łatwe, szybkie i tanie budowanie infrastruktury.

Spośród wielu materiałów potencjalnie przydatnych do wytwarzania symulantów regolitu, wybrano popioły pochodzące z polskich elektrowni węglowych. Jest to rozwiązanie oryginalne i nie opisywane w literaturze światowej (poza stosowaniem niewielkiej ilości popiołów jako dodatków do symulantów na bazie skał bazaltowych). Popioły pozyskane z bieżącej produkcji oraz popioły poddane obróbce termicznej poddano szeregowi badań, do których można zaliczyć: określenie ich składu fazowego, chemicznego, morfologii, właściwości termicznych, biologicznych oraz odporności na promieniowanie jonizujące silnie oddziałujące na powierzchni Księżyca.

Wyniki badań potwierdziły, że wybrane popioły (w tym zwłaszcza poddane obróbce termicznej) pod względem składu fazowego, wykazują wysokie podobieństwo morfologiczne do próbek oryginalnego regolitu księżycowego, pozyskanych w trakcie w trakcie załogowych i bezzałogowych misji księżycowych. Dodatkowo cegły kosmiczne, wykonane z tak przygotowanych materiałów, wykazują właściwości cieplne typowe dla materiałów ceramicznych, są nietoksyczne względem komórek ludzkich oraz posiadają zadowalające właściwości ochronne przed działaniem promieniowania jonizującego.

Efektem prowadzonych badań jest zaprojektowanie kompozycji oraz podstawowych założeń technologicznych wytwarzania własnego symulanta regolitu księżycowego nazwanego **Górnośląskim Symulantem Regolitu (GSR)**. Jego skład fazowy oraz właściwości morfologiczne klasyfikują go jako symulant regolitu będący odpowiednikiem regolitu pochodzącego z obszarów wyżynnych Księżyca.

Abstract

of the doctoral thesis "Characterization of physicochemical and technological properties of regolith simulants"

Efforts to colonise the nearest celestial body to Earth – the Moon – necessitate creating habitats and research infrastructure on its surface. Logistically, it is unfeasible to transport construction materials from Earth, so the only practical solution is to build infrastructure using locally sourced and processed materials. However, lunar regolith covering the Moon's surface is largely inaccessible for research because of its limited availability on Earth and high cost. Consequently, developing affordable, readily available, and high-volume lunar regolith simulants has become essential. These simulants will enable advanced, large-scale scientific research focused on developing technologies to process regolith into useful structural components suitable for the lunar environment. Applying this technology in real-world conditions, that is, on the Moon's surface, will facilitate easy, rapid, and cost-effective infrastructure construction.

Among the many materials potentially useful for producing regolith simulants, ash from Polish coal-fired power plants was chosen. This is an original approach, not documented in international literature (except for the limited use of ash as additives to basalt-based simulants). Ashes derived from current production and thermally treated ash underwent a series of tests, including analysis of their phase composition, chemical makeup, morphology, thermal and biological properties, and resistance to ionising radiation, which has a significant impact on the lunar surface.

The test results confirmed that the selected ashes, especially those thermally treated, show a high morphological similarity in phase composition to samples of original lunar regolith obtained during manned and unmanned lunar missions. Additionally, space bricks made from these prepared materials display thermal properties typical of ceramics, are non-toxic to human cells, and have satisfactory protective properties against ionising radiation.

The research led to the development of the composition and fundamental technological assumptions for creating a proprietary lunar regolith simulant, known as the Upper Silesian Regolith Simulant. Its phase composition and morphological properties classify it as a regolith simulant, comparable to regolith from the lunar highlands.