



## Charakterystyka geochemiczna wybranych pierwiastków krytycznych w żużlach po hutnictwie rud Zn-Pb

### Geochemical characteristics of selected critical elements in slags after Zn-Pb ore metallurgy

Iwona Jonczy\*

Katedra Geologii Stosowanej, Wydział Górnictwa i Geologii, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice, Polska

**Streszczenie:** Surowce krytyczne charakteryzują się dużym znaczeniem gospodarczym, ale też jednocześnie dużym ryzykiem niedoboru dostaw. Obecnie podejmowane są działania mające na celu poprawę stanu wiedzy na ich temat, co ma doprowadzić do utworzenia w 2020 roku ogólnoeuropejskiej bazy wiedzy o możliwościach ich pozyskiwania. W grupie wyróżnionych 27 surowców krytycznych znaczną część stanowią pierwiastki krytyczne.

Obok źródeł naturalnych pierwiastki krytyczne mogą także występować w materiałach odpadowych, w tym w żużlach po hutnictwie rud Zn-Pb. Przeprowadzone badania wykazały, że w ich składzie chemicznym w największych ilościach występują: W, Co, Ce, Y, La, Sc, w śladowych ilościach oznaczono: Dy, Pd, Pt, Ir. Żaden z tych pierwiastków nie tworzy w analizowanych żużlach własnych faz krystalicznych; występują one w stanie rozproszonym w substancji amorficznej lub tworzą podstawienia w strukturze wewnętrznej innych faz. Stwierdzono, że precyzyjne oznaczenie zawartości danego pierwiastka oraz określenie form jego występowania wymusza konieczność prowadzenia kompleksowych analiz w oparciu o kilka wzajemnie uzupełniających się metod.

**Słowa kluczowe:** geochemia, żużle Zn-Pb, skład fazowy, pierwiastki krytyczne

**Abstract:** Critical raw materials are characterized by a high economic importance, but also by a high risk of shortage of supplies. Currently, some actions of improving a state of knowledge about them are taken. In 2020, it should be lead to the creation of a pan-European knowledge database about the possibilities of their obtaining. In the group of distinguished 27 critical raw materials, critical elements are a significant part.

Apart from natural sources, critical elements may also appear in waste materials, including slags from the Zn-Pb ore industry. Researches showed that in their chemical composition W, Co, Ce, Y, La, Sc are concentrated in the largest amounts. In trace amounts: Dy, Pd, Pt, Ir were also noticed. In the analyzed slags none of these elements creates their own crystalline phases; they are dispersed in an amorphous substance or they form substitutions in the internal structure of other phases. Researches have shown that the precise determination of content of a given element and the determination of its occurrence, require the necessity of conducting comprehensive analyzes based on several complementary methods.

**Keywords:** geochemistry, Zn-Pb slags, phase composition, critical elements

#### 1. Wstęp

Z punktu widzenia nauk o Ziemi geochemia zajmuje się m.in. badaniem praw w rozmieszczeniu pierwiastków w obrębie Ziemi i ich obiegiem w procesach geologicznych [1]. Prawa, którym podlegają poszczególne pierwiastki znajdują również przełożenie w procesach przemysłowych np. w hutnictwie, gdzie obieg pierwiastków zaczyna się od momentu przetopu rudy metalu lub złomu, po zastosowanie dodatków w procesie hutniczym, odzysk metali i przechodzenie pierwiastków do materiału odpadowego.

Specyficzne właściwości niektórych pierwiastków sprawiają, że stanowią one pożądaną materiał o dużym znaczeniu gospodarczym, przy czym dostęp do nich w wyniku wyczerpywania się zasobów w obrębie skorupy ziemskiej jest ograniczony. Wchodzą one w skład tzw. surowców krytycz-

nych, które w 2008 r. Komitet ds. Kopalni Krytycznych dla Gospodarki Stanów Zjednoczonych zdefiniował jako „kopaliny/surowce narażone na ryzyko zachwiania lub przerwania płynności podaży i dostaw, dla których deficyt ten może mieć poważne skutki ekonomiczne dla całej gospodarki” [2].

Tego typu pierwiastki na podstawie Komunikatu Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów (Bruksela, 13.09.2017 r., COM(2017) 490 final) [3] określa się, jako pierwiastki krytyczne. Zaliczono do nich: antymon Sb, beryl Be, bizmut Bi, kobalt Co, gal Ga, german Ge, hafn Hf, hel He, ind In, magnez Mg, niob Nb, fosfor P, skand Sc, krzem metaliczny, tantal Ta, wolfram W, wanad V oraz metale z grupy platynowców, metale ciężkie ziem rzadkich i metale lekkie ziem rzadkich.

Pierwiastki krytyczne stanowią liczną grupę na liście 27 wydzielonych surowców krytycznych, czyli takich, które charakteryzują się dużym ryzykiem niedoboru dostaw i szczegól-

Adres e-mail: [iwona.jonczy@polsl.pl](mailto:iwona.jonczy@polsl.pl)

nym znaczeniem gospodarczym [3, 4]. Poszukiwanie ich nowych źródeł stanowi ważny aspekt gospodarki surowcowej w Polsce oraz w innych krajach Unii Europejskiej. Prowadzone badania żużli hutniczych wykazują, że materiał ten charakteryzuje się bogatym składem chemicznym, w tym zawartością pierwiastków należących do grupy surowców krytycznych. W żużlach stalowniczych z procesu martenowskiego stwierdzono obecność m.in. wanadu w ilości przekraczającej w niektórych próbkach 1000 ppm [5], żużle pomiedziowe mogą natomiast być bogate w kobalt – w żużlach zalegających na zwałowiskach w Küre (północna Turcja) zawartość kobaltu wynosi 0,49% [6]; zawartość kobaltu w odpadach była także przedmiotem zainteresowań chińskich naukowców, którzy prowadzili badania na żużlach pochodzących z Zambii – w trakcie procesu pirometalurgicznego siarczków miedzi, kobalt kumuluje się w powstających podczas produkcji żużlachach, które są następnie przetwarzane w celu jego wtórnego odzysku [7].

Poszerzanie wiedzy na temat koncentracji pierwiastków krytycznych, ich właściwości oraz form występowania stanowi istotny element przy podejmowaniu decyzji być może na temat potencjalnego odzysku pierwiastków z żużli hutniczych. Na świecie prowadzone są próby opracowania wtórnego odzysku metali z różnych materiałów odpadowych. Przykładem może stanowić europejski projekt H2020 CHROMIC (GA nr 730471), który ma na celu rozwój nowych procesów odzyskiwania Cr, Nb, Mo i V ze stali węglowej, żelazochromu i żużli powstałych podczas produkcji stali nierdzewnej, oparte na selektywnym odzyskiwaniu metali we wszystkich etapach w łańcuchu hydrometalurgicznym – przez przetwarzanie minerałów, selektywne ługowanie aż do selektywnego odzysku metali [8]; jako źródło metali ziem rzadkich wskazuje się żużle metalurgiczne wytwarzane podczas procesu pirometalurgicznego recyklingu niklu – problemem jednak, zarówno w przypadku tych, jak i innych rodzajów żużli, jest występowanie pierwiastków ziem rzadkich w stanie silnego rozproszenia, co wymusza konieczność prowadzenia dalszych badań nad opracowaniem optymalnej technologii odzysku [9]; angielscy badacze wskazują na możliwości odzysku wanadu z odcieków powstałych na bazie żużli stalowniczych przy pH 11,5 przy zastosowaniu żywic anionowymiennych [10]. W Belgii natomiast opracowano metody pirometalurgiczne odzyskiwania metali ze złomu elektronicznego, czy zużytych katalizatorów samochodowych. Lista odzyskiwanych pierwiastków jest dość długa i obejmuje: Ag, Au, In, Bi, Sn, Se, Te, Sb, As, Cu, Ni, Pb oraz pierwiastki z grupy platynowców [11].

Wszystkie działania, które mają na celu opracowanie technologii odzysku pierwiastków z materiału odpadowego muszą być poprzedzone kompleksowymi badaniami mineralogiczno-chemicznymi. Pierwszym etapem prac powinno być oznaczenie ilości pierwiastków w odpadach oraz określenie form ich występowania.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań mineralogiczno-chemicznych dla żużli Zn-Pb ze zwałowiska w Rudzie Śląskiej w aspekcie obecności w nich pierwiastków krytycznych. Założono, że charakter geochemiczny poszczególnych pierwiastków odgrywa znaczącą rolę podczas prac mających na celu stwierdzenie, czy dany odpad może być ich wtórnym źródłem pozyskiwania.

## 2. Geochemia i zastosowanie wybranych pierwiastków krytycznych

Badania składu chemicznego żużli Zn-Pb ze zwałowiska w Rudzie Śląskiej wykazały, że materiał ten zawiera pierwiastki krytyczne, w artykule szczególną uwagę zwrócono na: kobalt Co, wolfram W, wybrane pierwiastki z grupy Pierwiastków ziem rzadkich (skand Sc, itry Y, lantan La, cer Ce, dysproz Dy) oraz platynowców (iryd Ir, pallad Pd, platyna Pt).

### Kobalt

Kobalt podobnie jak żelazo i nikiel jest pierwiastkiem charakteryzującym się własnościami sulfofilnymi. W skałach magmowych kobalt wykazuje pokrewieństwo geochemiczne z  $Fe^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ , z którymi ma podobny promień jonowy, tworzy więc podstawienia w minerałach bogatych w te pierwiastki, w: oliwinach, piroksenach, amfibolach, biotycie i magnetycie, może więc występować w skałach magmowych od ultrazasadowych do kwaśnych, przy czym jego zawartość jest bardzo zróżnicowana. W zespołach wyższych temperatur kobalt wchodzi w skład innych siarczków, zwłaszcza pirytu. W środowiskach hydrotermalnych kobalt może tworzyć własne minerały, stanowiące jego użyteczne rudy np. linneit  $Co_3S_4$ , kobaltyn  $CoAsS$ , saffloryt  $CoAs_2$ . Minerale te najczęściej towarzyszą rudom miedzi, srebra, bizmutu i uranu. W etapie hydrotermalnym kobalt może stanowić domieszkę w wysokotemperaturowych sfalerytach. Podczas wietrzenia kruszców kobaltu, w strefie utlenienia, powstaje erytryn  $Co_3[AsO_4]_2 \cdot 8H_2O$ . W środowisku hipergenicznym kobalt uwolniony z żelazowo-magnezowych krzemianów gromadzi się wraz z utlenionymi związkami manganu  $Mn^{4+}$  [12, 13, 14, 15].

Zastosowanie: kobalt stanowi ważny składnik stopów zwłaszcza do produkcji nadstopów, z których wytwarzane są m.in. elementy turbin w odrzutowych silnikach lotniczych i rotorów helikopterów, implanty protetyczne oraz części generatorów energii elektrycznej. W postaci metalicznej lub jako tlenek, kobalt jest składnikiem elektrod akumulatorów; sole kobaltu z uwagi na ich własności ferromagnetyczne są wykorzystywane w elektronice, natomiast roztwory soli kobaltu (II) i (III) o intensywnych barwach czerwonej i niebieskiej są używane jako pigmenty farb oraz służą do barwienia ceramiki. Radioizotop Kobalt-60 używany jest w medycynie przy radioterapii (bomba kobaltowa) oraz sterylizacji sprzętu medycznego i odpadów medycznych [14, 16, 17].

### Wolfram

Wolfram w skorupie ziemskiej jest oksyfilny i występuje przede wszystkim jako  $W^{6+}$  w anionie  $(WO_4)^{2-}$ . W skałach magmowych wolfram gromadzi się w późniejszych etapach dyferencjacji magmowej, zwłaszcza w pegmatytowo-pneumatolitycznych produktach magm granitowych. Podstawowym minerałem wolframu w środowiskach pomagmowych jest wolframit  $(Fe,Mn)[WO_4]$ , który stanowi główną rudę tego metalu i jest ogniwem pośrednim w szeregu ferberyt  $FeWO_4$  – hubneryt  $MnWO_4$ . Wolfram koncentruje się również w warunkach kontaktowo-metasomatycznych, zwłaszcza na kontakcie wapieni z granitami, powstają wówczas złoża scheelitu  $Ca[WO_4]$ . W warunkach hipergenicznym wolfram jest geochemicznie bierny, gdyż wolframit i scheelit są twarde i odporne na wietrzenie chemiczne i dzięki dużej gęstości gromadzą się mechanicznie we wtórnych złożach skał okrucowych [13, 14, 18, 19].

Zastosowanie: wolfram stosowany jest jako dodatek stopowy do wysokogatunkowej stali, z jego stopów sporządza

się elektrody lamp elektronowych i rentgenowskich, włókna żarowe itp. Węgiel wolframu dzięki dużej twardości służy do wyrobu materiałów ściernych i narzędzi [14].

#### **Pierwiastki ziem rzadkich**

Pierwiastki ziem rzadkich to grupa 15 lantanowców oraz skand i itr, określane, jako REE (Rare Earth Elements). Ich cechą charakterystyczną jest zbliżona budowa zewnętrznych powłok elektronowych, co wpływa na ich podobne właściwości chemiczne [20]. Lantanowce reprezentowane są przez grupę pierwiastków od lantanu (liczba atomowa 57) do lutetu (liczba atomowa 71); dołącza się do nich również itr (liczba atomowa 39), który jest powszechnie uważany za REE z powodu swoich chemicznych i fizycznych podobieństw oraz powinowactw do lantanowców, ponadto itr zazwyczaj występuje w tych samych osadach, co pierwiastki ziem rzadkich. Do REE zaliczany jest również skand Sc (liczba atomowa 21), który wykazuje chemiczne podobieństwo do tej grupy pierwiastków. Wśród REE wyróżnia się dwie podgrupy: cerową (lantan La, cer Ce, praeodym Pr, neodym Nd, promet Pm, samar Sm, europ Eu, gadolin Gd) i itrową (terb Tb, dysproz Dy, holm Ho, erb Er, tul Tm, iterb Yb, lutet Lu, obejmującą również itr Y). W skorupie ziemskiej pierwiastki ziem rzadkich są oksyfilne; mogą tworzyć własne fazy krystaliczne, a także występować w stanie rozproszonym w innych minerałach, czemu sprzyja zróżnicowanie ich promieni jonowych w przedziale od 0,098 nm do 0,109 nm; minerały ziem rzadkich mogą więc podstawiać: Ca, Na, Fe, Mg, Ba, Sr, Th, U, Mn, Zr i Sc. W skorupie ziemskiej wzbogacenie w pierwiastki ziem rzadkich wzrasta wraz z głębokością. Pierwiastki te koncentrują się przede wszystkim w skałach bogatych w alkalia. W środowisku hipergenicznym nieulegające wietrzeniu minerały pierwiastków ziem rzadkich takie, jak monacyt  $Ce[PO_4]$  i ksenotym  $YPO_4$ , gromadzą się w złożach skał okrucowych [13, 14, 21].

Zastosowanie: metale ziem rzadkich, jak również stopy, które je zawierają, są używane w wielu urządzeniach, takich jak: dyski DVD, akumulatory, telefony komórkowe, katalizatory, magnesy, oświetlenie fluorescencyjne i wiele innych [22].

Skand znajduje zastosowanie, jako składnik stopów metalicznych stosowanych w przemyśle lotniczym oraz w stomatologii. Itr stosowany jest m.in. jako dodatek do luminoforów w kineskopach, rentgenografii; tlenek itru używany jest w jubilerstwie do stabilizacji sześcienniej formy cyrkonii [23]. Lantan stanowi dodatek do stopów metali wykorzystywanych do produkcji katod w ogniach paliwowych, akumulatorowych, w urządzeniach medycznych i optycznych. Cer jest stosowany do produkcji katalizatorów, w nowoczesnych kineskopach oraz filtrach UV, natomiast dysproz znajduje zastosowanie w aplikacjach nuklearnych, w żarówkach energooszczędnych, do produkcji laserów, w magnesach stałych, agregatach prądowców oraz samochodach elektrycznych [20].

#### **Platynowce**

Platynowce (ruten Ru, rod Ro, pallad Pd, osm Os, iryd Ir, platyna Pt) należą do pierwiastków bardzo rzadkich; w skałach magmowych ich ilości są znikome, wiąże się je z produktami wczesnej krystalizacji – z dunitami (wykazano znaczne anomalie irydu w dunitach pochodzących z Uralu), perydotytami i piroksenitami. W skałach tych platynowce mogą tworzyć własne minerały reprezentowane przez ich stopy oraz arsenki, siarczki, antymonki, bizmutki i tellurki platynowców. Platynowce ponadto mogą stanowić domieszki w niektórych minerałach, zwłaszcza w chromicie i spinelach chromowych –

skały bogate w chromit z wielu środowisk (np. ofiolity) są wzbogacone w Os, Ir, Ru i Rh. Przypuszcza się jednak, że główna ilość platynowców obecna na Ziemi jest skupiona w jej metalicznym jądrze. W strefie hipergenicznej platynowce nie uczestniczą w obiegu geochemicznym [13, 14, 24, 25].

Zastosowanie: platynowce są wykorzystywane m.in. w produkcji katalizatorów samochodowych. Platyna znajduje zastosowanie w przemyśle elektronicznym – produkuje się z niej elementy urządzeń pomiarowych oraz rezystory stosowane do pomiaru temperatury. Iryd znajduje zastosowanie do produkcji różnego rodzaju stopów [14, 16, 17].

### **3. Zakres i metodyka badań**

Badaniami objęto żużle Zn-Pb składowane na ponad stu-letnim zwałowisku w Rudzie Śląskiej. Do badań, z profilu częściowo odsłoniętej skarpy zwałowiska pobrano 10 próbek odpadów o masie około 2 kg każda. Próbki zostały opisane makroskopowo i do dalszych badań laboratoryjnych wytypowano 3 z nich. Przed przystąpieniem do analiz laboratoryjnych próbki wysuszone i uśredniono metodą kwartowania. Część każdej z próbek została zmielona w młynku kulowym, z drugiej części wykonano preparaty do badań mikroskopowych – dla każdej z próbek wykonano 2-3 preparatów.

Badania rentgenostrukturalne przeprowadzono w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych Oddział Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, w Pracowni Badań Strukturalnych, Termicznych i Termomechanicznych. Analizę składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wykonano na dyfraktometrze proszkowym PANalytical XPERT PRO MPD z lampą rentgenowską z anodą Cu, monochromatorem grafitowym po stronie wiązki ugiętej, półprzewodnikowym licznikiem paskowym X'CeLerator i obrotowym stolikiem próbek (spinerem). Dyfraktogramy rentgenowskie wykonano w zakresie kątowym  $5-80^\circ 2\theta$  przy parametrach pracy lampy 35 mA i 45 kV. Do identyfikacji składu fazowego wykorzystano oprogramowanie HighScore firmy PANalytical i bazę danych ICDD PDF-4+ (wydanie 2011). Analizę ilościową składu fazowego wykonano bezwzorcową metodą Rietvelda z wykorzystaniem programu SIROQUANT. Granica oznaczalności faz wynosiła 0,12% i została ustalona dla kwarcu – substancje o nieco niższej symetrii mogą mieć tę granicę wyższą.

Badania przy zastosowaniu techniki ICP-AES wykonano w Katedrze Geologii Stosowanej Politechniki Śląskiej wykorzystując spektrometr ICP-AES JY 2000. Proces przeprowadzania próbek do roztworu wykonano w układzie zamkniętym przy użyciu ciśnieniowego mineralizatora Uniclever ze wspomaganie promieniowania mikrofalowego w przy wykorzystaniu wody królewskiej ( $HCl:HNO_3$  w stosunku 3:1).

Rentgenowską analizę spektralną w mikroobszarach wykonano w Instytucie Metali Nieżelaznych (Zakład Inżynierii Materiałowej i Metalurgii Proszków) w Gliwicach, przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego typu JXA 8230 firmy JEOL. Analizy prowadzono na zglądach metalograficznych, które zostały napylone cienką warstwą węgla w celu odprądzenia ładunku elektrycznego. Wykonano powierzchniowe rozkłady rentgenowskie pierwiastków metodą energodispersyjną (EDS). Punktowe analizy ilościowe z wybranych ziaren wykonano wzorcową metodą falowo-dyspersyjną (WDS) przy napięciu 15 kV i prądzie wiązki 30 nA.



#### 4. Część eksperymentalna

Badania przeprowadzone w oparciu o identyfikację składników metodą dyfrakcji rentgenowskiej (Tabela 1) wykazały, że głównym składnikiem badanych żużli jest substancja amorficzna, której ilościowy udział dla poszczególnych próbek wynosi od 46,9% do 66,6%.

Wśród składników fazowych w żużlach stwierdzono obecność tlenków reprezentowanych przez: magnetyt  $Fe_3O_4$ , Hematyt  $Fe_2O_3$ , hercynit  $FeAl_2O_4$ , korund  $Al_2O_3$ , spinel  $MgAl_2O_4$  oraz jego roztwór stały  $(Fe,Mg)Al_2O_4$ , a także faz krzemianowych, wśród których zaznacza się obecność: mullitu  $Al_6Si_2O_{13}$ , anortytu  $Ca[Al_2Si_2O_8]$ , melilitu  $(Ca,Na)_2(Al,Mg,Fe^{2+})[(Al,Si)SiO_7]$  i kwarcu  $SiO_2$  wraz z jego wysokotemperaturowymi odmianami: krystobalitem i trydymitem. W żużlach występują również fazy wtórne, których obecność jest wynikiem ich krystalizacji w zwałowisku podczas długoletniego składowania odpadów; wyróżniono wśród nich kalcyt  $CaCO_3$  oraz gips  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . Obok nich w próbce nr 3 oznaczono kaolinit  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ , który mógł zostać naniesiony drogą eoliczną.

**Tabela 1.** Skład fazowy badanych żużli Zn-Pb w oparciu o identyfikację faz metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

**Table 1.** Phase composition of studied Zn-Pb slags based on phase identification by X-ray diffraction

Nr próbki	Skład fazowy	Udział ilościowy [%]
1	Substancja amorficzna	66,6 ± 0,6
	$Al_6Si_2O_{13}$ Mullit	24,4 ± 0,3
	$Al_2O_3$ Korund	0,4 ± 0,1
	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Gips	0,6 ± 0,1
	$Fe_2O_3$ Hematyt	1,1 ± 0,1
	$SiO_2$ Kwarc	0,2 ± 0,1
	$CaCO_3$ Kalcyt	0,4 ± 0,1
	$Fe_3O_4$ Magnetyt	2,9 ± 0,1
	$SiO_2$ Krystobalit	0,3 ± 0,1
	$MgAl_2O_4$ Spinel	2,7 ± 0,1
	$FeAl_2O_4$ Hercynit	0,3 ± 0,1
	2	Substancja amorficzna
$Ca[Al_2Si_2O_8]$ Anortyt		17,1 ± 0,2
$Fe_2O_3$ Hematyt		1,6 ± 0,1
$Fe_3O_4$ Magnetyt		5,7 ± 0,1
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Gips		2,5 ± 0,1
$Al_6Si_2O_{13}$ Mullit		5,5 ± 0,2
$(Fe,Mg)Al_2O_4$ Roztwór stały spinelu		2,8 ± 0,1
$(Ca,Na)_2(Al,Mg,Fe^{2+})[(Al,Si)SiO_7]$ Melilit		0,7 ± 0,1
3	$FeAl_2O_4$ Hercynit	6,9 ± 0,1
	$SiO_2$ Kwarc	0,8 ± 0,1
	Substancja amorficzna	46,9 ± 1,3
	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Gips	45,9 ± 0,6
	$Al_6Si_2O_{13}$ Mullit	4,5 ± 0,3
	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ Kaolinit	1,2 ± 0,7
$SiO_2$ Trydymit	0,8 ± 0,4	
$SiO_2$ Kwarc	0,7 ± 0,1	

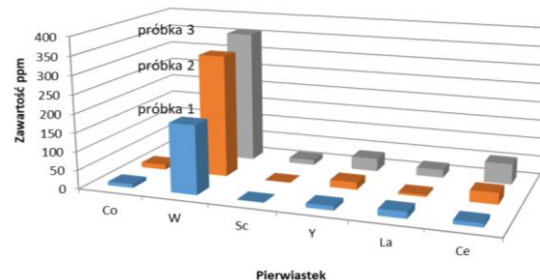
**Tabela 2.** Zawartość pierwiastków krytycznych w żużlach, oznaczona techniką ICP-AES.

**Table 2.** Concentration of critical elements in slags, determined by the ICP-AES technique.

Nr próbki	Pierwiastek [ppm]						
	Co	W	Sc	Y	La	Ce	Dy, Ir, Pd, Pt
1	9,98	184,70	0,95	11,10	17,80	10,50	
2	13,44	327,70	-	19,50	5,60	30,60	śląd
3	13,76	357,70	4,99	35,20	21,50	55,50	

Przy użyciu techniki ICP-AES oznaczono w badanych żużlach zawartość wybranych pierwiastków z grupy surowców krytycznych. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono obecność: kobaltu Co, wolframu W, skandu Sc, itru Y, lantanu La, ceru Ce oraz śladowych ilości dysprozu Dy, irydu Ir, palladu Pd i platyny Pt (Tabela 2, Rysunek 1).

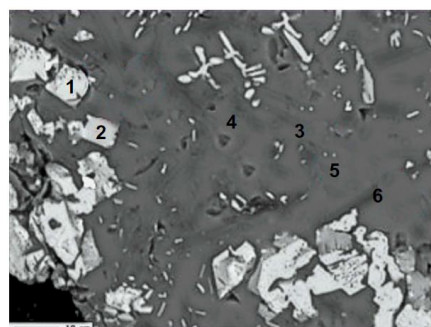
W żużlach Zn-Pb, wśród oznaczonych pierwiastków krytycznych, w największych ilościach występuje wolfram W (184,70–357,70 ppm), następnie zaznacza się obecność kobaltu Co (9,98–13,76 ppm). Wśród pierwiastków ziem rzadkich stwierdzono obecność przede wszystkim ceru Ce (10,50–55,50 ppm) oraz itru Y (11,10–35,20 ppm), ponadto oznaczono lantan (5,60–21,50 ppm) i niewielkie ilości skandu Sc (0,95–4,99 ppm), a także śladowe ilości dysprozu Dy. Platynowce są reprezentowane przez śladowe ilości platyny Pt, palladu Pd i irydu Ir.



**Rysunek 1.** Zawartość wybranych pierwiastków krytycznych w badanych żużlach.

**Figure 1.** Concentration of selected critical elements in studied slags.

W celu określenia, w których składnikach żużli gromadzą się analizowane pierwiastki krytyczne, zastosowano rentgenowską analizę spektralną w mikroobszarach [8]. Przykładowe wyniki analiz przedstawiono poniżej (Rysunek 2-3; Tabela 3-4).



**Rysunek 2.** Mikrofotografia żużla (próbka nr 1); rentgenowska analiza spektralna w mikroobszarach.

**Figure 2.** Microphotography of slag (sample no. 1); X-ray spectral microanalysis.

**Tabela 3.** Zawartość pierwiastków w poszczególnych składnikach żużla; wg Rysunku 2.

**Table 3.** Concentration of elements in the individual components of slag; according to Figure 2.

Pierwiastek	Punkt analizy* / Zawartość [% wag.]					
	1	2	3	4	5	6
O	33,06	31,94	47,99	49,80	50,04	49,96
Si	0,02	0,26	14,90	15,39	33,54	35,28
Al	12,99	10,20	35,84	33,71	13,51	11,25
Ca	-	-	0,03	0,07	1,19	1,35
Mg	3,69	3,17	0,06	0,07	0,66	0,84
Fe	49,56	53,67	0,82	0,62	0,39	0,40
S	-	-	-	0,01	-	-
Ti	0,11	0,21	0,11	0,14	0,30	0,28
Ni	0,27	0,15	0,03	-	-	-
As	0,04	0,06	-	-	-	-
Cd	-	-	0,01	-	-	0,01
Cr	0,05	0,04	0,01	0,03	-	-
Co	0,10	0,14	-	0,02	-	0,02
Pb	-	-	0,1	0,01	-	-
W	-	-	-	-	-	0,07
Zn	-	-	-	-	-	0,07
Tl	-	-	-	0,01	-	-
La	0,04	0,06	0,03	-	-	0,07
Ce	0,02	0,04	0,13	0,02	0,28	0,39
Dy	0,06	0,06	-	0,05	0,02	-
Ir	-	-	0,01	0,03	0,02	-

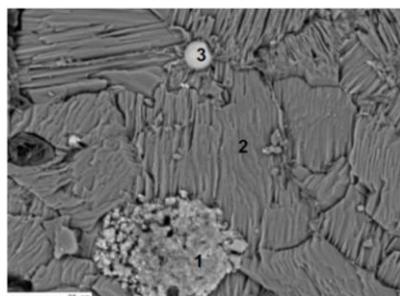
\*Objaśnienia: 1–2 hercynit; 3–4 korund; 5–6 mullit

**Tabela 4.** Zawartość pierwiastków w poszczególnych składnikach żużla; wg Rysunku 3.

**Table 4.** Concentration of elements in the individual components of slag; according to Figure 3.

Pierwiastek	Punkt analizy* / Zawartość [% wag.]		
	1	2	3
O	53,32	50,14	17,07
Si	25,15	0,79	3,09
Al	3,40	-	2,01
Ca	3,54	31,02	0,43
Mg	0,28	0,01	0,07
Fe	5,19	0,02	76,56
S	1,32	17,90	0,10
Ti	0,30	-	-
Ni	0,11	-	0,05
As	0,42	-	-
Cd	0,10	-	0,04
Cr	-	-	0,03
Co	0,27	0,01	0,08
Pb	2,17	-	0,03
Zn	3,87	0,02	0,06
Tl	-	0,07	0,05
La	0,13	-	0,14
Ce	0,22	-	0,04
Dy	0,06	-	0,98
Ir	0,15	-	0,06

\*Objaśnienia: 1 skupienie SiO<sub>2</sub>; 2 gips; 3 wytrącenie metaliczne żelaza



**Rysunek 3.** Mikrofotografia żużla (próbka nr 3); rentgenowska analiza spektralna w mikroobszarach.

**Figure 3.** Microphotography of slag (sample no. 3); X-ray spectral microanalysis.

## 5. Dyskusja wyników badań

Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że żużle Zn-Pb zawierają pierwiastki zaliczane do grupy surowców krytycznych. W największych ilościach oznaczono W, Co oraz pierwiastki ziem rzadkich: Ce, Y, La, Sc, a także śladowe zawartości: Dy, Pd, Pt i Ir. Żaden z tych pierwiastków nie tworzy w analizowanych żużlach własnych faz krystalicznych, wszystkie występują w stanie rozproszonym wśród innych składników żużli. Znaczna ich część jest prawdopodobnie związana z substancją amorficzną, która stanowi główny

składnik żużli – jej zawartość w poszczególnych próbkach może osiągać wartość powyżej 60%.

Analizowane pierwiastki krytyczne tworzą również podstawienia w strukturze wewnętrznej składników krystalicznych. Jon  $\text{Co}^{2+}$ , wykazuje wyraźne pokrewieństwo geochemiczne z jonami  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$ , z którymi ma zbliżony rozmiarem promień jonowy. Domieszki  $\text{Co}^{2+}$  stwierdzono więc w magnetycie, hematycie, hercynicie, a także w wytrąceniu me-talicznym żelaza.

Tlenki żelaza oraz hercynit obok Co zawierają również domieszki: La, Ce, Dy i Ir; podstawienia pierwiastków ziem rzadkich oraz Ir występują także w fazach krzemianowych m.in. w mullicie  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ .

Przy wykorzystaniu techniki ICP-AES w badanych żużlach oznaczono obecność wolframu W, skandiu Sc oraz itru Y, jednak badania przy wykorzystaniu rentgenowskiej analizy spektralnej nie wykazały większej koncentracji tych pierwiastków w żadnej z analizowanych faz krystalicznych. Można przypuszczać, że gromadzą się one w stanie rozproszonym w substancji amorficznej. Szczególną uwagę należy zwrócić na wolfram W, którego zawartość w żużlach jest zdecydowanie wyższa niż pozostałych pierwiastków krytycznych i waha się w granicach od 184,70 do 357,70 ppm (zawartość wolframu w skorupie ziemskiej wynosi 1,25 ppm). Jedynie w pojedynczej analizie stwierdzono domieszkę wolframu w mullicie.

Odwrotną natomiast sytuację odnotowano w przypadku irydu Ir, który jest najmniej reaktywnym pierwiastkiem i nie jest rozpuszczalny w wodzie królewskiej [13]. Te właściwości mogą tłumaczyć fakt, że podczas badań spektrometrycznych, do których zastosowano roztwarzanie próbki w wodzie królewskiej, nie oznaczono irydu. Obecność tego pierwiastka wykazały natomiast badania przy wykorzystaniu rentgenowskiej analizy spektralnej w mikroobszarach. Wskazuje to na kluczowe znaczenie doboru metody roztwarzania próbek, zarówno z uwagi na roztwarzany materiał, jaki i właściwości oznaczanych pierwiastków [26].

Część z faz krystalicznych (np. spinel, anortyt, melilit) oznaczonych metodą dyfrakcji rentgenowskiej nie została opisana podczas badań przy użyciu rentgenowskiej analizy spektralnej w mikroobszarach. Wiąże się to ze specyficznym wykształceniem składników budujących żużle; w stopie, który był poddany gwałtownemu chłodzeniu dominujący udział ma substancja amorficzna, natomiast fazy krystaliczne występują w zdecydowanie mniejszych ilościach tworząc drobne kryształy w otoczeniu substancji amorficznej. W związku z tym, ich oznaczenie i identyfikacja podczas obserwacji mikroskopowych wielokrotnie są utrudnione. Dowodzi to o konieczności stosowania podczas badań żużli hutniczych kilku uzupełniających się metod, gdyż dopiero kompleksowe analizy mogą dać pełny obraz składu fazowego żużli.

## 6. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono:

- Żużle Zn-Pb zawierają pierwiastki zaliczane do grupy surowców krytycznych; oznaczono wśród nich domieszki: kobaltu Co, wolframu W, skandiu Sc, itru Y, lantanu La, ceru Ce, dysprozu Dy oraz irydu Ir.
- Żaden z oznaczonych w badanych żużlach pierwiastków z grupy surowców krytycznych nie tworzy własnych minerałów.

- Pierwiastki: Co, La, Ce, Dy, Ir występują w formie domieszek w fazach tlenkowych i krzemianowych, a także w fazach siarczanowych wtórnie krystalizujących na zwałowisku.
- Wolfram jest pierwiastkiem występującym w największych ilościach od 184,70 do 357,70 ppm, jego podstawienia stwierdzono jedynie w mullicie, nie wchodzi w skład innych faz budujących analizowane żużle. Część wolframu wraz ze skandem Sc i itrem Y może występować w stanie rozproszonym w substancji amorficznej, która stanowi główny składnik żużli.
- W celu wiarygodnego oznaczenia pierwiastków krytycznych w żużlach Zn-Pb należy zastosować zespół kompleksowych, wzajemnie uzupełniających się technik badawczych; ponadto należy zwrócić uwagę na sposób roztwarzania próbek, co również może wpłynąć na oznaczalność pierwiastków podczas analizy spektrometrycznej.

## Podziękowania

Artykuł opiera się na wynikach uzyskanych w ramach pracy naukowo-badawczej o symbolu BK-276/RG6/2017 zrealizowanej w Katedrze Geologii Stosowanej Politechniki Śląskiej.

## Literatura

- [1] W. Mizerski, H. Sylwestrzak, **Słownik geologiczny**, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.
- [2] W. Blaschke, B. Witkowska-Kita, K. Biel, *Annual Set The Environment Protection. Rocznik Ochrona Środowiska*, 2015, 17, 792–813.
- [3] Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów (Bruksela, 13.09.2017 r., COM(2017) 490 final) w sprawie wykazu surowców krytycznych dla UE 2017.
- [4] K. Podbiera-Matysik, K. Gorazda, Z. Wzorek, *Chemia, Czasopismo Techniczne – Chemistry Technical Transactions*, 2012, 109(16), 147–156.
- [5] I. Jonczy, **Studium mineralogiczno-chemiczne żużli stalowniczych ze zwałowiska i bieżącej produkcji w Gliwicach-Łabędach oraz oddziaływanie zwałowiska na gleby**, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2014.
- [6] G. Bulut, *Waste Management & Research*, 2006, 24(2), 118–124.
- [7] X. Zhai, N. Li, X. Zhang, Y. Fu, L. Jiang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2011, 21, 2117–2121.
- [8] L. Horckmans, J. Spooren, F. Kukurugya, *Euroslag 2017\_paper CHROMIC VITO NV, Boeretang 200, 2400 Mol, Belgium*, 2017, 1–12.
- [9] H. Shen, E. Forsberg, *Waste Management*, 2003, 23, 933–949.
- [10] H. I. Gomes, A. Jones, M. Rogerson, G. M. Greenway, D. Fernandez Lisboa, I. T. Burke, W. M. Mayes, *Journal of Environmental Management*, 2017, 187, 384–392.
- [11] K. Binnemans, Y. Pontikes, P. T. Jones, T. Van Gerven, B. Blanpain, *Proceedings of the Third International Slag Valorisation Symposium*, Leuven (Belgium), 19-20.03. 2013, 191–205.

- [12] J. Cabala, *VI Konferencja Problemy Geologii w Ekologii i Górnictwie Podziemnym*, Ustroń, 09-11.10.1996, pp. 17-31.
- [13] A. Polański, ***Geochemia i surowce mineralne***, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1988.
- [14] The PubChem Project <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> [odczyt 10.11.2017].
- [15] I.F. Barton, H. Yang, M. D. Barton, *The Canadian Mineralogist*, **2014**, 52(4), 653–670.
- [16] H. Langauer-Lewowicka, K. Pawlas, *Medycyna Środowiskowa – Environmental Medicine*, **2012**, 15(4), 139–141.
- [17] E. Lewicka, *Gospod Surowcami Min*, **2007**, 23(2), 5–16.
- [18] Mindat.org <https://www.mindat.org/> [odczyt 10.11.2017].
- [19] E. Lassner, W.-D. Schubert, ***Tungsten. Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds***, Springer Science+Business Media, LLC, New York, 1999.
- [20] J. Całus-Moszek, B. Białecka, *Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko. Research Reports Mining and Environment*, **2012**, 4, 61–72.
- [21] B. S. Van Gosen, P. L. Verplanck, K. R. Long, J. Gambogi, R. R. Seal II, ***The Rare-Earth Elements – Vital to Modern Technologies and Lifestyles***, <https://pubs.usgs.gov/fs/2014/3078/pdf/fs2014-3078.pdf> [odczyt: 02.03.2018].
- [22] H. M. King, ***REE – Rare Earth Elements and their Uses***, <https://geology.com/articles/rare-earth-elements/> [odczyt: 02.03.2018].
- [23] M. Burchard-Dziubińska, *Gospodarka w Praktyce i Teorii*, **2014**, 1(34), 21–33.
- [24] J. Pašava, I. Kněsl, A. Vymazalová, I. Vavřín, L. Ivanovna Gurskaya, L. Ruslanovich Kolbantsev, *Geoscience Frontiers*, **2011**, 2(1), 81–85.
- [25] P. Pagé, S.-J. Barnes, *Chemical Geology*, **2016**, 420, 51–68.
- [26] I. Jonczy, B. Chwedorowicz, B. Kowalski, *Chemistry Environment Biotechnology*, **2016**, 19, 131–135.