

Antoni MUSZER*

CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNO-MINERALOGICZNA ŻUŻLI METALURGICZNYCH Z HUTY MIEDZI GŁOGÓW

Scharakteryzowano pod względem petrograficzno-mineralogicznym oraz twardości pomiedziowe żuźle metalurgiczne pochodzące z huty miedzi „Głogów”. Zidentyfikowano i opisano syntetyczne fazy krystaliczne pierwiastków metalicznych i półmetalicznych, tj. bornit, miedź, arsenek Ni-Co, srebro, ołów i jego stopy, sfaleryt, syntetyczny tiospinel (grupa linneitu?) i antymonek Ni, chromit oraz magnetyt. Ponadto przedstawiono zagrożenia związane z możliwym uwalnianiem się pierwiastków z żużli pomiedziowych do środowiska naturalnego.

WSTĘP

Pomiedziowy żuźel metalurgiczny pod względem składu mineralnego oraz struktury jest petrograficznym analogiem skał magmowych występujących w skorupie ziemskiej (Bielankin et al. 1957, Szymański 1989). Składowany na powierzchni lub używany jako produkt ścierny (Rzuchala 1994, Chamer 1980), w drogownictwie (Suwała 1985, Stypułkowski 1995) czy też w produkcji cementów (Siedorowicz 1974), podlega tym samym procesom wietrzenia chemicznego i fizycznego, jak każda skała lub wytwór ludzki, znajdujący się w środowisku hipergenicznym.

Znajomość składu chemicznego żużli nie wystarcza do określenia wpływu tego typu produktów hutniczych na ekosystem regionalny, gdyż uwalnianie się metali ciężkich oraz półmetali zależy w dużym stopniu od pierwotnej formy krystalicznej, w której są związane oraz od warunków pH i Eh panujących w danym środowisku naturalnym. W publikacjach dotyczących żużli pomiedziowych z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego brak jest wyczerpujących informacji o fazach krystalicznych, w których znajdują się poszczególne pierwiastki. Głównym celem niniejszych badań było scharakteryzowanie pomiedziowych żużli metalurgicznych pod względem petrograficzno-mineralogicznym, zidentyfikowanie i opisanie syntetycznych związków chemicznych poszczególnych metali i półmetali oraz przedstawienie zagrożeń związanych z uwalnianiem się ich do środowiska naturalnego.

*Uniwersytet Wrocławski, Instytut Nauk Geologicznych, Zakład Geologii i Dokumentowania Złóż, pl. Maksa Borna 9, 50-204 Wrocław.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały i metodyka badań

Próbki żużli pomiedziowych wykorzystane do badań petrograficzno-mineralogicznych pochodziły z pieca szybowego huty miedzi „Głogów”. Część próbek została pobrana przez prof. B. Stypułkowskiego (Politechnika Wrocławska) lub przedstawicieli S.A. „Cuprum”, a część przez autora publikacji z hałd znajdujących się przy hucie „Głogów”. Z 35 próbek żużli przeciętych na pile diamentowej wykonano szlify cienkie do badań mikroskopowych w świetle przechodzącym, natomiast z drugiej połowy przeciętych próbek wykonano zatopione w żywicy preparaty polerowane. Polerowanie wykonano na standardowych podkładach DP-Dur, DP-Mol i DP-Nap firmy „Struers” przy zastosowaniu odpowiednich past diamentowych o określonej granulacji dla podkładów polerowych. Etap końcowy polerowania wykonano na podkładach OP-Chem z zastosowaniem zawiesiny OP-U Suspension, przeznaczonej do finalnego polerowania metali oraz minerałów rudnych.

Żużle metalurgiczne poddano kompleksowym badaniom makroskopowym i mikroskopowym, tj. pod mikroskopem stereoskopowym (SMZ-2B firmy Nikon) oraz mikroskopem do światła odbitego i przechodzącego (Opiphot 2-Pol firmy Nikon). Zdolność refleksyjną związków syntetycznych mierzono za pomocą fotometru Photometer P-101, firmy Nikon, przy użyciu wzorca zdolności refleksyjnej SiC-858, firmy Zeiss. Pomiary mikrotwardości wykonano mikrotwardościomierzem PMT-3 metodą Vickersa. Wykonano również badania rentgenowskie żużli pomiedziowych oraz badania w mikroobszarze mikroskopem skaningowym SEM 515 (Philips) zaopatrzonym w przystawkę do analizy widma promieniowania rentgenowskiego.

Z uwagi na rozbieżności dotyczące terminu *minerał* występujące w literaturze mineralogii klasycznej i stosowanej, w niniejszym artykule przyjmuje się za A.N. Winchellem i H. Winchellem (1964), Maślankiewiczem i Szymańskim (1976) oraz Szymańskim (1989) definicję minerału, jako *fazę krystaliczną wykrywaną w przyrodzie nieorganicznej*. Według tych autorów, definicja ta pozwala uważać za minerały wszystkie krystaliczne, nieorganiczne ciała, powstałe nie tylko w wyniku procesów geologicznych, ale także składniki ciał kosmicznych i meteorytów, fazy syntetyczne, którymi zajmuje się chemia i technologia różnych surowców, oraz fazy krystaliczne powstałe w wyniku procesów metalurgicznych.

Charakterystyka petrograficzno-mineralogiczna żużli

Próbki żużli pomiedziowych są bardzo niejednorodne pod względem struktur, tekstur oraz składu mineralnego. Wykazują miejscami teksturę zwartą, gęsto upakowaną przechodzącą w drobno- i gruboporowatą o porach okrągłych i owalnych, miejscami połączonych ze sobą. Średnica porów waha się w szerokich granicach od kilku mikrometrów do 1 centymetra. W badanych próbkach dominuje struktura drobnoziarnisto-igielkowa, hipokrystaliczna od jawnokrystalicznej (fanokrystaliczna) do afanitowej

(niewidocznie krystaliczna). Dominującą strukturą, ze względu na stopień prawidłowości wykształcenia ziarn, jest struktura ksenomorficzno-hipautomorficzna.

Pod mikroskopem widoczne są różne formy kryształów połączone ze sobą w agregaty polikrystaliczne. Pomiędzy nimi występuje faza szklista, stanowiąca masę wypełniającą, w której zawieszone są składniki krystaliczne reprezentowane przez kryształy igiełkowe, szkieletowe i dendrytowe minerałów z szeregu izomorficznego diopsyd $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$ – akmit $[\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6]$ lub diopsyd-hedenbergit $[\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Si}_2\text{O}_6]$ (tab. 1). Zawartość Zn (do 2% wag.) przy obecności sodu i glinu w badanych minerałach przezroczystych może wskazywać na szereg augitowy. Igiełkowe i dendrytyczne kryształy klinopiroksenów sklejone są intersertalnie fazą szklistą. Poszczególne igiełkowe lub szkieletowe kryształy w agregatach krystalicznych osiągają maksymalnie do 0,3 mm długości. W próbkach dominuje mikrostruktura przetykana, lokalnie widać pojawienie się zarodków krystalizacyjnych na granicach ziarn i szkliwa. Miejscami niektóre próbki obserwowanych żużli metalurgicznych mają strukturę podobną do leżny skalnej o równym stopniu krystalizacji.

Skład chemiczny omawianych żużli pomiedziowych $[\text{Fe}_2\text{O}_3 = 17,11\%; \text{Cu} = 0,51\%; \text{Pb} = 0,24\%; \text{Zn} = 0,53\%; \text{Ni} = 89 \text{ ppm}; \text{Cd} = 5 \text{ ppm}; \text{CaO} = 20,52\%; \text{MgO} = 2,32\%; \text{SiO}_2 = 41,8\%; \text{Al}_2\text{O}_3 = 6,8\%; \text{Mn} = 0,19\%; \text{Cr} = 510 \text{ ppm}; \text{Co} = 770 \text{ ppm};$ według (Stypułkowski i Szydło 1995) w układzie trójskładnikowym $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ odpowiada polu wielkopieczowemu żużlom kwaśnym (Bielankin et al. 1957). Na podstawie zawartości klinopiroksenów z szeregu izomorficznego diopsyd–akmit lub z szeregu augitowego, można przypuszczać, że krystalizacja żużli rozpoczęła się w temperaturze bliskiej topnienia diopsydu, tj. $1391,5^\circ\text{C}$ (patrz Bielankin et al. 1957).

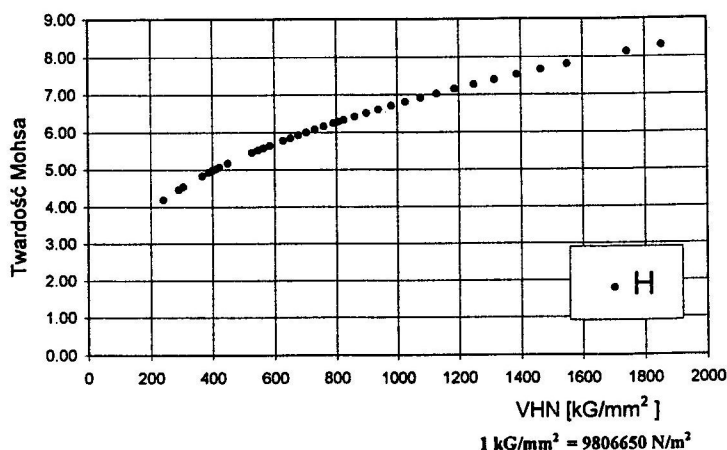
Pomiary twardości pomiedziowych żużli metalurgicznych, wykonane metodą Vickersa według standardowych warunków pomiaru, tj. przy obciążeniu 100 g oraz czasie trwania nacisku 15 s, wykazały znaczny rozrzut wartości od $2,351 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ ($239,7 \text{ kG/mm}^2 = 4,2$ w skali Mohsa) do $1,819 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ ($1854,4 \text{ kG/mm}^2 = 8,3$ w skali Mohsa), przy średniej wartości wynoszącej $8,859 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ ($903,4 \text{ kG/mm}^2 = 6,4$ w skali Mohsa). Wartości pomiarów twardości wykazują wyraźne zagęszczenie w przedziale od 4,8 do 6,4 w skali Mohsa (rys. 1), a rozrzedzenie powyżej twardości 6,4 w skali Mohsa. Obserwowana anizotropia twardości wskazuje na nierównomierną krystalizację żużli pomiedziowych oraz wyraźną zmienność strukturalno-teksturalną. Podczas badania mikrotwardości zaobserwowano częste występowanie naruszeń struktury powierzchni wokół odcisku piramidki Vickersa. Na odciskach obserwuje się dwa lub trzy pęknięcia, położone w przeciwnych norazach, oraz defekty często niszczące podstawowy zarys odcisku piramidy. Świadczy to o zmiennym module sprężystości oraz plastyczności badanego materiału i jest zgodne z liniową zależnością między wzrostem twardości a wzrostem kruchości (Maślankiewicz, Szymański 1976). Na podstawie obserwacji naruszenia struktury powierzchni w okolicy odcisku piramidki diamentowej Vickersa badany materiał można zaliczyć do czterech klas kruchości według Wigdorowicza i Nasielskiego (patrz Szymański A., Szymański J.M. 1989), tj. do 2., 3., 4. i 5. klasy.

Tabela 1. Zestawienie refleksów próbki żużla metalurgicznego z huty „Głogów”
z wzorcami JCPDS (1980) w zakresie od 6 do 27 theta
Table 1. Tabular comparison of metallurgical slag with
JCPDS standards (1980) in the range 6–27 theta

Próbka żużla		Hedenbergit 16–701		Diopsyd 11–654		Akmit–augit 19–1		Augit 24–202	
$d [Å^{\circ}]$	I	$d [Å^{\circ}]$	I/I_1	$d [Å^{\circ}]$	I/I_1	$d [Å^{\circ}]$	I/I_1	$d [Å^{\circ}]$	I/I_1
6,48	20	6,45	20	–	–	6,45	60	–	–
4,70	10	4,70	10	4,69	<2	4,69	20	–	–
4,45	10	4,45	10	4,47	4	4,47	16	4,445	6
–	–	–	–	4,41	4	–	–	–	–
–	–	–	–	3,66	4	–	–	–	–
3,35	10	–	–	3,35	12	–	–	3,358	7
3,23	25	3,24	20	3,23	25	3,23	55	3,229	18
2,99	100	2,97	100	2,991	100	3,00	60	2,994	100
2,95	60	–	–	2,952	25	2,955	100	2,956	30
2,89	30	2,87	10	2,893	30	2,907	20	1,901	30
–	–	–	–	2,837	<2	–	–	–	–
2,56	35	2,56	30	2,566	20	2,570	25	2,563	25
2,54	60	2,53	50	2,528	40	2,536	12	2,551	40
2,51	60	2,51	10	2,518	30	2,516	30	–	–
2,39	5	–	–	2,392	4	–	–	–	–
2,30	10	2,32	10	2,304	16	2,393	4	–	–
2,22	10	2,22	20	2,218	14	2,220	4	2,225	9
2,20	10	–	–	2,200	12	–	–	–	–
–	–	2,16	10	2,157	10	2,156	30	2,155	14
2,135	25	2,13	30	2,134	16	2,139	16	2,131	35
–	–	–	–	–	2,115	14	–	–	–
2,106	10	2,10	20	2,109	8	–	–	2,110	18
–	–	–	–	2,077	<2	–	–	–	–
–	–	2,04	10	2,043	14	2,045	6	–	–
2,030	5	–	–	–	–	2,030	4	–	–
–	–	2,02	10	2,016	10	–	–	–	–
–	–	1,99	10	2,009	10	2,009	10	–	–
–	–	1,97	10	1,970	8	1,899	6	–	–
–	–	1,87	10	1,862	4	1,859	10	–	–
1,83	5	–	–	1,838	6	1,836	8	1,838	10
–	–	–	–	1,832	4	–	–	–	–
–	–	–	–	1,815	4	–	–	–	–
1,781	10	1,79	10	1,777	<2	–	–	–	–
1,751	20	1,76	30	1,755	12	1,756	16	1,747	13

Badane żużle pomiedziowe zawierają znaczne ilości pierwiastków metalicznych (Stypułkowski, Szydło 1995). Obserwacje mikroskopowe w świetle odbitym i w mikroskopie skaningowym pozwoliły na zidentyfikowanie oraz opisanie faz krystalicznych

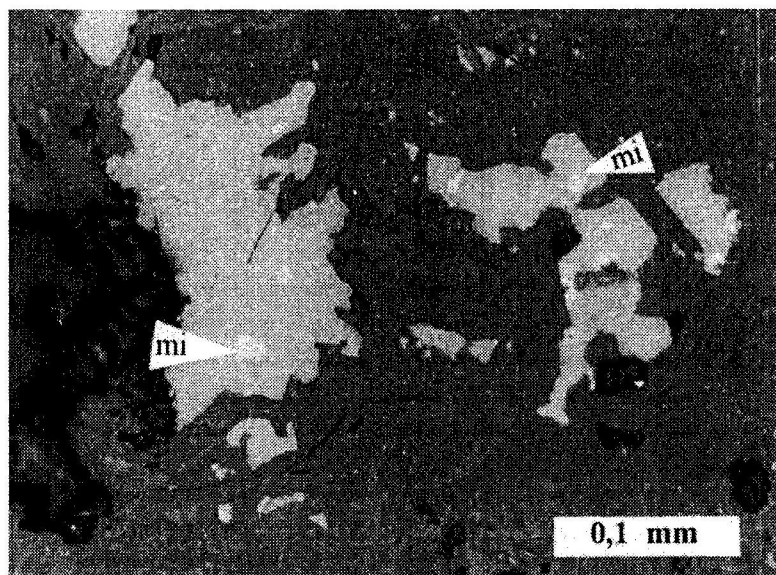
i stopów, w których znajdują się te pierwiastki. Wchodzą one w skład stopów metalicznych, siarczków, antymonków, arsenków oraz tlenków metali.



Rys. 1. Diagram anizotropii twardości pomiedziowych żużli metalurgicznych. Liczba pomiarów 100
Fig. 1. Diagram of anisotropy of hardness for metallurgical slags. 100 measurements

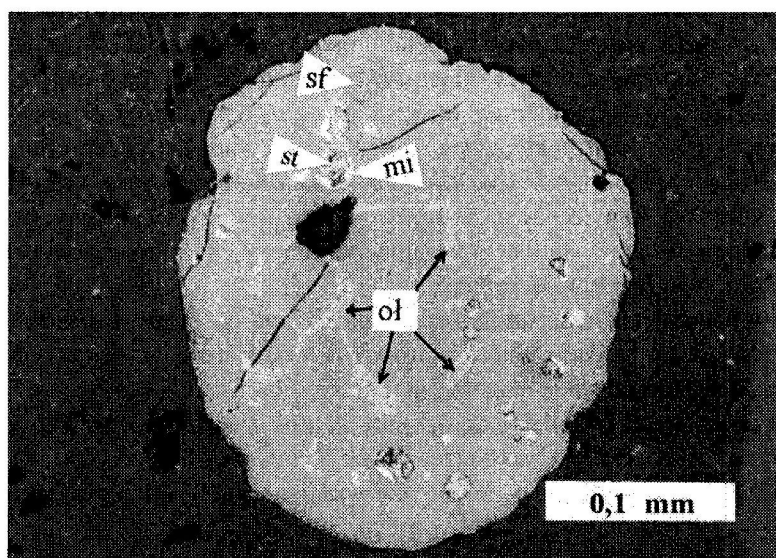
W interstycjach pomiędzy poszczególnymi piroksenami jednoskośnymi z szeregu izomorficznego diopsyd–akmit oraz szkliwem, a także w klinopiroksenach występują syntetyczne związki poszczególnych metali, metale oraz związki międzymetaliczne (rys. 2). Wśród nieprzezroczystych minerałów dominuje bornit oraz metaliczna miedź. Ponadto podrzędnie występują inne pierwiastki i związki chemiczne, tj. arsenek Ni–Co, srebro, ołów, sfaleryt, tiospinel (grupa linneitu?), antymonek Ni, chromit, magnetyt oraz stopy Pb z Cu, Ag, Sb, Ni i Co. Wielkość poszczególnych ziarn waha się od kilku mikrometrów do 0,5 mm średnicy. Siarczki, arsenki i związki międzymetaliczne oraz metale tworzą nieforemne, kuliste i owalne postacie. Lokalnie obserwuje się zrosty ziarn i kuleczek w agregaty mineralne.

Bornit (Cu_5FeS_4) charakteryzuje się zmienną barwą od brązowowrzosowej do niebieskowrzosowej. Jest bardzo słabo anizotropowy w powietrzu, w olejku cedrowym natomiast charakteryzuje się słabą anizotropią o szarych barwach. Tworzy on owalne, kuliste i nieforemne postacie o średnicy do 0,5 mm. W tych ziarnach często występują opisywane poniżej związki oraz stopy poszczególnych metali (rys. 3). Bornit nie stanowi jednolitej fazy krystalicznej. Analizy składu pierwiastkowego w mikroobszarze wykazały niedobór Fe do 50% składu stechiometrycznego. Świadczy to o występowaniu w żużlach mieszaniny bornitu z półbornitem (Kucha et al. 1981). W opisywanym mineralu widoczne są lamelkowo-soczewkowe struktury z odmieszania układające się w różnych kierunkach, o różnych barwach od wrzosowej do niebieskowrzosowej. Najprawdopodobniej barwa tych lamelek jest związana z różną zawartością żelaza oraz miedzi. Najczęściej bornit wrzosoworóżowy koncentruje się wokół ziarn miedzi (rys. 4).



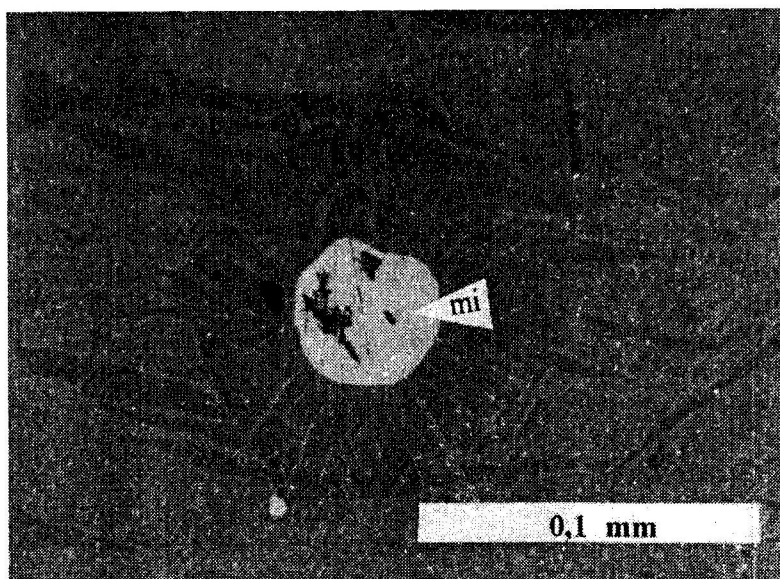
Rys. 2. Agregaty ksenomorficznych ziarn bornitu (jasnoszary) z miedzią (mi) w żuźlach pomiedziowych. Światło odbite, bez analizatora. Podziałka 0,1 mm

Fig. 2. Aggregates of xenomorphic bornite grains (light grey) with copper (mi) in metallurgical (slags). Reflected light, without analyser. Scale bar 0.1 mm



Rys. 3. Kolistą formą bornitowo-„półbornitowa” z odmieszaniami ołowiu (ol), sfalerytu (sf), miedzi (mi) i stopu Pb-Cu (st). Światło odbite, bez analizatora. Podziałka 0,1 mm

Fig. 3. Round bornite-semibornite form with exsolutions of lead (ol), sphalerite (sf) copper (mi) and Pb-Cu alloy (st). Reflected light, without analyser. Scale bar 0.1 mm



Rys. 4. Struktury z odmieszania bornitowo-„półbornitowe” wokół miedzi (mi).

Światło odbite, bez analizatora. Podziałka 0,1 mm

Fig. 4. Bornite-semibornite structures of exsolution around copper (mi).

Reflected light, without analyser. Scale bar 0.1 mm

Miedź charakteryzuje się wysoką zdolnością refleksyjną (tab. 2), wyższą od miedzi rodzimej (Uytenbogaardt, Burke 1971), jest izotropowa o barwie wyraźnie różowej. Na powierzchni ziarn widoczne są drobne rysy wskazujące na złe własności polercze. Miedź tworzy nieregularne lub kuleczkowate formy o wielkości maksymalnie do kilkuset mikrometrów średnicy w obrębie minerałów przezroczystych lub tkwi w kuleczkowatych i owalnych formach bornitu. W miedzi występują drobne (do kilkudziesięciu mikrometrów średnicy), owalne ziarna ołowiu metalicznego. Analizowana w mikroobszarze miedź metaliczna nie zawierała domieszek innych pierwiastków.

Arsenek Ni-Co (NiCoAs) jest słabo anizotropowy o barwie kremowozielonkawej w powietrzu, natomiast w imersji (w olejku cedrowym) charakteryzuje się barwą szarooliwkową do kremowobrazowej. Opisywany minerał w powietrzu wykazuje słabe dwój odbicie, w olejku cedrowym natomiast charakteryzuje się wyraźnym dwój odbiciem. Wartości zdolności refleksyjnej (tab. 2) wskazują na minerał pośredni pomiędzy nikielinem (NiAs) a langistytym (CoAs). Arsenek Ni-Co występuje w obrębie bornitu. Tworzy owalne i okrągłe formy o średnicy do 25 mikrometrów. W jego obrębie są spotykane bardzo drobne ziarna miedzi syntetycznej. Tego typu faza mineralna nie jest znana w naturalnym środowisku. Możliwe, że jest to roztwór stały NiAs-CoAs. Prace nad identyfikacją rentgenostrukturalną opisywanej fazy krystalicznej będą kontynu-

owane. Omawiany arsenek Ni-Co zawiera domieszki Cu do 2% wag., Fe do 2% wag. oraz Sb do 5% wag.

Tabela 2. Tabela zdolności refleksyjnej w powietrzu miedzi, arsenku Ni-Co, ołowiu z domieszką Cu oraz Ag, sfalerytu z żużli pomiedziowych
Reflectance of copper, arsenide Ni-Co, lead with Cu (5,7% wt) and (Ag to 6,5%) wt, and sphalerite in the air from metallurgical slags

Długość fali [nm]	R miedzi [%]	R arsenku Ni-Co [%]	R ołowiu z Cu (5,7% wag.) [%]	R ołowiu z Ag (do 26% wag.) [%]	R sfalerytu [%]	R miedzi rodz. ¹ [%]	R nikielinu ¹ [%]	R langisytu ² [%]
470	47,5	43,2-45,2	35,4	41,32	22,5	38,0	38,5-46,8	45,1-46,4
546	53,7	46,4-47,8	36,1	46,24	20,0	43,0	48,9-52,9	46,0-47,1
589	74,6	47,7-48,2	36,3	47,44	19,3	68,0	54,4-56,9	47,5-48,3
650	84,4	49,5-50,5	37,3	49,84	18,4	79,0	59,6-62,4	49,9-51,0

¹według Uytenbogaardta, Burke'a (1971)

²według Ramdohra (1975)

Srebro jest izotropowe i charakteryzuje się bardzo wysoką zdolnością refleksyjną, niższą jednakże od srebra rodzimego. Zdolność refleksyjna przy długości $\lambda = 546$ nm wynosi 86%. Mineral ten odznacza się od pozostałych metalicznych minerałów znajdujących się w badanych żużlach wyraźnie białą barwą. Srebro tworzy zrosty z ołowiem oraz z antymonkiem Ni. Wielkość poszczególnych ziarn srebra waha się od 1 do 25 mikrometrów średnicy. W ziarnach srebra tkwiących w bornicie stwierdzono niewielkie ilości miedzi, do 2% wag.

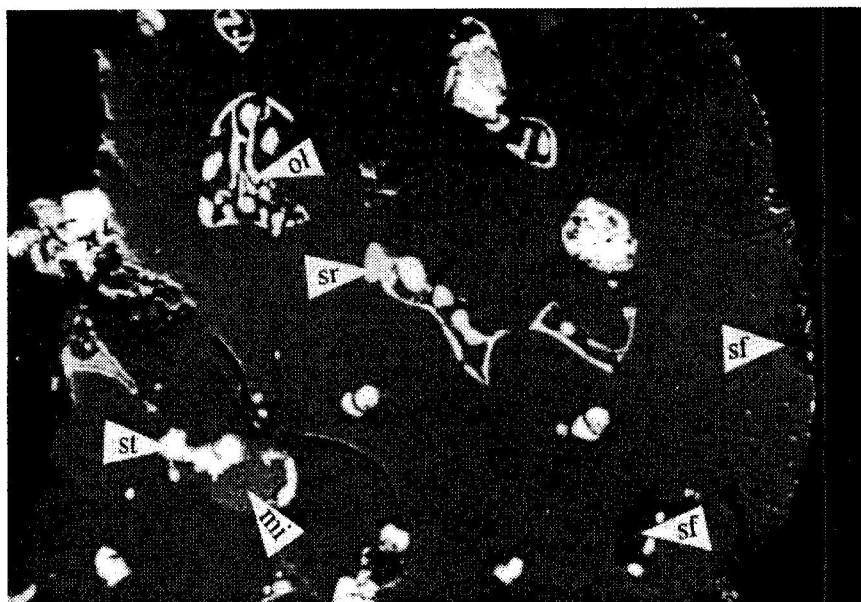
Ołów jest izotropowy. Charakteryzuje się on, w zależności od składu pierwiastkowego, średnią lub wysoką zdolnością refleksyjną (tab. 2), i jest wyraźnie ciemniejszy od ołowiu rodzimego (Ramdohr 1975). Ołów zawierający miedź cechuje się barwą szarą z odcieniem niebieskawym na tle miedzi. Opisywany mineral barwą jest zbliżony do tetraedrytu-tennatytu. Wyraźnie wyższą zdolność refleksyjną od ołowiu z domieszką miedzi posiada ołów zawierający srebro i miedź (tab. 2). Charakteryzuje się on barwą kremową do kremowo-brązowawej.

Metaliczny ołów tworzy najbardziej skomplikowane formy w badanych żużlach. Odmieszania ołowiu w siarczku miedzi mają owalne, łezkowate, koralikowate oraz robaczkowate formy. Przerasta się on z miedzią, miejscami przechodzi w stopy zawierające Sb, Ni, Co, Cu oraz Ag. Stop 1 (Pb-Sb-Ni) zawiera 40,45% wag. Pb, 25,3% wag. Sb oraz 18,0% wag. Ni. Ponadto występują w nim domieszki Fe (1,5% wag.), Co (6% wag.), Cu (7,1% wag.) oraz As (1,79% wag.). Stop 2 (Pb-Co-Sb) zawiera od 55,7 do 65,4% wag Pb, od 12,7 do 17,6% wag. Co oraz od 10 do 14,4% wag. Sb. Ponadto w stopie występują domieszki As (od 3 do 4% wag.), Cu (od 1,5 do 3% wag.), Ni (od 3,5 do 4,6% wag.) i Fe (od 1,5 do 1,7% wag.). Stop 3 (Pb-Cu) zawiera do 39% wag.

Cu i 1,5% wag. Fe, a stop 4 (Pb–Ag) zawiera do 27% wag. Ag i do 7% wag. Cu. Granice pomiędzy tymi stopami a ołowiem syntetycznym są ostre, co wskazuje na osobną fazę krystaliczną.

Ponadto ołów przerasta się z ZnS lub otacza go cienką powłóczką o grubości do kilkunastu mikrometrów. Często w sfalerycie występują drobne, do kilku mikrometrów średnicy, odmieszania ołowiu. W próbkach badanych żużli metalurgicznych ołów zawierał do 5,5% wag. Cu. Jednakże spotykane są także drobne ziarna ołowiu (do 10 mikrometrów średnicy) zawierające od 0,5 do 16% wag. Sb.

Sfaleryt syntetyczny jest izotropowy, podobnie jak jego odpowiednik naturalny. Charakteryzuje się niską zdolnością refleksyjną (tab. 2) i barwą szarą, wyraźnie różniącą się od naturalnej barwy sfalerytu. Zdolność refleksyjna omawianego minerału wskazuje na znaczną zawartość Fe. Według Velasco et al. (1981) im wyższa jest zdolność refleksyjna, tym większa jest zawartość FeS w sfalerycie. Na podstawie badań w mikroobszarze stwierdzono obecność domieszek Fe (maks. do 14% wag.) oraz Cu (maks. do 3,5% wag.). Jego powierzchnia poleruje się bardzo dobrze, a barwa jest jaśniejsza od naturalnego sfalerytu i jednolicie szara na całej powierzchni. Mineral ten tworzy ksenomorficzne kryształy skupiające się w zewnętrznych obszarach kulek i owali bornitowo-„półbornitowych” (rys. 5). Ksenomorficzne ziarna sfalerytu syntetycznego często są otoczone cienką powłoką ołowiową o grubości do kilku mikrometrów.



Rys. 5. Struktury z odmieszania: ołowiu (ol), srebra (sr), miedzi (mi), sfalerytu (sf) i stopu Pb–Cu (st) w bornicie. Mikroskop skaningowy, zdjęcie fazowe. Podziałka 0,1 mm

Fig. 5. Exsolution structures of: lead (ol), silver (sr), copper (mi), sphalerite (sf) and Pb–Cu alloy (st) in bornite. SEM, phase picture. Scale bar 0.1 mm

Syntetyczny tiospinel (grupa linneitu?) jest izotropowy. W powietrzu charakteryzuje się wysoką zdolnością refleksyjną (tab. 3) i barwą żółtawo-zielonkawą, zbliżoną do staninu. W olejku cedrowym opisywany minerał wykazuje wyraźny oliwkowy odcień barwy. W systemie roztworów stałych Fe_3S_4 – Ni_3S_4 – Co_3S_4 – Cu_3S_4 składem swoim zbliżony jest do wzoru FeCo_2S_4 i odpowiada członowi pośredniemu pomiędzy linneitem (Co_3S_4), greigitem (Fe_3S_4) a flechterytem (CuCoNiS_4). Zawiera domieszkę Ni (do 2,5% wag.) oraz Cu (do 3% wag.). W katalogu minerałów rudnych (Criddle, Stanley 1993) tego typu faza krystaliczna nie jest wymieniana. Prace nad analizą rentgenostrukturalną omawianegotiospinelu będą kontynuowane.

Tabela 3. Zdolność refleksyjna tiospinelu – Co (FeCo_2S_4) w powietrzu
Reflectance of thiospinel – Co (FeCo_2S_4) in air

Długość fali [nm]	<i>R</i> [%]	<i>R</i> linneitu ¹ [%]	<i>R</i> linneitu ² [%]	<i>R</i> greigitu ¹ [%]	<i>R</i> greigitu ² [%]
440	38,0	43,1	42,2	29,0	31,7
460	40,1	42,0	43,0	29,2	32,2
470	41,0	–	43,5	–	32,4
500	43,4	42,5	45,0	29,8	33,2
540	46,4	43,6	47,0	30,7	34,2
546	46,8	–	47,3	–	34,3
580	49,0	44,7	48,95	31,9	35,3
589	49,6	–	49,4	–	35,6
600	50,2	45,2	49,9	32,4	35,9
620	51,2	45,8	50,7	33,2	36,45
650	52,2	–	51,95	–	37,6

¹ według Picota, Johana (1982)

² według Criddle'a, Stanleya (1993)

Antymonek Ni jest silnie anizotropowy. Charakteryzuje się wysoką zdolnością refleksyjną oraz barwą kremowowrzosową do kremowoliliowej na tle szaroniebieskawych stopów ołowiwych. Zdolność refleksyjna antymonku Ni jest wyższa od ołowiu syntetycznego a zbliżona do omawianego powyżej tiospinelu. W świetle żółtym ($\lambda = 580 \text{ nm}$) zdolność refleksyjna waha się od 43,0 do 43,5%. Opisywany antymonek tworzy bardzo małe ziarenka (o maks. średnicy około 10 mikrometrów) w obrębie kulistowalnych form siarczku miedzi. Zawiera on Cu (maks. do 2% wag.), As (maks. do 6,5% wag.), Co (do 8% wag.) oraz ślady Fe (do 0,5% wag.). Wzór opisywanego minerału nie został dokładnie wyznaczony z uwagi na brak wzorca antymonowego w trakcie wykonywanej analizy w mikroobszarze.

Chromit jest rzadziej spotykany w żużlach pomiedziowych. Charakteryzuje się niską zdolnością refleksyjną, barwą szarą. Jest wyraźnie ciemniejszy od magnetytu. W żużlach chromit tworzy struktury typowe dla skał magmowych głębinowych, np.

piroksenitów lub hornblendytów. Mineral ten widoczny jest w jądrach auto- i hipautomorficznych kryształów magnetytowych lub tworzy bardzo drobne hipautomorficzne ziarna, nie przekraczające kilku mikrometrów średnicy. Na granicy pomiędzy magnetytem a chromitem występuje faza przejściowa o zdolności refleksyjnej niższej od magnetytu oraz barwie cienniejszej od magnetytu, a jaśniejszej odchromitu.

Magnetyt jest izotropowy. Charakteryzuje się niską zdolnością refleksyjną i barwą szarą z odcieniem brązowym. Magnetyt tworzy automorficzne i hipautomorficzne kryształy o średnicy do 30 mikrometrów. W jądrze większości obserwowanych kryształów magnetytowych występuje chromit. Minerały przezroczyste z reguły otaczają kryształy magnetytowe. Rzadko obserwuje się wrostki magnetytu w klinopiroksenach szeregu diopsyd–akmit.

Wyniki badań żużli wskazują, wbrew wcześniejszym przypuszczeniom petrografów zajmujących się żużlami (Bielankin et al. 1957), że ołów w żużlach pomiedziowych nie wchodzi do krzemianów, a tworzy własne fazy krystaliczne oraz stopy z różnymi metalami. Podobnie zachowuje się cynk, który wraz z miedzią i żelazem tworzy najprawdopodobniej siarczkowy, metastabilny roztwór, a następnie w trakcie spadku temperatury krystalizuje przy brzegach bornitowych ziarn kulistych lub owalnych. Większość miedzi, która w wyniku topienia rudy siarczkowej w piecu szybowym przeszła do żużli, została związana w bornicie i miedzi metalicznej. Część miedzi połączyła się z ołowiem, tworząc różnego rodzaju stopy zawierające od 1,5 do 39% wag. Cu. Jedynie nieznaczna ilość została wchłonięta przez antymonek Ni (do 2% wag.), tiospinel (do 3% wag.), sfaleryt (do 3,5% wag.), srebro (do 2% wag.) oraz arsenek Ni–Co (do 2% wag.).

ZAKOŃCZENIE

Obserwacje mikroskopowe żużli pomiedziowych wykazały bardzo zróżnicowany skład pod względem zawartości związków metali i półmetali w zależności od okresu pobrania próbek. Wskazuje to na dużą ich niejednorodność, wynikającą z zastosowanego sposobu otrzymania miedzi z koncentratu siarczkowego w hucie „Głogów”. W badanych żużlach stwierdzono występowanie faz metalicznych, siarczków, arsenków, antymonków i tlenków, zawierających między innymi Ag, Pb, Cu, Ni, Co, Sb, As, Zn, Fe i Cr. W obecnym systemie oceny technicznej surowców na potrzeby drogownictwa, produkcji materiałów ściernych, produkcji cementów itd., nie opracowano dotychczas wymagań normowych dla żużli pomiedziowych. Z uwagi na bardzo drobną postać faz krystalicznych zawierających metale i półmetale oraz znaczne ich rozproszenie w żużlach, mogą one zostać w łatwy sposób uwolnione i w postaci pyłu przeniknąć do gleby oraz wód powierzchniowych. Wykorzystanie ich jako surowca ściernego lub w drogownictwie może doprowadzić do koncentracji metali ciężkich, szczególnie wtedy, gdy żużel będzie narażony na bezpośrednie ściernie.

Stwierdzone w żużlach pomiedziowych związki chemiczne metali i półmetali z reguły nie są trwałe w warunkach hipergenicznych i łatwo przechodzą w różne postacie tlenków, wodorotlenków, fosforanów, siarczanów i związków kompleksowych, przeni-

kając do wód gruntowych i poziomów wodonośnych (Polański 1988; Jarosiński, Nataneek 1988; Kabata-Pendias, Pendias 1993). Występowanie pierwiastków i związków chemicznych szkodliwych dla środowiska w żużlach pomiedziowych stanowi istotny problem w ich wykorzystaniu. Dlatego też ważną rolę będą odgrywały normy umożliwiające rzetelną ocenę tego typu surowca. Pozwoli to na zmniejszenie ryzyka uruchomienia szkodliwych pierwiastków i lokalnego skażenia środowiska.

LITERATURA

- BIELANKIN D.S., IWANOW B.W., ŁAPIN W.W. (1957), *Petrografia kamieni sztucznych*, Warszawa, Wyd. Geol.
- CHAMER R. (1980), *Rudy i Metale Nieżelazne*, 25 (8), s. 337–341.
- CRIDDLE A. J., STANLEY C.J. (1993), *Quantitative data file for ore minerals*, London, Chapman & Hall.
- JCPDS (1980), Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Mineral Powder Diffraction File, Data Book, Philadelphia.
- JAROSIŃSKI A., NATANEK W. (1988), *Zagospodarowanie odpadów pochromowych*, Arch. Ochrony Środowiska 3/4, s. 185–196
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. (1993), *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Warszawa, Wyd. Nauk. PWN.
- KOSTOV I., MINCEVA-STEFANOVA J. (1981), *Sulphide minerals, crystal chemistry, parageneses and systematics*, Bulgarien Academy of Sciences, Sofia, 212.
- KUCHA H., MAYER W., PIESTRZYŃSKI A., WIECZOREK A. (1981), *The replacement of rutile by chalcocite in the Zechstein copper ores of the Fore-Sudetic Monocline*. Mineral. Polon. 12, 1, 69–76.
- MAŚLANKIEWICZ K., SZYMAŃSKI A. (1976), *Mineralogia stosowana*, Warszawa, Wyd. Geol.
- POLAŃSKI A. (1988), *Podstawy geochemii*, Warszawa, Wyd. Geol., s. 634.
- RAMDOHR P. (1975), *Die Erzminerale und ihre Verwachsungen*, Berlin, Akademie-Verlag.
- RZECHAŁA J. (1994), *Gospodarcze wykorzystanie odpadowego ścierniwa z żużla pomiedziowego*, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, Nr 28, s. 207–218.
- SIEDOROWICZ J. (1974), *Przegląd Budowlany*, Nr 46 (2), s. 215–217.
- STYPUŁKOWSKI B., SZYDŁO A. (1995), *Badania i analiza mas mineralno-asfaltowych zawierających kruszywa z żużla pomiedziowego*, Raport serii SPR nr 23/95, Instytut Inżynierii Ładowej, Politechnika Wrocławska.
- SUWAŁA E. (1985), *Gospodarka Materiałowa*, Nr 8, s. 215–217.
- SZYMAŃSKI A., SZYMAŃSKI J.M. (1989), *Hardness estimation of minerals, rocks and ceramic materials*, Warszawa, PWN, Elsevier.
- SZYMAŃSKI A. (1989), *Technical mineralogy and petrography*, Parts A and B, Warszawa, Elsevier.
- UYTENBOGAARDT W., BURKE E.A.J. (1971), *Tables for microscopic identification of ore minerals*, New York, Dover Publ. INC., 430.
- VELASCO F., PESQUERA A., AUTEFAGE F. (1981), *Relation entre reflectivite et teneur en fer dans les sphalerites*, Can. Mineral. 19, s. 593–597.
- WINCHELL A.N., WINCHELL H. (1964), *The microscopical characters of artificial inorganic solid substances, optical properties of artificial minerals*, New York, Academic Pres.

Muszer A. (1996), Petrographical and mineralogical characteristic of the metallurgical slags from Copper Foundry „Głogów”, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 30, 193–202 (Polish text).

The main aim of the study of the metallurgical slags was to their petrographical and mineralogical characteristic, identity and description of mineralogical phases of particular metals and semi-metals, and presentation of menaces connected with their release to the natural environment.

Samples were described macroscopically and using stereoscopic microscope. Next, thin sections and polished specimens were studied by means of transmitted and reflected light microscopy. Reflection of synthetic minerals was measured by Nikon's Photometer P-101 using reflection standard Zeiss SIC-858 unit. Measurements of microhardness were done by microhardness testing machine PMT-3 by Vicker's method. The author investigated the slags as well as made some experiments on the samples by using scanning microscope SEM 515 (Phillips) to analyse the radiation spectrum.

Microscopic observations of the slags showed their strong differentiation. This indicates a great heterogeneity of the slags, which is a result of imperfection of metallurgical process of copper smelting. Slags are of dense texture. They contain fine pores and large pores which are oval and round in cross-section, in some places connected with each other. Fine-grained needle-shaped structure and phanocrystalline structure (from opencrystalline to aphanitic) dominate in these samples. Various forms of crystals connected with polycrystalline aggregates are visible under microscope. Glassy phase occurs between them and it forms a filling mass within suspending crystalline matter, which is represented by needle-shaped crystals, skeletal and dendrite minerals, from isomorphical series diopside (CaMgSiO_3) – acmite (NaFeSiO_3), (tab.1). The content of Zn (to 2% of weight) and presence of Na, Al in the transparent minerals may indicate the augite series.

Hardness measurements of the metallurgical slag were done by Vicker's method, according to standard measurement. These measurements showed a considerable dispersion of hardness from $2,35 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ ($239,7 \text{ kG/mm}^2 = 4.2$ in Mohs's scale) to $1,82 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ ($1854.4 \text{ kG/mm}^2 = 8.3$ in Mohs's scale) with average value of $8,86 \cdot 10^9 \text{ N/m}^2$ ($903.4 \text{ kG/mm}^2 = 6.4$ in Mohs's scale). The anisotropy of hardness indicates irregularity of crystallization of the copper slags and distinct structural and textural variations.

Synthetic compounds, metals and intermetallic combinations occur not only in interstitis between diopside–acmite pyroxenes and obsydian but also within klinopyroxenes. Mineral phases containing Ag, Pb, Cu, Ni, Co, Sb, As, Zn, Fe and Cr have been found in studied slag. Synthetic bornite and copper dominate among the non-transparent minerals. The following minor phases occur: arsenide Ni–Co silver, lead, sphalerite, thiospinel (group linneite?), antimonide, chromite, magnetite and alloys of Pb with Cu, Ag, Sb, Ni and Co. The sizes of particular synthetic minerals range from a few micrometers to 0.5 mm in diameter. They form irregular, spherical and oval shapes. Locally the author observed concretions of grains and spherules in the mineral aggregates.

Mineral phases of metals and semi-metals generally are unstable in hipergenic environment and they change easily to various forms of oxides, hydroxides, phosphates, sulphurs and complex compounds, which penetrate ground-waters.

The occurrence of heavy metals in the copper slags creates a demand for legal environmental regulations.