

Piotr KJJEWSKI*

FLUOR, ARSEN I RTEĆ W POLIMETALICZNYM ZŁOŻU MIEDZI MONOKLINY PRZEDSUDECKIEJ

Zróznicowanie składu mineralnego i chemicznego złoża rudy miedzi stwarza liczne problemy w procesach technologicznych przeróbki i hutnictwa miedzi. Obecność wielu pierwiastków, między innymi fluoru, arsenu i rtęci stanowi ponadto źródło skażenia środowiska przyrodniczego. Z faktów tych wynika potrzeba prowadzenia badań rud i koncentratów miedzi niezbędnych nie tylko dla zwiększenia odzysku pierwiastków towarzyszących ale i przeciwdziałania negatywnym skutkom ich obecności.

1. Wstęp

Polimetaliczne złożo rudy miedzi zawiera w swoim składzie różnorodny zestaw pierwiastków towarzyszących o bardzo zróżnicowanej zawartości i formach występowania. Znaczenie poszczególnych pierwiastków jest także zróżnicowane, jedne z nich podnoszą wartość złoża i są pożądanym składnikiem, inne oddziałują niekorzystnie na przebieg procesów technologicznych i środowisko przyrodnicze i powinny być wycofane z obiegu.

Według Sobierajskiego (1987) wśród pierwiastków zawartych w złożu można wydzielić cztery grupy:

- koncentrujące się w półproduktach i odpadach w stopniu pozwalającym na ekonomiczny odzysk np. Ag, Au, platynowce, Re, Ni,

- wycofywane z obiegu hutnictwa ze względu na potrzebę uzyskania wysokiej jakości miedzi np. As,

- odzyskiwane częściowo z półproduktów ze względu na zagrożenie środowiska i koszty składowania np. Pb, Se, As,

- nie koncentrujące się w półproduktach i przechodzące do żużli

* ZBiPM "Cuprum", pl. 1 Maja 1/2, 50-951 Wrocław

odpadowych np. V, Mo.

Początkowo zainteresowanie przemysłu i nauki skupiało się na pierwiastkach towarzyszących głównie ze względu na możliwość ich odzyskania. W ostatnich latach akcentuje się inną ich rolę, także negatywną z punktu widzenia ochrony środowiska i przebiegu procesów technologicznych. W takim ujęciu realizowane jest w Zakładzie Geologii Stosowanej w ZBiPM "Cuprum" zadanie "Geologiczne i geochemiczno-mineralogiczne warunki występowania w rudzie miedzi pierwiastków towarzyszących - ich znaczenie złożowe oraz wpływ na środowisko przyrodnicze i procesy technologiczne". W ramach tego zadania prowadzone są prace dotyczące między innymi ołowiu, arsenu, fluoru i rtęci.

2. Fluor (F)

Podstawową formą występowania fluoru w złożu i skałach otaczających jest fluoryt (CaF_2). Mineral ten został stwierdzony w wyrobiskach górniczych (Bereś et al 1971); w szczelinach i na powierzchniach spękań oraz w sąsiedztwie struktur stylolitowych (Rydzewski 1969). Występuje on w paragenzie z barytem, gipsem i substancją ilasto-węglistą tworząc pojedyncze kryształy, ich agregaty, gniazda i formy żyłowe. Fluorytowi towarzyszą często minerały kruszcowe głównie chalkopiryt rzadziej piryt i galena. Rozmiary kryształów fluorytu w skrajnych przypadkach sięgają 1 cm. Fluoryt stwierdzono także w tle mineralnym skał węglanowych prawie w całym ich profilu. Stanowi on akcesoryczny składnik skał węglanowych, podrzędnie występuje w serii złożowej, w większej ilości sięgającej 2% obj. związany jest z wyższymi poziomami skał węglanowych. Wyjątkowo w profilu otworu wiertniczego Sz-4-H-70 kopalni Lubin stwierdzono wkładkę dolomitu wapnistego, w którym fluoryt stanowi od 30 do 70% objętości. Zachodzi tu proces wtórnego metasomatycznego wypierania dolomitu przez fluoryt.

Inną formą występowania fluoru w strefie złożowej może być związek z minerałami ilastymi w łupkach oraz w spoiwie płaskowców. Zawartość fluoru w skałach złożowych nie została jak dotychczas rozpoznana a na podstawie badań mikroskopowych i obserwacji wyrobisk można sądzić, że podwyższona ilość fluor wystąpi w strefach spękań i szczelin wypełnionych barytem i gipsem. Podwyższone zawartości fluoru mogą być związane także z rudą węglanową w partiach, gdzie rozwinięte są procesy geochemiczne oraz z łupkami ilasto-dolomitowymi. Występowanie fluoru wiązać należy z pierwotną sedimentacją węglanową oraz doprowadzeniem tego pierwiastka w fazie wczesnodiagenetycznej z wyżejległych ewaporatów.

Skały osadowe zawierają zróżnicowane ilości fluoru. W skałach węglanowych, ilasto-węglanowych wynosi około 520 ppm, w skałach ilastych 590 ppm (Ważny 1975). Na znacznie niższym poziomie określa się zawartość fluoru w piaskowcach 9,8-120 ppm (Brownlow 1979).

Obecność fluorytu stwierdzona w trakcie badań złożowych została potwierdzona zawartością fluoru w koncentracie miedzi (tabl.1). Oznaczenia wykonane w laboratorium chemicznym HM "Głogów" określają zawartość fluoru w granicach od 300 do 1800 ppm.

Tabela 1

Zawartość fluoru w koncentracie
miedzi (wg. danych HM Głogów)

Rok	Zawartość fluoru w %		
	Polkowice	Lubin	Rudna
1988	0.071-0.098	0.52-0.082	0.050-0.093
1987	0.065-0.087	0.08-0.100	0.065-0.075
1986	0.030-0.040	0.11	0.042
1985	0.054-0.070	0.18	0.080
1984	0.060	0.10	0.100

Obecność fluoru obniża jakość koncentratu miedzi a ponadto ma inne, negatywne oddziaływanie. Fluor w znacznym stopniu przechodzi wraz z gazami do atmosfery i działa niszcząco na układ odpylania i środowisko, wywołuje także ujemne skutki w procesie produkcji kwasu siarkowego. Według niepublikowanych danych z HM "Głogów" obecność fluoru w procesie produkcji kwasu siarkowego spowodowała w 1987 roku straty oceniane na około 170 mln zł co wiąże się z koniecznością wyprowadzenia z obiegu około 9% produkcji H_2SO_4 i kosztów jego neutralizacji. Znaczne koszty ponoszone są także na remonty a zwłaszcza na dodatkowe inwestycje wymuszane obecnością fluoru i jego niszczącym działaniem na urządzenia technologiczne.

3. Arsen (As)

Pierwiastek ten występuje w złożu w postaci minerałów z grupy siarkosoli i arsenków wyjątkowo arsenianów (tabl.2), stanowi także domieszkę izomorficzną w niektórych kruszcach jak bornit, chalkopiryt i piryt. Głównym źródłem arsenu w rudzie miedzi są minerały z grupy tenantyt-tetraedryt, rzadziej występują: kobaltyn, nikielin, enargit i rammelsbergit, śladowo natomiast inne minerały.

Tabela 2

Minerały arsenu w polimetalicznym
złożu rudy miedzi LGOM (Kijewski, Jarosz 1988)

Minerał	Wzór chemiczny	Zawartość arsenu w %
Tenantyt	$\text{Cu}_3\text{AsS}_{4-3}$	do 20
Tetraedryt	$\text{Cu}_3\text{SbS}_{4-3}$	do 8
Kobaltyn	CoAsS	45.3
Nikielin	NiAs	56.1
Smaltyn	CoAs_{3-2}	63.4-71.6
Enargit	CuAsS_4	19.1
Rammelsbergit	NiAs_2	71.8
Pararammelsbergit	NiAs_2	71.8
Gersdorffit	NiAsS	45.2
Skutterudyt	CoAs_3	72.9-76.4
Chloantyt	NiAs_{3-2}	71.1-73.5
Maucheryt	NiS_4	49.2
Lelingit kobaltowy	$(\text{Fe}, \text{Co})\text{AsS}_2$	72.8
Djulukulit	$(\text{Co}, \text{Ni})\text{AsS}$	41.6-49.3
Saffloryt	CoAs_2	70.8-75.8
Erytryn	$\text{Co}(\text{AsO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.0
Annabergit	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	25.0
Luzonit	Cu_3AsS_4	do 19.1

Arsen koncentruje się głównie w poziomie łupków miedzionośnych i strefach występowania utworów żyłowych. Najbardziej charakterystyczne formy żyłowe o wysokiej zawartości arsenu stwierdzono w kopalni Polkowice, gdzie nikielin i rammelsbergit występują w paragenezie z barytem i kałcytem. Podwyższone zawartości arsenu stwierdzono także w piaskowcach o spoiwie węglanowym i dolomitach organogenicznych (tabl. 3).

Przedstawione wyniki są zgodne z analizami pełnymi wykonywanymi w zakładach górniczych (Zaleska, Biela 1987). Dotychczasowe rozpoznanie pozwala stwierdzić, że najwyższe zawartości arsenu występują w strefie złożowej w kopalni Lubin, na nieco niższym poziomie kształtuje się zawartość tego pierwiastka w złożu kopalni Polkowice i Sieroszowice a zdecydowanie na najniższym poziomie w kopalni Rudna. Minerały arsenu towarzyszące serii złożowej w wysokim stopniu przechodzą do koncentratu miedzi. Także w tym przypadku zachodzi zgodność rozmieszczenia zawartości arsenu w nadawie i koncentracje-

Tabela 3

Zawartość arsenu w odmianach litologicznych
serii złóżowej (Kijewski, Jarosz 1988)

Odmiana litologiczna	Zawartość As w ppm	Odmiana litologiczna	Zawartość As w ppm
łupek dolomitowy	5-1864 220	wapień	7-41 19
łupek ilasto-dolom.	9-204 78	dolomit wapnisty	4-40 24
łupek smolisty	10-1806 494	dolomit smugowany	4-40 15
piaskowiec węglanowy	5-218 90	dolomit ilasty	6-82 31
piaskowiec ilasty	5-168 24	dolomit organogeniczny	7-394 200
piaskowiec anhydryt.	~ 5		

najwyższa ze złóża Lubin i Polkowice, najniższa w złóżu Rudna (tabl. 4).

Tabela 4

Zawartość arsenu w nadawie
i koncentracie miedzi

Rok	Lubin		Polkowice		Rudna	
	nadawa ppm	koncentrat ppm	nadawa ppm	koncentrat ppm	nadawa ppm	koncentrat ppm
1983	100	1700	160	1700	50	480
1984	160	2000	130	1400	60	430
1985	160	2350	160	1150	50	520
1986	160	2050	160	1930	50	620
1987	250	2700	150	2200	60	720

Wzbogacenie arsenu w procesie przeróbki kształtuje się na poziomie zbliżonym do innych pierwiastków. Współczynnik wzbogacenia wynosi od 8 do 16 i nie zależy od zawartości arsenu w nadawie.

Arsen znajdujący się w obiegu hutniczym wyprowadzany jest z poszczególnych produktów ze względu na potrzebę uzyskania wysokiej jakości miedzi oraz ochronę środowiska. W technologii pieca szybowego i zawieszinowego arsen wyprowadzany jest częściowo z żużli i pyłami. Pyły w postaci szlamów składowane są w odpowiednich zbiornikach natomiast żużle na naldach skąd arsen jest ługowany przez wody opadowe a zwłaszcza

"kwaśne deszcze". Ponadto arsen koncentruje się w elektrolizie podczas procesu elektrorafinacji i wyprowadzany jest z obiegu w postaci gąbki miedziowo-arsenowej a następnie odzyskiwany (Godycki-Ćwirko, Pluciński 1987). W końcowej fazie procesu elektrorafinacji wydzielą się arsenowodor co wydatnie pogarsza warunki pracy załogi.

4. Rtęć (Hg)

Badania rtęci w złożu rudy miedzi rozpoczęte zostały pracami Kuchy (1976) oraz Kuchy i Marcinowskiego (1976) a następnie Banasia i Salamona (1987). W pracach tych skupiono się na mineralogii i geochemii rtęci, podano także wstępne dane o zawartości tego pierwiastka w skałach złóżowych i otaczających. Obecność rtęci związana jest głównie z amalgamatami srebra, związkami metaloorganicznymi, minerałami ołowiu i bizmutu; stwierdzono także selenek rtęci-tiemanit (HgSe). Ponadto Harańczyk (1972) stwierdził domieszkę rtęci w tenantycie i sfalerycie.

Zdaniem Banasia i Salamona (1987) najwyższa zawartość rtęci w granicach 6-160 ppm występuje w łupku, w znacznie mniejszej ilości w dolomie ilastym i stropowej części piasowca. Śladową zawartość Hg stwierdzono w warstwach złóżowych poza strefą kontaktu z łupkami.

Prace wykonane w ZBiPM "Cuprum" we Wrocławiu przy współpracy ZD w Lubinie obejmowały łupki miedzionośne, nadawę przekazywaną do zakładów wzbogacania i koncentrat. Wszystkie oznaczenia zawartości rtęci wykonano metodą spektrometrii plazmowej co zapewnia porównywalność wyników. W doborze próbek z łupków uwzględniono wcześniejsze wyniki badań mineralogicznych i sugerowane w nich związki rtęci ze srebrem, ołowiem i cynkiem. Zawartość rtęci w nadawie i koncentracie oznaczono w miesięcznych próbkach tych produktów z lat 1986-1987 z zakładów "Lubin" i "Polkowice".

Uzyskane wyniki (tabl. 5) kształtują się na niższym poziomie od tych, które podają Banaś i Salamon (1987). Nie stwierdzono również zwiększonej zawartości rtęci w strefach wzbogaconych w srebro oraz ołów i cynk, w strefach mineralizacji galenowej i sfalerytowej a także związków z tenantytem. Wysoka zawartość rtęci w łupkach smolących potwierdza natomiast wcześniejsze badania obecności rtęci w związkach metaloorganicznych (Kucha 1976). Przyjmując, że przeciętna zawartość rtęci w łupkach wynosi 0.4 ppm (Turekian, Wedephol 1961) wzbogacenie tego pierwiastka w łupkach dolomitycznych określać można w granicach 10-20 razy a w łupkach smolących 30-40 razy.

Niezależnie od różnic w ocenie zawartości rtęci w poszczególnych odmianach rudy, jej związków z innymi pierwiastkami i minerałami

Tabela 5

Zawartość rtęci w łupkach miedzionośnych

Kopalnia	Odmiana łupka	Zawartość Hg (ppm)		Zawartość Ag (ppm)	
		min - max	śr	min - max	śr
Rudna	ł.dolomityczny	2 14	7.3	89 1339	390
	ł.smolący	3 31	12.3	122 656	317
Polkowice	ł.dolomityczny	1 16	3.8	15 433	153
	ł.dol.z tenantytem ł.smolący	5 51	13.2	84 583	116
Lubin	ł.dolomityczny	2 10	4.7	417 1053	787
	ł.smolący tenantyt	6 25 23	17.3	643 947 158	828

nadawie kierowanej do procesu przeróbki mechanicznej stwierdzono znaczne ilości rtęci. Zawartość Hg wynosi tu od kilku do kilkunastu ppm i ulega znacznemu wzbogaceniu w koncentracie (tabl.6).

Tabela 6

Zawartość rtęci w nadawie i koncentracie miedzi

Kopalnia	Nadawa (ppm)		Koncentrat (ppm)	
	min - max	śr	min - max	śr
Lubin	8 14	11	24 67	53
Polkowice	5 10	8	20 57	40

Na podstawie podanych wyników można stwierdzić, że koncentrat miedzi jest nośnikiem rtęci. Wynika stąd potrzeba pełnego rozpoznania obiegu rtęci w procesach hutniczych i określenia jej uciążliwości dla środowiska. Zdaniem specjalistów z zakresu hutnictwa rtęć przechodzi w około 90% do cyklu produkcji kwasu siarkowego a następnie wyprowadzana jest wraz z szlamami z fabryki kwasu siarkowego. Nie rozstrzygając tej kwestii stwierdzić należy, że istotnie w szlamach z FKS HM Głogów II ma miejsce wysoka koncentracja rtęci w ilości od 1.5 do 8% (Godycki-Ćwirko, Pluciński 1987).

5. Podsumowanie

Pierwiastki obecne w polimetalicznym złożu rudy miedzi odgrywają istotną rolę zarówno ze względu na ich użyteczność jak też oddziaływanie

na procesy technologiczne i środowisko. Po okresie intensywnych badań nad odzyskiem, coraz większą uwagę zwraca się na pierwiastki towarzyszące, jako elementy uciążliwe w hutniczych procesach technologicznych lub niekiedy obniżające jakość miedzi. Równocześnie coraz większego znaczenia nabierają w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym zagrożenia ekologiczne. Znajomość rozkładu zawartości pierwiastków w rudach i poszczególnych fazach procesów technologicznych daje podstawę do podjęcia skutecznych działań obniżających ich negatywny wpływ na środowisko przyrodnicze.

Literatura

1. Banaś M., Salamon W. - Formy występowania, koncentracja i rozmieszczenie rtęci w ziołach rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej. Konf. nauk.-techn. w Rydzynie, Kom. d/s Pol. Surowcowej NOT, Wrocław 1987.
2. Beres B., Jarosz J., Kijewski P. - Występowanie fluorytu w dolnocechsztyńskich skałach węglanowych monokliny przedsudeckiej. Kwart. Geol., t. 15, nr 1, 1971.
3. Brownlow A. H. - Geochemistry. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New York, 1979.
4. Godycki-Cwirko A., Pluciński S. - Rozdział niektórych metali towarzyszących w produktach i półproduktach hutnictwa miedzi w aspekcie możliwości ich wykorzystania. Konf. nauk.-techn. w Rydzynie, Kom. d/s Pol. Surowcowej NOT, Wrocław 1987.
5. Kijewski P., Jarosz J. - Stan aktualnego rozpoznania metali towarzyszących w ziożu rudy miedzi monokliny przedsudeckiej. Praca niepubl., arch. ZBiPM "Cuprum", Wrocław 1988.
6. Kucha H. - Platyna, pallad, rtęć i złoto w utworach cechsztyńskich monokliny przedsudeckiej. Rudy i Metale Nieżelazne, nr 1, 1976.
7. Kucha H., Marcinkowski B. - Nowe dane o minerałach molibdenu, rtęci i bizmutu ze zioż miedzi monokliny przedsudeckiej. Rudy i Metale Nieżelazne, nr 11, 1976.
8. Rydzewski A. - Petrografia łupków miedzionośnych cechsztynu monokliny przedsudeckiej. Biul. Inst. Geol., nr 217, 1969.
9. Sobierajski St. - Odzysk metali towarzyszących w procesach hutnictwa miedzi. Konf. nauk.-techn. w Rydzynie, Kom. d/s Pol. Surowcowej NOT, Wrocław 1987.
10. Ważny H. - Fluor w utworach węglanowych cechsztynu północnej części Nizy Polskiego. Kwart. Geol., t. 19, nr 3, 1975.
11. Zaleska M., Biela L. - Arsen w ziożu rudy miedzi na monoklinie przedsudeckiej. Konf. nauk.-techn. w Rydzynie, Kom. d/s Pol. Surowcowej NOT, Wrocław 1987.

Abstract

Kijewski P., 1989 Fluorine, arsenic and mercury in the polymetallic copper ore deposit of the Fore -Sudetic Monocline., Physicochemical Problems of Mineral Processing., 21; 211-219 (polish text)

Differentiation of mineralogical and chemical composition of copper ore deposit causes many problems in processing and smelting technologies. Content of fluorine, arsenic and mercury (among others), results in the natural environment hazard. Therefore, the investigations necessary to achieve full recovering of accompanying elements and to neutralize the negative results of its presence.

СОДЕРЖАНИЕ

П.Киевски, 1989. Фтор, мышьяк и ртуть в полиметаллическом месторождении Предсудетского моноклинала. Физикохимические вопросы обогащения, 21; 211-219.

Разнообразие минерального и химического состава меднорудного месторождения причиняет много проблем в технологических процессах обогащения и металлургии меди. Присутствие многих элементов, например таких как фтор, мышьяк и ртуть является добавочным источником загрязнений окружающей среды. Это вынуждает необходимость исследования обогащенной руды и медного концентрата с точки зрения полного содержания таких сопутствующих элементов с целью определения методов предупреждения отрицательного их влияния на окружающую среду.