

Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Katedra Geologii Ogólnej, Ochrony Środowiska i Geoturystyki

Rozprawa doktorska

GEOCHEMIA Tl, As, Cd, Pb W RUDACH ORAZ ODPADACH HUTNICZYCH Zn-Pb GÓRNEGO ŚLĄSKA

mgr inż. Bernadeta Rajchel

prof. dr hab. inż. Henryk Kucha

Kraków 2008

Serdecznie dziękuję
prof. dr hab. inż. Henrykowi Kucha,
który z nieocenioną mądrością i cierpliwością
prowadził mnie po krętych drogach Nauki.
Głęboką wdzięczność wyrażam
dr Bogusławowi Rajchel
za cenne rady i wskazówki
oraz opiekę w trakcie wykonywania pomiarów.
Szczególne podziękowania pragnę złożyć moim **Rodzicom**
za wyrozumiałość i wsparcie w chwilach zwątpienia.

~ Pracę dedykuję mojej MAMIE ~

„Każde rozwiązanie ujawnia nowe problemy”

Edward Murphy

SPIS TREŚCI

<i>Abstrakt</i>	6
<i>Wstęp</i>	7
<i>Wykaz skrótów</i>	9
CEL I ZAKRES PRACY	10
<u>STUDIUM LITERATUROWE</u>	11
1. CHARAKTERYSTYKA GEO- I BIOCHEMICZNA Cd, Pb, As I Tl	11
1.1. KADM	12
1.1.1. Kadm w rudach Zn-Pb Górnego Śląska	12
1.1.2. Kadm w odpadach Zn-Pb Górnego Śląska	12
1.1.3. Kadm a człowiek	13
1.2. OŁÓW	13
1.2.1. Ołów w rudach Zn-Pb Górnego Śląska	14
1.2.2. Ołów w odpadach Zn-Pb Górnego Śląska	15
1.2.3. Ołów a człowiek	16
1.3. ARSEN	16
1.3.1. Arsen w rudach Zn-Pb Górnego Śląska.....	17
1.3.2. Arsen w odpadach Zn-Pb Górnego Śląska	17
1.3.3. Arsen a człowiek	18
1.4. TAL	18
1.4.1. Tal w rudach Zn-Pb Górnego Śląska	19
1.4.2. Tal w odpadach Zn-Pb Górnego Śląska	19
1.4.3. Zanieczyszczenie talem okolic Bukowna	20
1.4.4. Tal a człowiek.....	20
1.5. OBECNOŚĆ ANALIZOWANYCH PIERWIĄTKÓW W RUDACH ZN-PB – PODSUMOWANIE	21
1.6. OBECNOŚĆ ANALIZOWANYCH PIERWIĄTKÓW W ODPADACH ZN-PB – PODSUMOWANIE	22
2. TEREN BADAŃ	22
2.1. CHARAKTERYSTYKA GEOLOGICZNA REGIONU GÓRNEGO ŚLĄSKA	23
2.1.1. Dolomit kruszczośny jako główny czynnik kontrolujący mineralizację	24
2.1.2. Proces mineralizacji siarczkowej.....	26
2.1.3. Minerale kruszczośne rud Zn-Pb Górnego Śląska	28
2.2. CHARAKTERYSTYKA ZŁÓŻ RUD ZN-PB REJONU OLKUSKIEGO	29
2.2.1. Złoże Pomorzany.....	30
2.2.2. Złoże Olkusz.....	31
2.2.3. Złoże Bolesław	32
2.3. PRZEMYSŁ CYNKOWO-OŁOWIOWY GÓRNEGO ŚLĄSKA	32
2.3.1. Rodzaj, skład, ilość oraz wykorzystanie odpadów z przemysłu Zn-Pb w rejonie Olkusza	33
3. WPLYW PRZEMYSŁU Zn-Pb NA ŚRODOWISKO – ODPADY JAKO OGNISKO ZANIECZYSZCZEŃ	35
3.1. ELEMENTY ŚRODOWISKA ZANIECZYSZCZONE PRZEZ PRZEMYSŁ CYNKOWO-OŁOWIOWY	36
3.1.1. Deformacja terenu i zmiany w krajobrazie.....	36
3.1.2. Zanieczyszczenie powietrza	36
3.1.3. Degradacja gleby	37
3.1.4. Zmiana stosunków wodnych i zanieczyszczenie wód podziemnych.....	37
3.1.5. Zanieczyszczenie wód powierzchniowych i osadów dennych	38
3.1.6. Skażenie szaty roślinnej i organizmów żywych	39
3.2. PROCESY CHEMICZNE ZACHODZĄCE NA SKŁADOWISKACH ODPADÓW PRZEMYSŁU ZN-PB	40
3.3. DZIAŁALNOŚĆ ZGH „BOLESŁAW” ZWIĄZANA Z OCHRONĄ ŚRODOWISKA	41

STUDIUM BADAWCZE	43
4. MATERIAŁ BADAWCZY	43
4.1. RUDY	43
4.1.1. Pobór próbek	43
4.1.2. Przygotowanie preparatów	45
4.2. ODPADY HUTNICZE	45
4.2.1. Pobór próbek	46
4.2.2. Przygotowanie preparatów	46
4.3. WODA TECHNOLOGICZNA Z PROCESU FLOTACYJNEGO WZBOGACANIA SIARCZKÓW ZN I Pb	47
5. METODYKA BADAŃ	48
5.1. METODYKA BADAŃ RUD ZN-Pb	50
5.2. METODYKA BADAŃ ODPADÓW HUTNICZYCH	53
5.3. STATYSTYCZNE METODY ANALIZY WYNIKÓW BADAŃ RUD I ODPADÓW	54
6. WYNIKI BADAŃ RUD I Dyskusja	55
6.1. ANALIZA CZYNNIKOWA PIERWIĄTKÓW RUD ZN-Pb	55
6.2. ZESTAWIENIE WYNIKÓW BADAŃ RUD ZN-Pb	61
6.2.1. Ruda siarczkowa Zn-Pb, preparat Pomorz 3, kopalnia Pomorzany	62
6.2.2. Ruda siarczkowa Zn-Pb, preparat Pomorz 4, kopalnia Pomorzany	70
6.2.3. Ruda siarczkowa Zn-Pb, preparat Pomorz 14, kopalnia Pomorzany	73
6.2.4. Ruda siarczkowa Zn-Pb, preparat Pomorz 23, kopalnia Pomorzany	79
6.2.5. Ruda siarczkowa Zn-Pb, preparat Pomorz 40, kopalnia Pomorzany	84
6.2.6. Ruda siarczkowa Zn-Pb, preparaty: Pomorz 2 i Pomorz 10, kopalnia Pomorzany	93
6.2.7. Ruda siarczkowa Zn-Pb, preparat Pomorz 163, kopalnia Pomorzany	96
6.2.8. Ruda utleniona Zn-Pb, preparat Pomorz 169, kopalnia Pomorzany	98
6.2.9. Ruda utleniona Zn-Pb, preparat Pomorz 171, kopalnia Pomorzany	101
6.3. GEOCHEMIA Pb, Cd, As, Tl w rudach – PODSUMOWANIE	105
7. WYNIKI BADAŃ ODPADÓW HUTNICZYCH I Dyskusja	106
7.1. ZESTAWIENIE WYNIKÓW BADAŃ ODPADÓW HUTNICZYCH	107
7.2. OBSERWACJE MIKROSKOPOWE ODPADÓW w ŚWIEtle ODBITYM	108
7.3. ANALIZA CHEMICZNA ODPADÓW	112
7.3.1. Ołów w odpadach	116
7.3.2. Kadm w odpadach	117
7.3.3. Arsen w odpadach	118
7.3.4. Tal w odpadach	119
7.4. DYFRAKCJA RENTGENOWSKA ODPADÓW HUTNICZYCH	120
7.5. ANALIZA CZYNNIKOWA Uzyskanych Wyników Koncentracji Pierwiastków w Odpadach	124
7.6. GEOCHEMIA Pb, Cd, As, Tl w odpadach hutniczych – PODSUMOWANIE	126
8. ZMIENNOŚĆ KONCENTRACJI PIERWIĄTKÓW w WODZIE TECHNOLOGICZNEJ Z PROCESU FLOTACYJNEGO WZBOGACANIA SIARCZKÓW Zn I Pb	127
9. OKSYSIARCZKI JAKO NOWA GRUPA MINERAŁÓW w ZŁOŻACH RUD Zn-Pb	131
9.1. WARTOŚCIOWOŚĆ SIARKI w NOWEJ GRUPIE MINERAŁÓW	133
9.2. WŁASNOŚCI OPTYCZNE OKSYSIARCZKÓW	135
9.3. SKŁAD CHEMICZNY OKSYSIARCZKÓW	136
9.4. IDENTYFIKACJA KRYSALOGRAFICZNA NOWEGO MINERAŁU OKSYSIARCZKOWEGO	137
9.5. PODSUMOWANIE	143
10. WNIOSKI	144
LITERATURA	147
i. SPIS TABEL	154
ii. SPIS FIGUR	157
iii. SPIS ZAŁĄCZNIKÓW	158

Abstrakt

Głównym celem rozprawy doktorskiej było określenie własności geochemicznych, koncentracji oraz formy występowania ołowiu, kadmu, arsenu i talu w eksploatowanych rudach Zn-Pb oraz w składowanych odpadach przemysłu Zn-Pb na obszarze Górnego Śląska. Przeprowadzono badania z szerokim zastosowaniem instrumentalnych metod analizy składu chemicznego oraz faz mineralnych (mikroskop do światła odbitego, mikrosonda elektronowa, SEM, FESEM, TEM, spektroskopia jądrowa i ramanowska, XRD, ICP-MS, AAS).

Badania geochemiczne górnośląskich minerałów rudnych wykazały, że oprócz poznanych dotychczas form występowania kadmu (ze sfalerytem), ołowiu (głównie w postaci galeny), arsenu (jako domieszki w galenie), w rudach Zn-Pb obecne są również nowe, nieznanne do tej pory związki zawierające arsen i tal. Szereg przeprowadzonych badań rud dowiódł, że nowe minerały to tzw. oksysiarczki zawierające w swoim składzie siarkę o pośrednich i mieszanych wartościowościach, tlen, żelazo, ołów, a także pierwiastki toksyczne: As i Tl. Maksymalne koncentracje badanych pierwiastków w minerałach wyniosły (% wag.): w sfalerycie - 2.11 Cd, oraz w oksysiarczkach - 4.2 Pb, 3.60 As i 0.67 Tl.

Dotychczas oksysiarczki były pomijane w opisach mineralogicznych ze względu na niewłaściwą technikę przygotowania preparatów polerowanych z użyciem wody. Powodowało to rozpuszczanie wyżej wymienionych minerałów. Obecne badania wykazują, że minerały te są pospolite w złożach Zn-Pb i są głównymi nośnikami toksycznych pierwiastków takich jak As i Tl. Ze względu na ich własności będą łatwo rozpuszczać się w wodach kopalnianych, a także w medium flotacyjnym powodując bardzo szybki wzrost zanieczyszczeń.

Udokumentowano nowy minerał z grupy oksysiarczków o uproszczonym wzorze chemicznym $(\text{Fe}_{1.8}\text{Pb}_{0.1}\text{Zn}_{0.1})_2\text{S}_1\text{O}_5$. Po przeprowadzeniu badań dyfrakcyjnych ustalono, że minerał krystalizuje w układzie ortorombowym i posiada następujące parametry komórki elementarnej (Å): $a_0=9.050 \pm 0.014$, $b_0=9.577 \pm 0.097$, $c_0=5.980 \pm 0.059$.

W odpadach hutniczych zarówno ołów, kadm, jak i arsen oraz tal są obecne w fazach mineralnych żużli hutniczych występujących na hałdzie. Najwyższe koncentracje Pb, Tl i Cd stwierdzono w szlamie z węzła mycia gazu prażalniczego (szlamie Pb), odpowiednio (% wag.): Pb - 16.8, Tl - 0.03!, Cd - 0.24. Najwyższe zawartości As odnotowano w żużlu z hałdy starej - 0.19 % wag. Z uwagi na swoją aktywność geochemiczną, pierwiastki ulegają mobilizacji pod wpływem wody opadowej, a także kwaśnych deszczów i mogą stanowić zagrożenia dla środowiska, zwłaszcza dla wód gruntowych występujących w najbliższym otoczeniu hałdy.

Wstęp

Problematyka geochemiczna pierwiastków w złożach rud Zn-Pb Górnego Śląska była już wielokrotnie przedmiotem licznych prac naukowych. Badaniem pierwiastków śladowych zajmował się już w roku 1909 Wiernadski – oznaczył on zawartości arsenu w kruszcach. W 1935 roku Graton i Harcourt zajęli się badaniem arsenu i talu w blendzie skorupowej, natomiast w roku 1940 roku Stoiber stwierdził, że region górnośląski należy do prowincji talonośnych. Podobnym tematem zajmowali się również Neuhaus (1942), Hoehne (1952), Kutina (1953), Schroll (od 1953), Żabiński (1960), Harańczyk (1962), Chu-Tuan-Nha i Kubisz (1973). Do późniejszych opracowań należy zaliczyć prace takich autorów jak Sass-Gustkiewicz, Heijlen, Muchez, Banks, Schneider, Cabała, Keppens, Kucha.

W tamtych latach wnioski i twierdzenia naukowe formułowane były na podstawie wyników badań prowadzonych z wykorzystaniem ówczesnych metod analitycznych, które w porównaniu do obecnych metod wykazują dość duże marginesy błędów oraz szereg niedoskonałości, a wiadomym jest, że w przypadku pierwiastków śladowych dokładność wyników ma ogromne znaczenie. Natomiast odnośnie talu – metal ten w ogóle nie należał do pierwiastków systematycznie badanych, m. in. ze względu na trudności analityczne.

Rozwój metod badawczych oraz nowe kierunki naukowe stwarzają jednak potrzebę uaktualnienia dotychczasowych informacji i skłaniają do powtórnego zajęcia się – w nieco innym aspekcie – tymi wydawałoby się znanymi zagadnieniami.

Przeprowadzono badania, z szerokim zastosowaniem instrumentalnych metod analizy składu chemicznego oraz faz mineralnych (mikroskop do światła odbitego, mikrosonda elektronowa, SEM, FESEM, TEM, spektroskopia jądrowa i ramanowska, XRD, ICP-MS, AAS), formy występowania i mobilności Pb, Cd, As i Tl w środowisku objętym oddziaływaniem przemysłu Zn-Pb na Górnym Śląsku począwszy od rud, poprzez proces przeróbki mechanicznej, po wytworzone odpady hutnicze – żużle i inne produkty pirometalurgiczne.

Badania geochemiczne górnośląskich minerałów rudnych wykazały, że niektóre z nich zawierają wysokie koncentracje pierwiastków śladowych. Pierwiastki te, jeśli przedostaną się do środowiska, będą stanowić dla niego poważne zagrożenie (rozdział 3). Do pierwiastków tych należy zaliczyć przede wszystkim: ołów, kadm, tal i arsen, dlatego też głównym celem niniejszej rozprawy było dokładniejsze poznanie ich własności geochemicznych, zarówno w materiale pierwotnym (rudzie Zn-Pb), jak i w produktach jego przeróbki (odpady hutnicze). Stwierdzono, że główną formą kontrolującą przemieszczanie się i precypitację Pb, As i Tl jest nowa grupa minerałów, tzw. oksysiarczki. Potwierdzeniem obecności oksysiarczków

w rudzie Zn-Pb było udokumentowanie nowego minerału $(\text{Fe}_{1.8}\text{Pb}_{0.1}\text{Zn}_{0.1})_2\text{S}_1\text{O}_5$, krystalizującego w układzie ortorombowym, o parametrach komórki elementarnej (Å): $a_0 = 9.050 \pm 0.014$, $b_0 = 9.577 \pm 0.097$, $c_0 = 5.980 \pm 0.059$.

Poniższa rozprawa doktorska złożona jest z dwóch głównych części: literaturowej i badawczej. Pierwsza część zawiera zestawienie informacji z literatury fachowej na temat zagadnień będących przedmiotem tej rozprawy. Przedstawiono tutaj dotychczasową wiedzę o geo- i biochemii Cd, Pb, As i Tl; omówiono górnośląski region wydobywania i przeróbki rud Zn-Pb, na którym prowadzone były badania, jak również wpływ tego przemysłu na środowisko. Druga część rozprawy prezentuje rodzaj i ilość materiału badawczego pobranego do badań, zastosowane metody pomiarowe, wyniki przeprowadzonych badań i ich dyskusję oraz końcowe wnioski. Rozprawa zawiera również szereg ważnych załączników, w których m. in. skatalogowane zostały badane okazy rud i odpadów.

Wykaz skrótów

- **AAS** - Atomic Absorption Spectrometry - absorpcyjna spektrometria atomowa;
- **EMPA** - Electron Microprobe Analyses – mikrosonda elektronowa;
- **ICP-MS** - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - spektrometria masowa z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej;
- **PIXE** - Particle Induced X-ray Emission - emisja promieniowania rentgenowskiego wzbudzana cząstkami, np. protonami;
- **RBS** - Rutherford BackScattering Spectroscopy – spektroskopia wstecznego rozpraszania rutherfordowskiego;
- **SEM** - Scanning Electron Microscopy - skaningowa mikroskopia elektronowa;
- **FESEM** - Field Emission Scanning Electron Microscopy - skaningowa mikroskopia elektronowa z emisją polową;
- **TEM** - Transmission Electron Microscopy – transmisyjna mikroskopia elektronowa;
- **XRD** - X-Ray Diffractometry - dyfraktometria rentgenowska;
- \bar{x} – średnia arytmetyczna;
- σ – odchylenie standardowe.

Cel i zakres pracy

Celem dysertacji doktorskiej jest określenie własności geochemicznych, koncentracji oraz formy występowania ołowiu, kadmu, arsenu i talu w eksploatowanych rudach Zn-Pb oraz w składowanych odpadach przemysłu Zn-Pb na obszarze Górnego Śląska.

Zakres prowadzonych badań nad własnościami geochemicznymi Pb, Cd, As i Tl w minerałach rudnych oraz w żużlach przemysłu hutniczego Zn-Pb obejmuje:

- wykonanie badań określających skład ilościowy wybranych pierwiastków w rudach, żużlach i odpadach flotacyjnych (PIXE, mikrosonda elektronowa, ICP-MS, AAS);
- wykonanie badań określających skład mineralny (mikroskopia do światła odbitego, SEM, spektroskopia Ramana, dyfrakcja rentgenowska, dyfrakcja elektronowa TEM).

Określenie związku pierwiastków, szczególnie zaś talu i arsenu, z poszczególnymi mineralnymi składnikami rud oraz stabilności minerałów wzbogaconych w As i Tl pozwoli na wskazanie, czy dany pierwiastek będzie przejawiał tendencję do gromadzenia się w odpadach lub też będzie flotowany z użytecznymi siarczkami cynku i ołowiu. Wydobyte rudy cynku i ołowiu mogą stanowić źródło emisji Pb, Cd, Tl i As do środowiska. Odpady wytwarzane przez górnictwo i hutnictwo metali nieżelaznych również zawierają zwiększone koncentracje metali ciężkich, które mogą być niebezpieczne (a nawet toksyczne: As, Tl) zarówno dla człowieka, jak i otaczającego środowiska. Duże niebezpieczeństwo dla środowiska stanowią mogą żużle z przemysłu hutniczego Zn - Pb, a także odpady flotacyjne, które zawierają znaczne ilości metali, takich jak ołów, kadm, arsen oraz tal. W sprzyjających warunkach długoterminowego składowania pierwiastki te mogą przechodzić w związki rozpuszczalne, stanowiąc potencjalne zagrożenie dla czystości wód powierzchniowych i podziemnych oraz gleby.

Określono, że głównymi nośnikami As i Tl są oksysiaczki. Badania rozpuszczalności oksysiaczków wykazały, iż związki te są łatwo rozpuszczalne w wodzie. Z tego względu preparaty, wykonane do analizy oksysiaczków, polerowano na sprayu diamentowym bez udziału wody. Dotychczasowe badania rud Zn-Pb wykonywane były na preparatach polerowanych z udziałem wody, co powodowało ich rozpuszczenie i nieobecność w tak wykonanych preparatach. Powoduje to, iż dotychczasowe badania mineralogiczno-geochemiczne Tl i As w rudach Górnego Śląska są obarczone poważnymi błędami.

Uzyskane wyniki wraz z dostępnymi danymi i literaturą na ten temat, pozwolą stworzyć jednoznaczny obraz geochemii Pb, Cd, As i Tl oraz potencjalnych zagrożeń środowiska naturalnego.

Studium literaturowe

1. Charakterystyka geo- i biochemiczna Cd, Pb, As i Tl

W rudach cynkowo-ołowiowych Górnego Śląska cynk stanowi ok. 43 %, a ołów ok. 70 % ogólnej zawartości tych metali. Z pierwiastków towarzyszących ważny jest arsen (ok. 13 tys. ton w odpadach flotacyjnych) i tal (ok. 665 ton w odpadach flotacyjnych), występujące głównie w siarczku i oksysiarczku żelaza oraz kadm (ok. 2 tys. ton w odpadach flotacyjnych) - związany z siarczkiem cynku. Inne pierwiastki śladowe — Ni, Co, Cr i Ag — nie tworzą większych koncentracji (Górecka i in., 1994). Arsen i tal stanowią charakterystyczny zespół typochemiczny pierwiastków śladowych górnośląskich rud cynkowo-ołowiowych.

Metale ciężkie występują w minerałach rudnych w następujących grupach:

- związane ze sfalerytem – Cd, Pb, Ge, Fe, In oraz Ag;
- związane z galeną – Pb, As, Tl, Ag, Se oraz Sb;
- związane z pirytem i markasytem – As, Tl, Pb, Ni oraz Co;
- związane z oksysiarczkiem – As, Tl, Pb oraz Ni.

Ogólna ilość metali w odpadach (Pb, As, Tl, Cd, Fe, Zn, Cu, Ag, Ni, Co, Cr) wynosi ok. 2 104 311 t, co stanowi ok. 8 % całej ilości odpadów zgromadzonych w na składowiskach. Arsen, tal, nikiel i selen, związane z siarczkiem żelaza, oraz mangan, związany z węglanami, prawie w całości trafiają do odpadów. Większość siarczku, a tym samym również metali koncentruje się we frakcjach drobniejszych, poniżej 0.1 mm. Udział ZnS, PbS i FeS₂ we frakcji powyżej 0.1 mm jest niewielki - odpowiednio około 4 %, 3 % i 2 % (Górecka i in., 1994).

Metale ciężkie, zawarte w rudach, a następnie przechodzące do odpadów, stanowią bardzo poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego, w tym również dla zdrowia, a nawet życia człowieka.

Ze względu na fakt, że zarówno własności chemiczne, geochemia kadmu, ołowiu i arsenu, jak i negatywny wpływ na środowisko są bardzo dobrze znane, dyskutowane w literaturze (Eichler, 1989; Sieńczuk, 1994; Bojakowska, 1995, 2003; Ciszewski, 1998; Kabata-Pendias i Pendias, 1999; Dmowski i in., 2002) oraz na licznych konferencjach i sympozjach (W-wa 1999, 2002), dlatego poniżej zagadnienia te zostaną omówione skrótowo. Tal, natomiast, jako pierwiastek jeszcze mało badany, zostanie opisany szerzej. Zostanie również przedstawiony istniejący stan wiedzy na temat geochemii Cd, Pb, As i Tl w rudach i odpadach hutniczych Zn-Pb Górnego Śląska.

1.1. Kadm

Kadm jest srebrzystoszarym metalem z grupy cynkowców (grupa 12, dawniej IIb) o liczbie atomowej 48, masie atomowej 112.4 oraz gęstości $d = 8.65 \text{ g/cm}^3$, podobny w cechach fizycznych i chemicznych do cynku. W związkach chemicznych występuje na +2 stopniu utlenienia, jest metalem nieszlachetnym. Kadm jest pierwiastkiem rzadkim, jego średnia zawartość w skorupie ziemskiej wynosi 0.1 ppm (Wedepohl, 1995). Mineralem kadmu jest grenokit (CdS), ale główne jego ilości związane są z rudami cynku (Harańczyk, 1965). W wurrycytach stwierdzono 30 000 ppm kadmu (Schroll, 1953).

1.1.1. Kadm w rudach Zn-Pb Górnego Śląska

W rudach Zn-Pb Górnego Śląska kadm koncentruje się w sfalerycie. Według Harańczyka (1965) sfaleryt zawiera średnio 0.47 % wag. Cd, maksymalnie do 2.5 % wag. Cd (**Tabela 1**). Zbliżone wartości kadmu w sfalerycie stwierdzone zostały przez innych autorów: Kucha - średnio 0.35 % wag. Cd (**Tabela 1**); Mayer i Sass-Gustkiewicz (1998) – od 0.04 do 2.4 % wag. Cd. Szczególnie wzbogacone są generacje sfalerytu kolomorficznego, zwłaszcza jasno zabarwione jego odmiany. Kadm jest krystalochemicznie wbudowany w strukturę sfalerytu i wurrycytu. Struktury ZnS i CdS są zbliżone, dzięki czemu tworzą roztwory stałe. Sfaleryt i wurrycyt nie wykazują obecności wrostków grenokitu (Harańczyk, 1965). Nie stwierdzono zróżnicowania zawartości Cd w siarczku cynku w zależności od temperatury ich powstania (Harańczyk, 1965). Niewielkie ilości kadmu (20-70 ppm) stwierdzono również w galenie i markasyście związane z inkluzjami sfalerytu.

1.1.2. Kadm w odpadach Zn-Pb Górnego Śląska

Kadm jest obecny w odpadach flotacyjnych (około 250 t Cd; Kucha i Jędrzejczyk, 1995) jako domieszka w metalicznym ołowiu oraz w sfalerycie. Dolomit, stanowiący 70 % odpadów flotacyjnych, zawiera domieszki pierwiastków śladowych, w tym od 0.5-1200 ppm tlenku kadmu (Radwanek-Bąk, 1983). Szczególnie wysokie koncentracje Cd występują w dolomicie Zn obecnym w strefach wietrzenia (Żabiński, 1960). Zawartość Cd w sfalerycie wynosi w granicach 5000-7000 ppm Cd (Kucha i Jędrzejczyk, 1995), natomiast w szeregu smitsonit-sydyryt od 1000 do 1400 ppm Cd (Kucha i Czajka, 1984). W żużlach hutniczych ilości kadmu (2-213 ppm Cd), wykrywalne na mikrosondzie, kontrolowane są przez ołów metaliczny i krzemiany wzbogacone w cynk. Kadmu nie stwierdzono natomiast w badanych mikrosondą minerałach wtórnych powstających na hałdach. Analizy te potwierdzają wysoką

mobilności kadmu (Thornber, 1985), więc niezbędne jest prowadzenie dalszych badań mobilności Cd w glebie oraz wodach powierzchniowych.

1.1.3. Kadm a człowiek

Kadm należy do najgroźniejszych w skutkach toksykologicznych pierwiastków środowiskowych. Obok ołowiu jest metalem ciężkim, nie mającym funkcji życiowych dla roślin, zwierząt i człowieka. Kadm kumuluje się w organizmie przez całe życie, jest prawdopodobnie pierwiastkiem rakotwórczym. Może być czynnikiem epidemiologicznym – np. seria epidemicznych zachorowań w Japonii w latach sześćdziesiątych. Przyczyną tych zachorowań był kadm w glebie, żywności i wodzie pitnej. Źródłem zanieczyszczenia był zakład wydobywania i przeróbki rudy cynkowej, w której kadm występował w ilości 0.5 %. W Polsce jest wydobywany w kopalnictwie jako pierwiastek uboczny w ilości około 500 ton rocznie.

Kadm zaliczany jest obok cynku i talu do najbardziej mobilnych metali ciężkich w glebie i roślinach, a więc jest bardziej niebezpieczny od ołowiu czy arsenu.

1.2. Ołów

Ołów jest typowym metalem o barwie szarej, z grupy węglowców (grupa 14, dawniej IVa) o liczbie atomowej 82, masie atomowej 207.2 i wysokiej gęstości $d = 11.34 \text{ g/cm}^3$. Występuje głównie na +2 stopniu utlenienia, z wyjątkiem minerału plattnerite (Pb^{4+}O_2). Minerale ołowiu występują głównie w żyłach hydrotermalnych, gdzie galena PbS jest minerałem wszechobecnym. Pozostałe minerały ołowiu tworzą się w strefach utlenienia złóż hydrotermalnych (m. in. anglezyt- PbSO_4 , cerusyt- PbCO_3). Skorupa ziemna zawiera średnio 14.8 ppm Pb (Wedepohl, 1995). Wyraźnie wzbogacone w ołów są skały magmowe. W granitach zawartości wynoszą często 20-30 ppm. Najwięcej ołowiu gromadzi się w skałeniach i mikach, w których łatwo podstawia on potas. W środowisku wietrzeniowym i osadowym podwyższone zawartości wykazują skały zasobne w minerały ilaste i wodorotlenki Mn i Fe, w tym łupki bitumiczne średnio 30 ppm, osady głębokomorskie – 55 ppm, konkretne manganowe – 3000 ppm. Średnia zawartość ołowiu w węglach świata wynosi 25 ppm, a maksymalne zawartości w popiołach węgla przekraczają 2000 ppm. Popiół ropy naftowej zawiera średnio 500 ppm.

Tabela 1. Skład chemiczny minerałów w rudach Zn-Pb, Górny Śląsk (% wag.).

Ruda	n	S	Zn	Fe	Pb	As	Tl	Cd	Sb	Ag		Autor
Sfaleryt	126	27.81	56.72	0.025	≤0.001	≤0.008	≤0.005	0.05		0.0002	min	Harańczyk, 1965
		32.74	66.77	15.0	5.00	3.00	0.40	2.50	-	0.10	max	
		31.70	64.64	2.06	0.81	0.22	0.03	0.47		0.02	średnia	
Sfaleryt	23	31.83	46.87	0.60	<0.04	<0.03	<0.04			<0.02	min	Kucha i Viaene, 1993
		34.47	67.08	7.39	2.80	0.62	0.15	-	-	0.07	max	
		33.02	62.14	3.17	0.24	0.18	<0.04			<0.02	średnia	
Sfaleryt	30	27.32	60.53	0.02				0.02			min	poniższe badania; preparat Pomorz163
		30.31	65.05	0.90	-	-	-	0.54	-	-	max	
		29.10	62.90	0.15				0.37			średnia	
Galena	115	11.97	≤0.01	0.001	77.38	≤0.008	≤0.005	≤0.0008	≤0.003	≤0.0001	min	Harańczyk, 1965
		13.39	10.0	10.0	86.56	0.80	0.20	0.04	0.10	0.15	max	
		13.25	0.72	0.30	85.62	0.05	0.005	0.005	0.02	0.02	średnia	
Wrostki galeny w FeOOH	1	11.35	0.55	7.35	70.53	0.93	2.29		-	-		Kucha i Viaene, 1993
Piryty i markasyt	72	46.49	0.01	40.49	0.01	≤0.008	≤0.005	≤0.0008			min	Harańczyk, 1965
		53.40	10.0	46.51	1.10	3.00	0.45	0.08	-	-	max	
		52.09	1.72	45.37	0.26	0.48	0.06	0.007			średnia	
Piryty	21	46.49	0.03	40.49	0.07	≤0.008	≤0.005	≤0.0008			min	Harańczyk, 1965
		53.37	10.00	46.49	1.00	3.00	0.45	0.015	-	-	max	
		51.41	2.32	44.78	0.35	1.01	0.12	0.005			średnia	
Markasyt	37	47.68	0.01	41.53	0.01	≤0.008	≤0.005	≤0.0008			min	Harańczyk, 1965
		53.40	10.00	46.51	1.10	1.90	0.18	0.025	-	-	max	
		52.31	1.62	45.56	0.24	0.24	0.03	0.006			średnia	
Piryty i markasyt	10	40.43	0.17	25.42	<0.04	0.53	<0.04			<0.02	min	Kucha i Viaene, 1993
		52.17	15.47	43.59	9.95	1.69	0.07	-	-	0.07	max	
		47.42	4.37	36.21	4.46	1.26	0.05			0.04	średnia	

n – liczba próbek

1.2.1. Ołów w rudach Zn-Pb Górnego Śląska

W złożach górnośląskich ołów występuje głównie w postaci galeny oraz w mniejszej ilości w postaci jordanitu i gratonitu. Ołów wchodzi także jako domieszka w skład siarczku cynku i żelaza. Zawartość Pb w sfalerycie dochodzi do 5 % wag. (Harańczyk, 1965), natomiast gruboziarnista odmiana markasytu zawiera mniejsze ilości ołowiu niż melnikowit, zawierający do 1 % wag. Pb (Harańczyk, 1965), a połączenie piryt-markasyt aż do 9,95 % wag. Pb (Kucha i Viaene, 1993; **Tabela 1**). Zawartość stechiometryczna ołowiu w galenie wynosi 86.6 % Pb, a w uzyskiwanych koncentratkach – około 70-72 % Pb. Galena jest istotnym nośnikiem srebra – jego zawartość w galenie dochodzi do 0.3, a nawet 1 % (Paulo i Strzelska-Smakowska, 2000).

Izotopy Pb

Skład izotopowy ołowiu w rudach Zn-Pb Górnego Śląska jest bardzo jednorodny (Ridge i Smolarska, 1972; Zartman i in., 1979): stosunek $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ wynosi 18.406 – 18.444; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 15.599 – 15.625 oraz $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$: 38.410 – 38.434. Sugeruje to, iż macierzyste roztwory hydrotermalne nie krążyły przez krystaliczne podłoże skalne różnych epok i różnym pochodzeniu, lecz pochodzi z łupków podścielających trias.

Na jednolity skład izotopów ołowiu może mieć wpływ ołów związany z tlenkami Fe w osadowej molasie skalnej (krabon? perm?), ołów zawarty w ewaporatach GZW oraz ołów występujący początkowo w węglanach dolomitu kruszczońskiego, zastąpiony i rozproszony później w rudzie siarczkowej podczas zachodzących procesów mineralizacji siarczkowej (Kucha i Czaja, 1984).

1.2.2. Ołów w odpadach Zn-Pb Górnego Śląska

Ołów występuje zarówno w odpadach flotacyjnych, jak i hutniczych przemysłu Zn-Pb Górnego Śląska. Największe ilości Pb w odpadach flotacyjnych związane są oczywiście z galeną – 117 710 t PbS (Górecka i in., 1994). Dolomit zawiera średnio około 0.02 % wag. tlenku ołowiu, natomiast masowo jest to 5600 t PbO (Kucha i Jędrzejczyk, 1995). Markasyt w tych odpadach zazwyczaj nie posiada żadnych domieszek, ale piryt (średnio 4.46 % wag. Pb) i melnikowit (w szerokim zakresie 1.67 – 75.7 % wag. Pb) mogą być wzbogacone w Pb (Kucha i Viaene, 1993). W sfalerycie występują śladowe ilości ołowiu (ok. 2400 ppm Pb), natomiast węglany Zn i Pb, jako ważne składniki rud utlenionych (Żabiński, 1960; Radwanek-Bąk, 1983), w odpadach zawierają do 31 782 t PbO. W odpadach hutniczych żużel posiada stosunkowo niewielkie ilości ołowiu – w granicach 0.05 - 0.47 % wag. Pb (Kucha i Jędrzejczyk, 1995). Zawartość Pb w żużlach kontrolowana jest przez fazy metaliczne ołowiu i galenę. Nieznaczne ilości metalicznego ołowiu w formie niewielkich wtrąceń, o rozmiarze poniżej 20 μm , można znaleźć w siarczkach. Metaliczny ołów w żużlach jest ważnym nośnikiem srebra (do 15.58 % wag.). Galena pojawia się tylko z wysokimi ilościami Pb. Minerale Pb są związane również z pirotynem (małe wrostki metalicznego ołowiu) i chalkopirytem.

Spodziewana mobilność ołowiu w odpadach Zn-Pb Górnego Śląska powinna być niska z powodu małej rozpuszczalności Pb w wodach porowych (Thornber, 1985). Obraz ten jest jednak mylący. Przykładem mogą być ogromne ilości Pb, pomimo niskiej rozpuszczalności, obecne w pozakorytowych osadach rzecznych na terenie Belgii

w środowisku podobnym do górnośląskiego (Swennen i in., 1994). Wyjaśnieniem tej rozbieżności może być transport Pb jako pyłu zawieszonego.

1.2.3. Ołów a człowiek

Ołów, i wiele jego związków, jest jednym z pierwszych metali uznanych za szkodliwe dla zdrowia człowieka, zwłaszcza dzieci. W okolicy wielu hut notowane są zachorowania na ołowicę. W wodach powierzchniowych i gruntowych z obszarów wapieni okruszczonych lub złóż galeny zawartość ołowiu jest podwyższona i osiąga $1000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (naturalne stężenie w wodach gruntowych wynosi $2 \mu\text{gPb}/\text{dm}^3$). Ołów łatwo podlega bioakumulacji, stanowiąc zagrożenie dla roślin, a dalej dla zwierząt i człowieka.

1.3. Arsen

Arsen jest srebrzystobiałym półmetalem o własnościach amfoterycznych, z grupy azotowców (grupa 15, dawniej Va) o liczbie atomowej 33, masie atomowej 74.9 i gęstości $d = 5.73 \text{ g}/\text{cm}^3$. W związkach występuje na stopniach utlenienia: $-3, 0, +3, +5$. Arsen tworzy ponad 150 minerałów, ważniejsze z nich to: arsenopiryty FeAsS , kobaltyn CoAsS , gersdorfit NiAsS , aury pigment As_2S_3 , realgar AsS , tilasyt $\text{CaMg}(\text{AsO}_4)\text{F}$, skorodyt $\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, adamite $\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)\text{OH}$ oraz lelingit FeAs_2 , rzadziej występuje w stanie rodzimym. Najlepiej znane odmiany alotropowe to: arsen szary (krystaliczny, przewodzi prąd, sieć przestrzenna ma strukturę warstwową), arsen żółty (zawiera cząsteczki As_4), arsen czarny (bezpostaciowy). Z tlenem tworzy As_2O_3 (arszenik) i As_2O_5 . Skorupa ziemna zawiera średnio 1.7 ppm As (Wedepohl, 1995). Skały magmowe zawierają średnio 1 - 3 ppm As, natomiast skały osadowe od 1 do 25 ppm (Savage i in., 2000). W osadowych rudach metali tworzy własne minerały, tj.: tennantyt, tetradryt oraz minerały z szeregu izomorficznego kobaltyn-gersdorfit lub jest rozproszony w innych minerałach, np. w pirytach w rudach miedzi średnio 2.4 % As (Kucha i Mayer, 1996).

Geochemia arsenu w środowiskach powierzchniowych kontrolowana jest przez reakcje sorpcji/desorpcji, wytrącania/rozpuszczania oraz utleniania/redukcji (Lin i Puls, 1999), co oznacza, że ważna jest specjacja arsenu w różnych skałach, zwłaszcza w skałach płonnych gromadzonych na składowiskach odpadów górniczych. Oszacowano, że w ciągu roku w wyniku działalności człowieka do środowiska uruchamiane jest od 12 tys. do 26 tys. ton (Nriagu i Pacyna, 1988). W redukcyjnych i kwaśnych środowiskach arsen jest ruchliwy i przechodzi do hydrosfery. W powierzchniowych wodach Polski średnia zawartość arsenu wynosi poniżej $40 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Najczęstsza zawartość arsenu w osadach dennych rzek

i zbiorników wodnych wynosi 5 ppm. Łatwo ulega bioakumulacji i dlatego jego stężenie w wodach zanieczyszczonych może osiągać 430 ppm w roślinach i 2.5 ppm w rybach.

1.3.1. Arsen w rudach Zn-Pb Górnego Śląska

Rudy Zn-Pb Górnego Śląska zawierają wysokie koncentracje arsenu. W rejonie olkuskim arsen związany jest głównie z oksysiaczkami, a jego zawartość dochodzi do 9.0 % wag. As (Kucha i Viaene, 1993). W innych europejskich złóżach tego typu zawartość arsenu dochodzi do 5 % wag. As (Neuhaus, 1942). Znacznie mniejsze ilości arsenu w złóżach górnośląskich koncentrują się w markasytce - do 1.59 % wag. As (Mayer i Sass-Gustkiewicz, 1998) oraz do 1.9 % wag. As (Harańczyk, 1965), natomiast w galenie – do 0.93 % wag. As (Kucha i Viaene, 1993; **Tabela 1**). Arsen pojawia się również w niektórych odmianach kolomorficznego sfalerytu – średnio 0.18 % wag. As (Kucha i Viaene, 1993; **Tabela 1**). Zawartość śladowa arsenu w sfalerycie jest prawdopodobnie spowodowana obecnością submikroskopowych wrostków galeny i/lub markasytu i/lub pirytu. Koncentracje arsenu w pirytach osadowych zamykają się w granicach od kilkudziesięciu do kilku tysięcy ppm (Hegemann, 1943; Harańczyk, 1957; Michałek, 1962). Niekiedy większe ilości As spotykane są w pirytach hydrotermalnych. Występowanie znacznych ilości As w pirytych związane jest występowaniem wrostków oksysiaczków (Kucha i Viaene, 1993).

1.3.2. Arsen w odpadach Zn-Pb Górnego Śląska

Arsen w odpadach Zn-Pb Górnego Śląska obecny jest głównie w metastabilnym (przy $\text{pH} < 6$) melnikowicie (odpady flotacyjne) oraz w fazach metalicznych żelaza i sfalerycie wzbogaconym w Fe (żużle hutnicze). Wszystkie te związki są niestabilne, a zatem mogą powodować uwalnianie do środowiska mobilnych arsenianów.

Arsen w odpadach, tak jak i w rudach, występuje wspólnie z talem, więc metale te mają wspólne źródło (Tl omówiony w dalszych podrozdziałach). Wysokie ilości arsenu, nawet do 7.92 % wag. (Kucha i Viaene, 1993), koncentrują się w melnikowicie, który podczas procesów utleniania może szybko uwalniać do środowiska ten niebezpieczny pierwiastek. Problem stanowi również drobna (< 0.04 mm) frakcja melnikowitu (piryt i markasyt także występują w tej frakcji), ponieważ jest ona czynnikiem przyśpieszającym proces utleniania poprzez dużą powierzchnię dostępną dla tlenu. Aczkolwiek, duża zawartość dolomitu unieruchamia siarczki żelaza i spowalnia uwalnianie arsenu. Takie zjawisko zachodzi w głębszych partiach składowisk odpadów, gdzie pH jest wysokie, natomiast w partiach górnych hałd, blisko powierzchni aeracji, następuje mobilizacja arsenu

z melnikowitu, z powodu kontaktu kwaśnych deszczy z odpadami. Piryt może być wzbogacony w arsen, średnio 1.26 % wag. As (Kucha i Jędrzejczak, 1995), natomiast markasyt nie zawiera domieszek arsenu. W sfalerycie As występuje jako domieszka w ilościach śladowych około 1800 ppm (Kucha i Viaene, 1993) i związana jest z małymi wrostkami melnikowitu w zonalnym sfalerycie.

W żuźlach hutniczych arsen stanowi ważną domieszkę w niektórych fazach metalicznego żelaza - do 10.86 % wag. As, oraz w sfalerycie – do 9.63 % wag. As (Kucha i Jędrzejczyk, 1995).

1.3.3. Arsen a człowiek

Arsen i jego związki mogą być przyczyną powstawania nowotworów układu oddechowego i skóry, lecz także zmian nowotworów innych narządów. Związki arsenu dostają się do organizmu z przewodu pokarmowego oraz poprzez skórę i drogi oddechowe. Fizjologiczna dawka arsenu dla dorosłego człowieka wynosi 12 - 15 µg/dzień, a toksyczna 5 - 50 mg/dzień (www.mos.gov.pl). Dopuszczalna zawartość w wodzie pitnej wg WHO to 10 µg/l. Związki nieorganiczne arsenu są bardziej szkodliwe od organicznych, a wśród nieorganicznych najbardziej toksyczny jest arsen trójwartościowy np. arsenowodór (AsH_3) i arsenik (As_2O_3). Arsen jest pierwiastkiem kancerogennym, mutagennym i teratogennym, a zmiany mogą wystąpić po długim okresie utajenia.

1.4. Tal

Tal jest srebrzystoszarym metalem z grupy borowców (grupa 13, dawniej IIIa) o liczbie atomowej 81, masie atomowej 204.4 i wysokiej gęstości $d = 11.86 \text{ g/cm}^3$. Pierwiastek ten występuje na +1 i +3 stopniu utlenienia (Kemper i Bertrman, 1991; Kelner, 1994; Nriagu, 1998). W środowiskach naturalnych tal występuje głównie jako Tl^+ , zastępujący Rb, K, Na, Pb, Ag, Au i Zn w niektórych minerałach i materiałach biologicznych. Jon Tl^{3+} , rzadziej występujący, wykazuje właściwości zbliżone do innych kationów trójwartościowych. Średnia zawartość talu w skorupie ziemskiej wynosi 0.52 ppm (Wedepohl, 1995). Tal niezwykle rzadko tworzy własne minerały. Głównie znane są: lorandyt TlAsS_2 , hutchinsonit $\text{PbTlAs}_5\text{S}_9$ i crookesyt $(\text{Cu,Tl,Ag})_2\text{Se}$ (Ivanov i Juszko-Zacharoya, 1989). W środowiskach hydrotermalnych tal jest pierwiastkiem chalkofilnym. Wchodzi w skład siarczków (markasyt, piryt – 5 do 23 ppm, galena – 1.4 do 20 ppm, sfaleryt – 8 do 45 ppm (Zitko, 1975), antymonit, realgar), siarkosoli (geokronit, boulangeryt, jordanit), a także oksysiarczków w ilości od śladów do ponad 2.3 % wag. Tl (Kucha i Viaene, 1993). Ta

ostatnia forma występowania talu jest pospolita i jest rozpuszczalna w wodzie! Skąły magmowe zawierają do 2.3 ppm Tl, natomiast skąły osadowe do 2 ppm Tl (Kabata-Pendias i Pendias, 1999). Tendencją do wiązania talu wykazuje również materia organiczna.

Emisja talu i jego związków jest niewielka podczas jego odzyskiwania, przetwarzania czy użycia. Największe źródło antropogenicznego zanieczyszczenia talem to procesy, w których metal jest wiązany jako śladowy element w surowcach przetwarzanych w dużych ilościach takich jak: przede wszystkim rudy siarczkowe zawierające oksysiaczki, a także węgiel i cement. Są to, m. in.: procesy hutnictwa rud cynku, ołowiu i żelaza, produkcja kwasu siarkowego i cementu, spalanie węgla (szczególnie brunatnego) oraz stosowanie nawozów fosforowych. Przenikanie talu do środowisk powierzchniowych może następować również ze składowisk odpadów z elektrociepłowni i zużytych akumulatorów. Obliczono, że wraz z różnego typu odpadami przemysłowymi rocznie na świecie do środowiska dostaje się nawet do 5 tys. ton talu (WHO, 1996).

1.4.1. Tal w rudach Zn-Pb Górnego Śląska

W górnosląskich rudach Zn-Pb wysokie koncentracje talu stwierdzono w generacji piryt-markasyt (średnio ponad 0.2 % wag. Tl, maksymalnie prawie 0.45 % wag. Tl). Mniejsze ilości talu (**Tabela 1**) zawiera markasyt (średnio-300 ppm Tl) i galena (średnio 50 ppm Tl). Tal w sfalerycie występuje w znikomych ilościach: 16 - 300 ppm Tl w sfalerycie kolomorficznym (Mayer i Sass-Gustkiewicz, 1998) oraz ≤ 400 ppm Tl (Kucha i Viaene, 1993; **Tabela 1**). Prawdopodobnie największe ilości talu zawiera oksysiaczek żelaza (wspomniane już wcześniej 2.29 % wag. Tl), który jest charakterystyczny dla złóż Zn-Pb Górnego Śląska (Kucha i Viaene, 1993).

1.4.2. Tal w odpadach Zn-Pb Górnego Śląska

Tal w odpadach Zn-Pb Górnego Śląska, podobnie jak arsen, koncentruje się w wysokich ilościach (do 2.29 % wag. Tl) w metastabilnym melnikowicie. Oba te pierwiastki w odpadach, tak jak i w rudach, występują razem (patrz rozdział: Arsen w odpadach Zn-Pb, Górny Śląsk). Tal, jako domieszka śladowa, obecny jest także w pirycie – średnio 0.05 % wag. Tl (Kucha i Jędrzejczyk, 1995).

Tal, obecny w siarczkach talonośnych, jest bardzo mobilny w środowisku naturalnym, a przez to jako pierwiastek toksyczny – również niebezpieczny (Vink, 1993). Niestety, pomimo tego zagrożenia (wspomniane wcześniej 665 t Tl w odpadach) nie prowadzi się systematycznych pomiarów zawartości talu na hałdach oraz w ich otoczeniu. Wymagane jest

więc prowadzenie dalszych szczegółowych badań dotyczących obecności i zachowania się talu w odpadach i środowisku.

1.4.3. Zanieczyszczenie talem okolic Bukowna

Czynnikami wpływającymi na wielkość i rozkład stężenia talu w środowisku glebowym i wodnym są budowa geologiczna oraz działalność gospodarcza człowieka. Stężenie talu w glebach górnośląskich waha się od 0.04 do 35 ppm. Podwyższone i wysokie koncentracje występują na wychodniach skał kruszonośnych środkowego triasu, a maksymalne w gruntach osadników poflotacyjnych położonych na wschód od huty „Bolesław”. Bardzo wysoką zawartość talu wykazano w rudach Zn-Pb z rejonu olkuskiego - około 500 ppm Tl (Górecka, 1993) oraz 3 505 ppm Tl (Harańczyk, 1962). Tal wraz z arsenem stanowią poważne zagrożenie dla środowiska ze względu na łatwość ich przechodzenia z siarczków żelaza do wód, zwłaszcza w strefie aeracji, w warunkach niskiego pH (Kucha i Jędrzejczak, 1995). Wysokie koncentracje talu (0.08 – 1.20 %) i arsenu (1.2 – 4.2 %) zanotowano również w metakoloidalnych pirytach (Sawłowicz, 1981). W szlamie poflotacyjnym z obrzeża hałdy stwierdzono aż 149 ppm Tl, a średnio jest to od 30 do 40 ppm Tl (Dmowski in., 2002). Ilość zgromadzonego talu w nieczynnych stawach poflotacyjnych w rejonie Bukowna szacuje się na 664.9 ton! (Górecka i Bellok, 1998). W osadach strumienia Warwas, drenującego rejon huty „Bolesław”, stwierdzono maksymalne stężenia talu wynoszące 146.6 ppm Tl, natomiast w aluwiach Białej Przemszy (poniżej ujęcia potoku Warwas) - do 25.23 ppm Tl (Karbowska i in., 2003). W korzeniach roślin porastających hałdę ołowiuowo-cynkową koło Bolesławia również stwierdzono podwyższone stężenia talu, np. babka wąskolistna — średnio 45 ppm Tl czy goździk kartuzek — średnio 9 ppm Tl, a w pędzie 13 ppm Tl (Wierzbička i in., 2001). Wysokie stężenia talu odnotowano w badanych próbkach wątrób (od 3.42 do 49.57 ppm), mięśni gryzoni (od 3.45 do 10.67 ppm), płazów oraz ślimaków (być może ze względu na ich odżywianie się grzybami - naturalnymi kumulatorami wielu metali ciężkich). Zmierzone stężenie talu w warzywach z terenu Bukowna wynosiło od 1.2 do 3.7 ppm Tl (Dmowski i Badurek, 2001, 2002), przy czym w roślinach z terenów nieskażonych mieści się zwykle w zakresie 0.03 – 0.10 ppm Tl (Bowen, 1979). Świadczy to o poważnym zagrożeniu okolicznej ludności.

1.4.4. Tal a człowiek

Tal jest pierwiastkiem silnie toksycznym, choć tylko sporadycznie badanym. Wielu specjalistów uważa, że jego oddziaływanie na organizmy kręgowców może być bardziej

niebezpieczne niż rtęci, kadmu czy ołowiu (Manzo i Sabbioni, 1988; Nriagu, 1998; Dmowski i in., 2002). Zatrucia talem rozpoznaje się trudno. Metal ten hamuje wiele układów enzymatycznych, działa drażniąco na układ współczulny. Przewlekłe zatrucia talem mają jeden wspólny objaw – wypadanie włosów. Dawka letalna dla człowieka wynosi 15 - 20 ppm Tl (Schoer, 1984). Po dostaniu się do organizmu, tal bardzo szybko (<5 minut) dostaje się do krwi i jest z nią przenoszony do komórek (www.mos.gov.pl). W Stanach Zjednoczonych przyjęto, że stężenie talu w wodzie pitnej nie powinno przekraczać 2 µg/l (Environmental Protection Agency, EPA). W Polsce norma **nie została ustalona!** Szkodliwe działanie talu może być wywołane nie tylko z powodu jego wysokiej zawartości w środowisku, ale też wskutek przedłużonej niskopoziomowej ekspozycji na ten metal.

1.5. Obecność analizowanych pierwiastków w rudach Zn-Pb – podsumowanie

W górnos Śląskich złożach rud Zn-Pb tal i arsen występują razem. Wzrost koncentracji As i Tl prowadzi do wydzielenia albo siarkosoli, albo znacznie częściej oksysiarczków (Kucha i Viaene, 1993). Oksysiarczki są łatwo rozpuszczalne w wodzie, a zatem preparaty polerowane standartową metodą (przy użyciu wody) nie zawierają As i Tl.

Arsen i tal koncentrują się głównie w skorupowym siarczku żelaza (oksysiarczek Fe o dużej zawartości As, Tl i Pb), który wykazuje wartości anomalne, jak np. anizotropię optyczną (Schneiderhöhn, 1930) lub charakterystyczne dla roztworów stałych rozmycie prążków na debyeogramach. Stałe sieciowe są większe niż normalnie $a_0=5.442 \text{ \AA}$, wobec $a_0=5.4066 \text{ \AA}$ (Neuhaus, 1942). Pierwiastki As, Tl i Pb występują częściowo jako wrostki oksysiarczków w skorupowym ZnS. W blendzie cynkowej podstawienia izomorficzne As i Tl są utrudnione poprzez znaczną różnicę wielkości promieni jonowych, stąd As i Tl obecne są w sfalerycie jako pospolite, drobne wrostki oksysiarczków. Blenda skorupowa o podwyższonej ilości As, Tl i Pb ma barwę prawie czarną, budowę zbitą. Według oznaczeń Harańczyka (1965) galena zawiera mniejsze ilości arsenu i talu, natomiast w blendzie skorupowej zawartość arsenu może dochodzić do 3 %, a talu do 0.4 %. W galenie rzadko odnotowywano 0.8 % As i 0.2 % Tl (**Tabela 1**). Zwykle rozpiętość ta jest większa. Mniejsze zawartości As i Tl napotkano w markasyt I generacji (średnio 0.090 % As i 0.016 % Tl). Markasyt, który występuje w skorupowym siarczku żelaza (II-FeS₂) zawiera większe ilości As i Tl niż markasyt I generacji, mniejsze natomiast od współwystępującego pirytu.

Reasumując, występowanie arsenu i talu w rudach Zn-Pb związane jest z zawartością żelaza, a dokładniej: jeśli w kruszcach takich, jak markasyt, piryt, melnikowit ma miejsce niedobór żelaza, wiąże się to ze wzrostem ilości arsenu, talu, ołowiu i tlenu.

1.6. Obecność analizowanych pierwiastków w odpadach Zn-Pb – podsumowanie

Arsen i tal, związane z siarczkami żelaza, prawie w całości przechodzą z rud cynkowo-ołowiowych do odpadów flotacyjnych i hutniczych składowanych w stawach i na hałdach. Własności buforowe dolomitu powodują unieruchomienie większości metali w odpadach, jednak może to być niewystarczające w przypadku talu, arsenu i kadmu. Podczas przeprowadzonych testów na wymywalność kwaśną z żużli nie stwierdzono (Kucha i Jędrzejczyk, 1995) tych niebezpiecznych pierwiastków, co oznacza, że zostały one wymyte z hałd, stanowiąc poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego.

2. Teren badań

Górnośląskie złoża rud Zn-Pb występują na północny zachód od Krakowa. Złoża te leżą na granicy Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW) z Monokliną Śląsko-Krakowską i obejmują północne i północno-wschodnie obrzeżenie GZW oraz południowo-zachodnie warstwy monokliny śląsko-krakowskiej (Fig. 1).

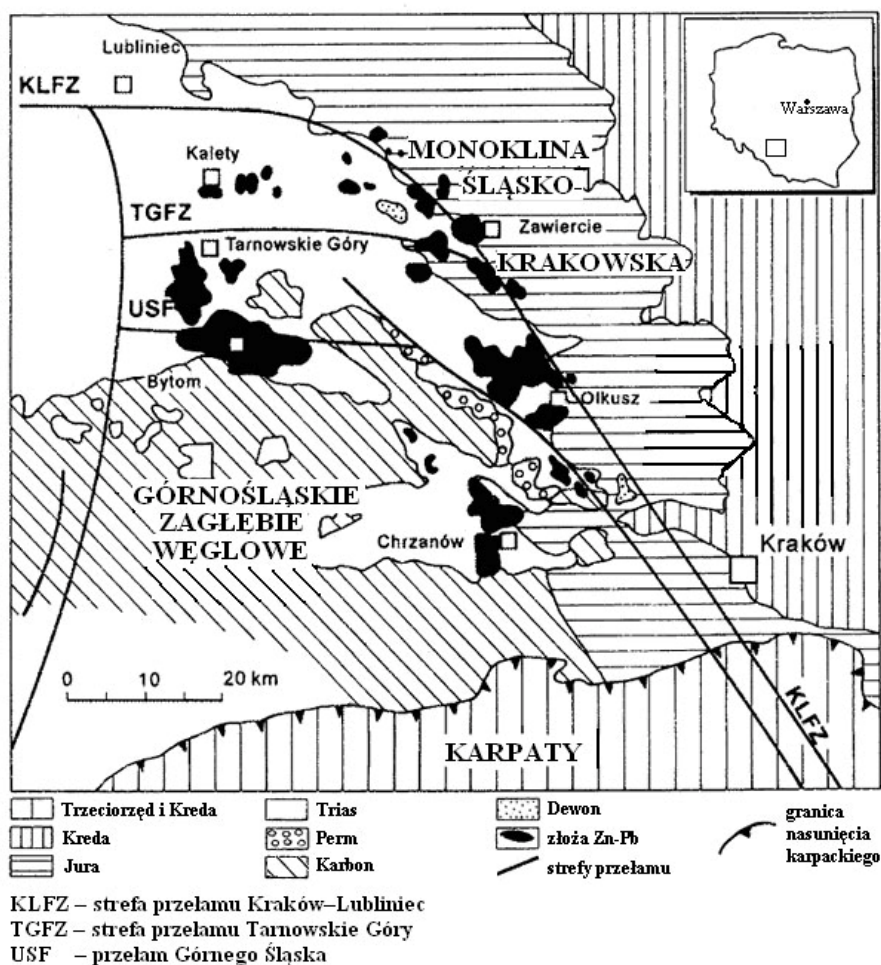


Fig. 1. Mapa geologiczna regionu rudonośnego Górnego Śląska (zmodyfikowano na podstawie Sass-Gustkiewicz i in., 1998).

Do głównych rejonów złożowych Górnego Śląska, będących równocześnie ośrodkami górnictwa i przeróbki rud, zalicza się:

- rejon olkuski – wydobycie rud prowadzone w kopalni „Olkusz-Pomorzany”; eksploatacja w kopalni „Bolesław” zakończona (złoża pozabilansowe);
- rejon chrzanowski – obecnie wydobycie rud prowadzone w kopalni „Trzebionka”;
- rejon bytomski i tarnogórski – znaczenie historyczne;
- rejon zawierciański – złoża nie są dotychczas eksploatowane.

Całkowitą ilość zasobów złóż rud Zn-Pb Górnego Śląska, od początku działalności górniczej, oszacowano na około 500 Mt. Aktualne zasoby szacuje się na 183 Mt rudy siarczkowej zawierającej 3.8 % wag. Zn i 1.6 % wag. Pb oraz 57 Mt rudy utlenionej zawierającej 5.6 % wag. Zn i 1.4 % wag. Pb (Kucha, 2005). Wartość przemysłową posiadają te rudy, które zawierają 3.5 % Zn+Pb w rudzie siarczkowej oraz 5.5 % Zn+Pb w rudzie utlenionej (galmany).

Sytuacja geologiczna regionu Górnego Śląska oraz problematyka złożowa rud cynku i ołowiu były wielokrotnie dyskutowane w literaturze naukowej (Harańczyk, 1962, 1979; Bogacz i in., 1972; Chu-Tuan-Nha i Kubisz, 1973; Sass-Gustkiewicz, 1985; Wodzicki, 1987; Górecka, 1993; Nieć i in., 1993; Górecka i in., 1996; Leach i in., 1996; Kucha, 2003). Poniżej podano najważniejsze informacje dotyczące geologii regionu oraz charakterystyki mineralogicznej (w tym: cechy dolomitu kruszconośnego, proces mineralizacji siarczkowej, minerały rudne), a także krótki opis złóż rud Zn-Pb w rejonie olkuskim oraz odpadów wytworzonych podczas działalności górniczo-hutniczej przemysłu cynkowo-ołowiowego w tym rejonie.

2.1. Charakterystyka geologiczna regionu Górnego Śląska

Eksploatowane i perspektywiczne złoża rud Zn-Pb zalegają w dolomitach wapienia muszlowego, głównie w warstwach górażdzańskich. Jest to około 80 – 90 % rud (Górecka i in., 1996). Niewielka ich ilość znajduje się również w dolomitach retu oraz dolomitach dewońskich i w spagu dolomitów diploporowych. Mineralizacja siarczkowa ma miejsce w epigenetycznym dolomicie kruszconośnym. Pochodzenie roztworów mineralizujących i czas tworzenia się tekstur rudnych, mimo wieloletnich badań, nadal budzi sporo kontrowersji. Istnieją dwa krańcowe poglądy – jeden o hydrotermalnym (epigenetycznym), a drugi o sedymentacyjnym (syngenetycznym) pochodzeniu tych złóż. Teoria epigenetycznego (złoża typu Mississippi Valley) powstania złóż Zn-Pb ma więcej

zwolenników i wydaje się być bardziej uzasadnioną. Stratygrafię, litologię skał oraz zasięg mineralizacji w poszczególnych rejonach złóżowych przedstawiono w **tabeli 2**.

Tabela 2. Litostatygrafia oraz mineralizacja rejonów złóżowych Górnego Śląska (wg Kucha, 2003).

Stratygrafia		Miąższość [m]	Litologia	Mineralizacja			
				Chrzanów	Bytom	Olkusz	Zawiercie
TRIAS GÓRNY	Kajper	0 – 80	łupki ilasto-piaszczyste, ility, dolomity, gips				
TRIAS ŚRODKOWY (WAPIEN MUSZLOWY)	w-wy boruszowickie	0 – 25	czarne łupki, piaskowce, dolomity				
	w-wy diploporowe	17 – 40	dolomity				
	w-wy terebratulowe i karchowickie	18 – 45	dolomity, dolomit kruszconośny, wapienie inkluzyjne	■			
	w-wy górażdzańskie	17 – 20	dolomity, dolomit kruszconośny, wapienie	■	■	■	■
	w-wy gogolińskie	15 – 55	dolomity, dolomit kruszconośny w górnej strefie, wapienie, margle	■	■	■	■
TRIAS DOLNY	Ret	16 – 53	dolomity, margle, ility, wapienie				
PERM		0 – 100	zlepieńce, mułowce				
KARBON		0 – 1800	luka stratygraficzna, łupki, margle, wapienie, piaskowce				
DEWON		0 – ?	wapienie, dolomity, dolomit kruszconośny, skarny			■	■
SYLUR		0 – ?	łupki, szarogłazy, piaskowce, porfiry				■

2.1.1. Dolomit kruszconośny jako główny czynnik kontrolujący mineralizację

Dolomit kruszconośny powstał głównie przez dolomityzację wapieni lub rekrytalizację wczesnodiagenetycznych dolomitów (Śliwiński, 1969; Bogacz i in., 1972; Bogacz i in., 1975; Pawłowska i Szuwarzyński, 1979).

Dolomit kruszconośny jest ważnym czynnikiem wpływającym na proces mineralizacji. Jest to skała głównie drobnokrystaliczna o barwie szarej, żółtej, brunatnej lub czerwonej. Dolomit ten występuje głównie w warstwach karchowickich, terebratulowych i górażdzańskich oraz gogolińskich (**Tabela 2**). Zwykle tworzy niezgodne grubo-płytowe, szeroko rozległe ciała do 60m grubości (Śliwiński, 1969; Bogacz i in., 1972).

Tabela 3. Skład chemiczny dolomitu [% wag.] w regionie Zn-Pb Górnego Śląska (wg Kucha, 2003).

Rodzaj dolomitu	n	MgO	S	MnO	FeO	ZnO	PbO		Metoda
wczesno-diagenetyczny	1	16.29	0.13	0.22	3.46	0.34	0.07		Mokra analiza chemiczna
kruszczośny	16	9.90 19.00 17.21	0.00 0.15 0.05	0.10 0.55 0.14	0.10 4.97 1.67	0.15 0.87 0.20	0.01 0.07 0.02	min max średnia	Mokra analiza chemiczna
dolomit Fe kruszczośny	5	16.89 20.01 19.83	0.03 0.10 0.08	0.11 0.89 0.60	1.89 7.11 5.34	0.34 1.34 0.76	0.05 0.23 0.12	min max średnia	Mokra analiza chemiczna
dolomit Zn kruszczośny	4	16.34 18.99 18.01	0.04 0.25 0.15	0.10 0.78 0.63	0.79 2.01 1.27	1.45 10.12 3.22	0.08 1.11 0.57	min max średnia	Mokra analiza chemiczna
Romby zonalne: rdzeń	14	19.55 20.98 20.04	≤0.04	≤0.03 0.21 0.18	0.03 0.34 0.07	0.25 1.51 1.01	≤0.05	min max średnia	Mikrosonda elektronowa
Romby zonalne: strefy Fe	9	13.51 17.14 15.14	≤0.04	0.20 1.01 0.68	5.46 9.27 8.05	0.26 1.81 1.11	≤0.05	min max średnia	Mikrosonda elektronowa
Romby zonalne: strefy Zn	7	17.28 20.16 19.12	≤0.04	≤0.03 0.81 0.40	0.14 4.01 1.33	0.50 1.85 1.49	≤0.05	min max średnia	Mikrosonda elektronowa
Paragenetyczny z siarczkami	30	14.10 19.40 18.42	≤0.04	0.10 0.98 0.55	0.10 1.30 0.82	0.50 16.00 3.73	≤0.05 2.12 0.12	min max średnia	Mikrosonda elektronowa

n – ilość próbek

Zasięg występowania dolomitu kruszczośnego wyznacza granice złoża regionu Górnego Śląska (Gruszczyk, 1978). Ciała rudne występują jako pseudopokłady siarczków, zastępujące dolomity, których przebieg zgodny jest z pierwotnym warstwowaniem oraz ciała niezgodne z pierwotnym warstwowaniem o zmiennej geometrii i konfiguracji, czyli soczewki, gniazda i pnie. Ciągłość warstw może być przerwana przez młodsze uskoki, które dzielą zmineralizowane poziomy na zręby i rowy. Rudy mogą występować na głębokościach dochodzących nawet do 300m. W obrębie rudy wyraźnie zaznacza się podział na strefy. Strefy zmineralizowane, znajdujące się w południowej części regionu złożowego, są bogatsze w Pb niż ich odpowiedniki we wschodnich i północnych rejonach. Najlepsza ruda pojawia się w tych sekcjach, gdzie dolomit stanowi 20 % objętości skały węglanowej. W dolnych częściach ciał dolomitowych obserwuje się nagromadzenie kruszców o znaczeniu złożowym, z kolei spągowe partie dolomitów kruszczośnych zawierają najbogatsze koncentracje rud, gdzie występuje charakterystyczny kontakt z wapieniami często podkreślony przez rozwinięte

w tym poziomie płaskie formy krasowe. Kilka stref złożowych rozwinęło się również poza obszarem rudonośnym.

Dolomit - Fe, o kolorze czarnym pochodzącym od drobno rozproszonych siarczków Fe, jest ważną częścią składową dolomitu kruszczońskiego. Dolomit Fe stanowi korzystny ośrodek dla gromadzenia się rudy siarczkowej i jest przeważnie ograniczony do najniższej części płytowych ciał dolomitów kruszczośnych (Śliwiński, 1969). Dolomit Fe tworzy otoczkę grubości od 0.5 do 1.5 m wokół ciał rudnych siarczków (Kucha i Czajka, 1984). To samo wydaje się być prawdziwe dla dolomitu Zn, który prawdopodobnie utworzył wcześniejsze warstwy, do których kolejne rudy siarczku zostały ograniczone. Stosunek Zn:Pb w dolomicie Zn waha się od 2:1 do 30:1 (Kucha i in., 2003). Bezpośredni kontakt dolomitu kruszczońskiego z masywnym zonalnym sfalerytem jest wyraźnie zaznaczony przez kilka milimetrów do kilku centymetrów smitsonitu Fe, dolomitu Zn i dolomitu Fe. Kontakt dolomitu kruszczońskiego z masywnymi siarczkami Fe przebiega przez ankeryt i strefę przejściową dolomitu Fe.

2.1.2. Proces mineralizacji siarczkowej

Geneza złóż związana jest z szeregiem zjawisk zachodzących jednocześnie. Strefy uskoków, pęknięć oraz naprężeń ściskających tworząc duże, połączone między sobą systemy hydrauliczne, stanowiły istotny czynnik kontrolujący przepływ fluidów oraz precypitację. Zjawiska krasu powierzchniowego były ważną częścią systemu krążenia fluidów. Zjawiska te dostarczały korzystnych miejsc dla mieszania się fluidów – jedne z metalami, inne z siarką (Kucha i Czajka, 1984), oraz dla tworzenia się rozległego systemu krasowienia.

W zmineralizowanej brekcji z inkluzjami fluidalnymi, przy temperaturze homogenizacji od 99 do 103 °C, tworzyły się na utlenionych klastach dolomitu najpierw narosty pasmowego smitsonitu-syderytu, a następnie sfaleryt zonalny zawierający pozostałości zastępowanego smitsonitu (Kucha i Czajka, 1984). Brekcja ta zawierała również klasty paloezwietrzalej rudy otoczone przez późniejsze siarczki, połączone z siarczanami, tiosiarczanami, siarczynami oraz tlenkami, powtórzone kilkakrotnie. Taka forma strukturalna zonalnych stref rozszerzała się do rozmiarów makroskopowych. Powyższe obserwacje sugerują, że rudy tworzyły się poprzez proces dynamicznego mieszania gorących fluidów ascenzyjnych zawierających metale z zimnymi powierzchniowymi fluidami descenzyjnymi prawdopodobnie niosącymi siarkę. Fluidy powierzchniowe były odpowiedzialne za rozległe brekcjowanie, z których większość była niezmineralizowana. Sugeruje to, że dolne partie pustek krasowych, zanurzone we fluidach ascenzyjnych, znajdowały się w warunkach

redukcyjnych, podczas gdy w górnych partiach mogły istnieć warunki utleniające. Przemieszczanie góra – dół potencjału redox prawdopodobnie było przyczyną produkcji kilkakrotnie powtarzających się pasm siarczków, różnych oksysiarczków, siarczanów i tlenków (**Fig. 2 i Fig. 3**). Obecne rudy siarczkowe były zatem częściowo rozwinięte w strefie cementacji w dolnych partiach systemu pustek krasowych. Wpływ na powstanie tych rud miała również częściowa redepozycja istniejącej już mineralizacji z wypiętrzeń do zagłębień strefy cementacji, a także w wyższych partiach wzbogacenie cynkiem i immobilizacja żelaza w postaci nierozpuszczalnych tlenków żelaza.

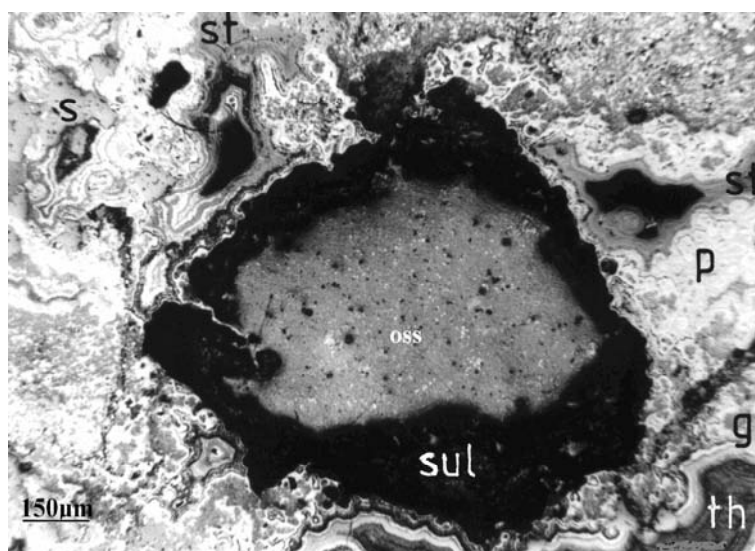


Fig. 2. Fotomikrografia w świetle odbitym procesu tworzenia się siarczków, Górny Śląsk (wg Kucha, 2003). Objaśnienia: oss – okruch starszych siarczków, sul – siarczany, p – piryt, g – galena, th – tiosiarczany, st – siarczyny, s – sfaleryt.

W niektórych brekcjach okruchy starszych, częściowo zwietrzałych siarczków otoczone są pierwsze przez $PbSO_4$, a następnie przez młodsze zonalne siarczki oraz oksysiarczki (**Fig. 2**). Niektóre zonalne mikrotekstury dostarczają zaskakujących przykładów tworzenia się mikrozonalnych stref o różnej wartościowości siarki, wynoszącej od -2 do +6 (Kucha, 2003; **Fig. 3**). Zrekrystalizowane składniki cienkich, wąskich równoziarnistych pasów siarczków metali, zawierające siarkę +3 i +2, widoczne są często w spoiwie tiosiarczanów, których wartościowość siarki wynosi od -1 do +5.

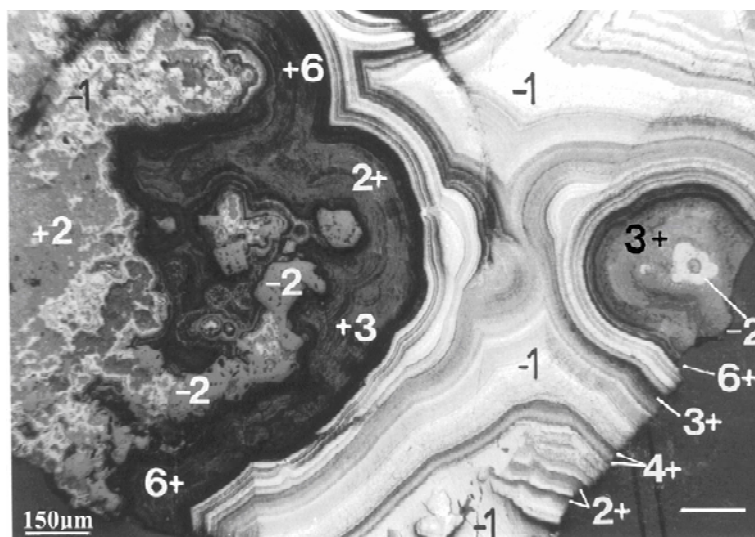


Fig. 3. Fotomikrografia w świetle odbitym mineralizacji mikrozonalnej siarczków, oksysiarczków i siarczanów, Górny Śląsk (wg Kucha, 2003). Objaśnienia wartościowości siarki: -2 – monosiarczki (biały – galena, szary – sfaleryt); -1 – dwusiarczki (biały – piryt, różne odcienie jasnoszare – melnikowit); +2 - tiosiarczany Fe, Zn i Pb (jasnoszary); +3 – podsiarczyny Fe, Zn i Pb (jasnoszary); +4 - siarczyny Fe, Zn i Pb (szary); +6 – siarczany Fe, Zn i Pb (ciemnoszary).

Jednym z głównych czynników kontrolujących proces powstawania rud były reakcje zachodzące pomiędzy siarczkami i węglanami metali, utrzymujące wysoką drożność strefy rudnej (Kucha i Czajka, 1984; Kucha, 1989). Innym czynnikiem był postępujący proces bakteryjnej i abiotycznej redukcji siarki oraz akumulacja najpierw zonalnych oksysiarczków przekształconych później w siarczki zonalne (Kucha i Viaene, 1993). Pozostałości tych oksysiarczków są nadal widoczne w masywnych zonalnych siarczkach (Fig. 2, Fig. 3). Inkluzje fluidalne w minerałach, które krystalizowały przy końcu sekwencji mineralnej, zawierają w swym składzie izotopowo lżejszą siarkę oraz wyraźnie podwyższone zawartości Tl i As (Leach i in., 1996).

2.1.3. Minerale kruszczone rud Zn-Pb Górnego Śląska

Skład mineralny rud cynkowo-olowiowych jest prosty i mało zróżnicowany. Minerale rudne reprezentowane są przez sfaleryt, piryt, markasyt, galenę oraz oksysiarczki Fe-Pb- i oksysiarczki Fe-Pb-As-Tl (Kucha i Viaene, 1993). Siarczki te są nośnikami pierwiastków użytecznych, występują głównie w strefie rowu tektonicznego. W wyniesionych częściach ciał rudnych, tworzących struktury zrębowe, występuje ruda utleniona, która zawiera smitsonit (czysty, bez żelaza), getyt, smitsonit-syderyt, dolomit Zn, dolomit Fe oraz dolomit Pb, rzadziej hemimorfit, cerusyt, anglezyt i limonit. Szereg smitsonit-syderyt jest zastępowany przez późniejsze minerale siarczkowe, głównie przez sfaleryt oraz w mniejszym

stopniu piryt. Złoże budują także galmany smitsonitowe (czerwone) oraz galmany smitsonitowo - syderytowe (białe). Ślady barytu pojawiają się w peryferyjnych strefach złoże. Mineralom rudnym towarzyszy grupa pierwiastków śladowych, występujących stale lub sporadycznie (Tabela 4).

Tabela 4. Pierwiastki śladowe w minerałach rud Zn-Pb Górnego Śląska (wg Harańczyk, 1965; Kucha i Viaene, 1993).

Minerał	Pierwiastki śladowe występujące	
	stale	sporadycznie
Sfaleryt	Cd, Fe, Pb, As, Tl, Ge, Ag, Mn, Ni, Cu	Ga, Sb, Mo, Sn, Bi, In, Hg
Galena	Zn, Fe, Mn, Sb, Cu, Ag, As, Tl	Mo, Sn, Bi, Cd, Ga, Cr, Ni
Piryt i markasyt	As, Tl, Pb, Zn, Ni, Mo, Cu, Mn	Co, Cr, Ag, Cd, Sb
Oksyściarczki	Fe, Pb, Tl, As	Zn, Ni, Ca, Si

2.2. Charakterystyka złóż rud Zn-Pb rejonu olkuskiego

Rejon złóż olkuskich położony jest blisko wschodniej granicy Górnego Śląska, w obrębie Monokliny Śląsko-Krakowskiej i zajmuje powierzchnię około 20x10 km. W centralnej części rejonu olkuskiego zalegają złoże: Pomorzany, Bolesław, Olkusz, Laski, Krzykawa i Sikorka, natomiast w północnej jego części złoże: Błędów, Klucze i Chechło (Fig. 4).



Fig. 4. Mapa rozmieszczenia złóż rud Zn-Pb w rejonie olkuskim (zmodyfikowane na podstawie Państwowego Instytutu Geologicznego, stan na 31.12.2004r).

Ciała rudne w centralnej części rejonu olkuskiego złożone są z kilku poziomów, w których rudy tworzą pseudopokłady, soczewki i gniazda połączone żyłami oraz drobnymi żyłami bocznymi, a całkowita miąższość strefy mineralizacji wynosi do 10 m. Najlepsza

mineralizacja, podobnie jak w całym regionie złóż górnośląskich, występuje w dolomitach kruszczośnych środkowego triasu (**Tabela 2**).

Największe złoża w rejonie olkuskim znajdują się na terenie Pomorzany, Olkusza oraz Bolesławia. Pozostałe złoża Błędów, Laski, Krzykawa, Chechło, Klucze i Sikorka mają porównywalne cechy do złoża Pomorzany, poza rozmiarami ciał rudnych tych złóż, których wielkości są kilkakrotnie mniejsze.

2.2.1. Złoże Pomorzany

Złoże Pomorzany leży w centralnej części rejonu olkuskiego, zajmuje powierzchnię 12 km². Masa złożowa zalega w jednostce tektonicznej - w rowie Pomorzany, ograniczonym od północy zrębem Białej, a od południa zrębem Olkusza (**Fig. 5**). Złoże Pomorzany jest silnie spękane i zbrekcjonowane. Ma ono formę rozległych soczew, w obrębie których występują gniazda rudne o długości od 300 do 1000 m i miąższości od centymetrów do kilku metrów. Wykształcenie złóż ciał rudnych i skład mineralny rud w złożu Pomorzany są nieco inne w jego części wschodniej niż zachodniej. Rudy występujące w zachodniej części mają charakter siarczkowy, natomiast w części wschodniej – rudy o podwyższonym utlenieniu.

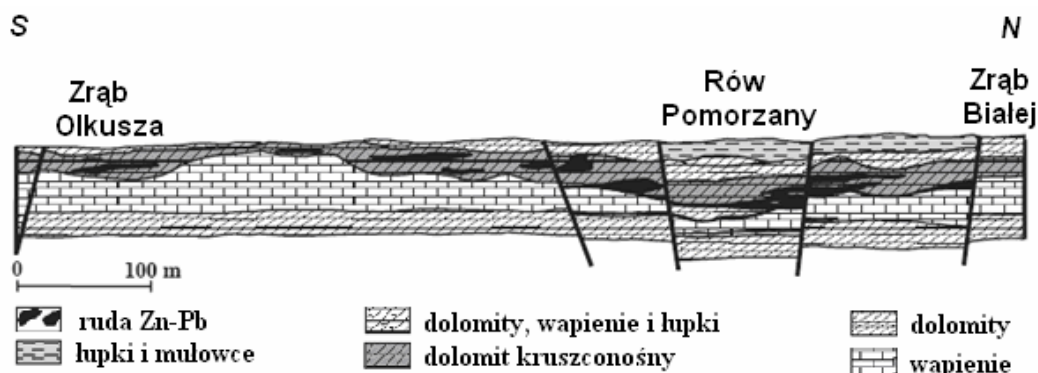


Fig. 5. Przekrój geologiczny przez utwory Triasu w złożu Pomorzany (zmodyfikowane na podstawie (Heijlen i in., 2003)).

Skupienia rud sfalerytowych, powstałe na drodze metasomatozy, nie występują równomiernie. W wielu gniazdach złożowych znajdują się tylko rudy brekcjowe, w innych obok rud brekcjowych występują rudy metasomatyczne (Sass-Gustkiewicz, 1974). Ruda sfalerytowa zawiera od kilku do 60 % Zn i wykazuje złożoną miktoteksturę. Proces zastępowania dolomitów kruszczośnych przez siarczki jest ułatwiony przez zróżnicowaną, ale istotną zawartość Zn w strukturze dolomitu (Kucha i Czajka, 1984).

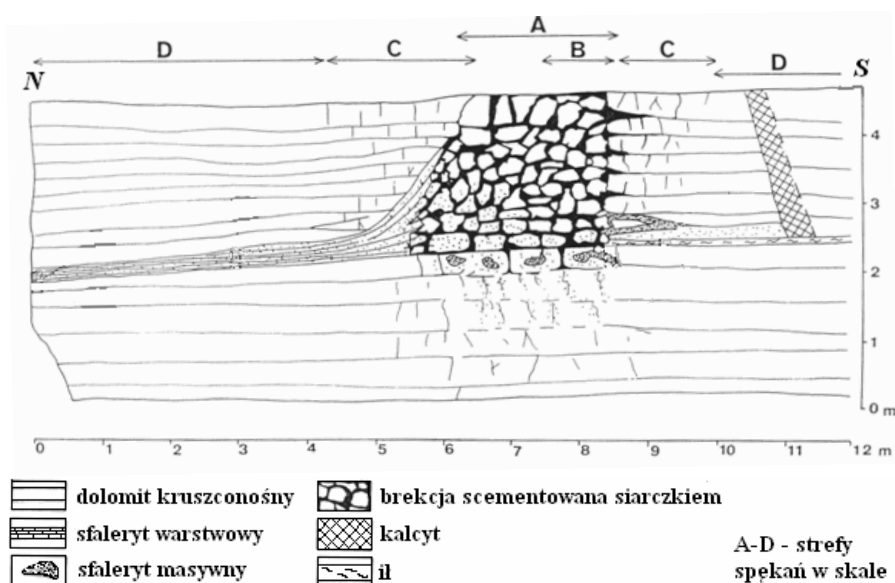


Fig. 6. Schematyczny przekrój warstw sfalerytu przechodzących w siarczki cementujące brekcję, chodnik T-39S, kopalnia Pomorzany (wg Kucha, 2003).

Rudy tego złoża posiadają masywne tekstury siarczków równoległe do skały otaczającej, składające się z pojedynczych lub wielokrotnych warstw sfalerytu z licznymi pustkami (**Fig. 6**). Ruda sfalerytowa nie zawiera galeny, a tylko niewielkie ilości pirytu i markasytu. Galena, w większych ilościach, występuje w rudach brekcjowych. Mineralizacja siarczkowa, w kierunku NE Pomorzany, pojawia się w coraz wyższych poziomach stratygraficznych. Głębokość zalegania złoża przemysłowego wynosi od 80 do 140 m (Liszka i Świć, 2000). Stosunek udziału Zn : Pb w złożu Pomorzany wynosi 3:1 (Kucha, 2003).

2.2.2. Złoże Olkusz

Złoże Olkusz znajduje się w południowo-wschodniej części rejonu olkuskiego, jest niewiele mniejsze od złoża Pomorzany. Złoże zalega w dwóch jednostkach strukturalnych – w zrębie Olkusza (w części północnej) i w rowie Olkusza (w części południowej). Złoże pocięte jest licznymi uskokami o kierunkach głównych NNW – SSE. Ciała rudne składają się z warstw, soczew, gniazd oraz zmineralizowanej brekcji krasowo-zawałowej. Proces brekcjowania i mineralizacji występował przemienne tak, że starsze klastyczne formy kruszcowe zostały spojone przez młodsze generacje kruszców. Najlepsza mineralizacja występuje w kierunku spągu dolomitu kruszconośnego, gdzie ruda posiada miąższość od 3.0 do 6.0 m. Miejscem precypitacji kruszców były wolne przestrzenie, które powstały w wyniku brekcjowania krasowego. Główna tekstura rudy to zastąpienia dolomitu kruszconośnego przez siarczki, zachodzące szybciej dzięki wysokiej zawartości Zn w strukturze dolomitu (**Tabela 3**), oraz wypełnienia spoiwem w brekcji krasowej. Typową teksturą ciał rudnych są

również zastąpienia zonalnych oksysiarczków przez zonalny sfaleryt i/lub galenę oraz piryt. Stosunek udziału Zn : Pb w złożu Olkusz waha się od 3:1 do 2:1.

2.2.3. Złoże Bolesław

Złoże Bolesław ma około 6 km². Analogicznie do innych złóż składa się z szeregu zrębów i rowów, a główną jednostką strukturalną jest Rów Bolesławia. W przedłużeniu zachodnim i wschodnim rowu następuje zanik okruszcowania. Złoża rud siarczkowych występuje zarówno na północ, jak i na południe od rowu. Rudy utlenione występują w zasadzie na całym obszarze złoża, z wyjątkiem Rowu Bolesławia, głównie w strefach przypowierzchniowych.

Ruda, zarówno w rowach, jak i zrębach tektonicznych, ma formę mozaikową. Złoża rudy siarczkowej występują w strefach uskokowych, natomiast strefy wyniesień podlegają rozległemu utlenieniu. Złoże Bolesław składa się z kilku poziomów mineralizacji połączonych systemem żył i brekcji. Największą miąższość, od 20 do 25 m, złoża ma w centralnej części kopalni. W zachodniej części kopalni miąższość złoża dochodzi do 15 m, a w części wschodniej – do 10 m. Większość mineralizacji występuje w warstwach i brekcjach, w których miało miejsce kilkakrotne brekcyjowanie starszych generacji siarczków. Stosunek udziału Zn : Pb w złożu Bolesław wynosi 8:1.

2.3. Przemysł cynkowo-olowiowy Górnego Śląska

Na obszarze Górnego Śląska znajduje się kilka ośrodków górnictwa i przeróbki rud Zn-Pb. Należą do nich głównie Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław” w Bukowni, poza nimi również Zakłady Górnicze S.A. w Trzebini, Huta Cynku „Miasteczko Śląskie”, ZGH „Orzeł Biały” S.A w Bytomiu i Huta Metali Nieżelaznych „Baterpol” Sp. z o.o. w Katowicach (od 2002 r.).

Zakłady Górniczo - Hutnicze "Bolesław" w Bukowni są jednym z największych producentów cynku oraz koncentratów cynkowo - ołowiowych w Polsce. W 2003 roku udział ZGH Bolesław w krajowej produkcji Zn i Pb wynosił 48.25 %. W rejonie olkuskim w latach 1945 – 2003 wydobyto około 111 Mt rudy Zn i Pb. Głównym obszarem działalności górniczej przemysłu jest wydobywanie rud Zn-Pb oraz produkcja koncentratów blendy cynkowej i galeny, a w procesach hutniczych - produkcja cynku elektrolitycznego, stopów ocynkowanych i odlewniczych oraz kwasu siarkowego. Wydobywanie rud prowadzone jest obecnie w kopalni Pomorzany (organizacyjnie połączonej z kopalnią Olkusz). Wydobywana w kopalni Pomorzany-Olkusz ruda zawiera średnio ok. 4.0 % Zn i 1.0 % Pb (Górecka, 1994).

Zasoby rud Zn-Pb w kopalni Pomorzany-Olkusz (łącznie z kopalnią Trzebieńka w Zakładach Górniczych S.A. w Trzebini) w 2003 roku szacowano na 38.23 Mt rudy bilansowej zawierającej 1.6 Mt Zn i 0.6 Mt Pb. Wielkość zasobów przemysłowych obliczono na 3.12 Mt rudy zawierającej 1.3 Mt Zn i 0.53 Mt Pb. Wyczerpanie tych zasobów przewiduje się w perspektywie lat 2005-2015.

2.3.1. Rodzaj, skład, ilość oraz wykorzystanie odpadów z przemysłu Zn-Pb w rejonie Olkusza

Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław” w Bukowni w 2004 roku wytworzyły 21.8% ogólnej ilości odpadów wytworzonych w województwie małopolskim (dane GUS). Podczas procesu technologicznego przeróbki rudy, oprócz produktów cynku i ołowiu, powstają odpady górnicze, poflotacyjne i hutnicze. Biorąc pod uwagę skład mineralny odpadów, określono (Górecka i in, 1994; Szuwarzyński i Kryza, 1991) następujące główne składniki odpadów: dolomit ~70 %, piryt, markasyt i melnikowit ~13 %, sfaleryt ~1.5 %, galena ~0.5 %, smitsonit ~0.8 %, cerusyt ~0.4 %, gips ~5.0 %, kwarc ~4.0 %, limonit ~3.0 %, żużle hutnicze ~1.0 %.

2.3.1a. Odpady górnicze

Odpady górnicze to głównie dolomit, piryt i markasyt, melnikowit i w mniejszej ilości galena, sfaleryt, a także limonit i węglany metali ciężkich powstałe w procesie naturalnego wietrzenia złóż Zn-Pb. Melnikowit i limonit są wzbogacone w Pb, Zn, As, mogą być także wzbogacone w Tl. Zawartość Tl w melnikowicie z nieczynnej obecnie kopalni rud Zn-Pb „Orzeł Biały” w Bytomiu wynosi od 0.0009 do nawet 2.29 %, natomiast As występuje w ilości od 0.0144 do 7.92 % (Kucha i Viaene, 1993). Ilość wydobywanej rudy szacuje się w przedziale 30-100 tys. ton rocznie, natomiast kruszywa dolomitowego uzyskuje się 0.8 – 1.0 Mt. Odpady te zagospodarowywane są w całości do podsadzania podziemnych wyrobisk, rekultywacji zapadlisk i stabilizacji skarp, a także znajdują zastosowanie jako surowiec w budownictwo drogowym i kolejowym.

2.3.1b. Odpady poflotacyjne

Odpady poflotacyjne, których powstaje około 1.5 Mt rocznie, są gromadzone od lat w stawach osadowych (**Fig. 7**). Odpady te składają się głównie z dolomitu, limonitu, węglanów Zn i Pb, siarczanów, pirytu, sfalerytu oraz galeny. Średnia zawartość ZnS w odpadach wynosi ok. 0.8 %, natomiast zawartość PbS - ok. 0.1 %. Większe zróżnicowanie wykazuje FeS₂, którego średnia zawartość w odpadach waha się w granicach ok. 10 - 16 %. Stawy osadowe są zlokalizowane na granicy obszarów górniczych Bolesław i Olkusz.

W stawach poflotacyjnych nagromadzonych jest około 44 Mt odpadów (Sikora i in., 1996). Całkowita powierzchnia zajmowana przez stawy wynosi 108 ha, w tym znajdują się cztery nieczynne stawy o powierzchni 71 ha oraz jeden staw, do którego są zrzucane odpady z bieżącej produkcji.



Fig. 7. Wysychające odpady poflotacyjne we wnętrzu wypiętrzonego na 25–30 m zbiornika osadowego w pobliżu Bukowna (Dmowski i in., 2002).

Zawartość metali w odpadach waha się w granicach (% wag.): FeS_2 — 4.17 - 34.36; Zn — 0.64 - 3.94; Pb — 0.22 - 0.68; As — 0.018 - 0.089; Cd — 0.005 - 0.015; Tl — 0.002 - 0.005 (Górecka i in., 1994). Natomiast ilość metali znajdującą się w stawach osadnikowych oszacowano na (tony): Zn – 250 479; Pb – 117 710; Fe (całość) - 1 714 533; S (całość) – 1 686 448; Cu – 4 847; Cd – 1 967; Ag – 77; As – 13 106; Tl – 665; Ni – 550; Cr – 246; ZnO – 133 740 oraz PbO – 83 429 (Górecka i in., 1994). Ogólna ilość metali (Fe, Zn, Pb, Cu, Cd, Ag, As, Tl, Ni, Co, Cr) wynosi 2 104 311.1 ton, co stanowi ok. 8.0 % całej ilości odpadów zgromadzonych w stawach. Odpady poflotacyjne wykorzystuje się do rekultywacji wyrobisk powierzchniowych, jako składnik podsadzki hydraulicznej, do budowy obwałowań stawów osadowych, a także poddaje się je ponownej flotacji w celu odzyskania z nich metali. Stwierdzono (Siedlecka, 2005) również możliwość wykorzystania zmodyfikowanego termicznie odpadu do odsiarczania gazów.

2.3.1c. Odpady hutnicze

Odpady hutnicze gromadzone są na hałdach usytuowanych w pobliżu Bukowna (żużle stare, wytopione) oraz w pobliżu kopalni Bolesław (żużle z bieżącej produkcji). Hałdy te zajmują powierzchnię około 17 ha, a ilość zgromadzonego na nich żużla szacuje się na około 3.2 Mt (Kucha i Jędrzejczyk, 1995). Część odpadów deponowana jest wraz z odpadem poflotacyjnym (~300 tys. ton). Odpady hutnicze zawierają głównie żużle (**Fig. 8**) składające się z takich faz mineralnych, jak: krzemiany Mg, Ca, Fe, Mn i Zn (augit, omfacyt,

kirschsteinit, diallag); spinele Cr, Mg, Fe, Mn i Zn (chromit, magnetyt); monotlenki Fe, Mg, Mn i Zn (wüstyt, peryklaz); fazy metaliczne Fe, Zn i Pb, węgliki, fosforiki, krzemki Fe i Al, a także siarczki Fe, Cu, Pb i Zn (pirotyn, chalkopiryt, Fe-sfaleryt, Fe-wurcyt). Zawartość metali w odpadach hutniczych waha się w granicach (% wag.): Fe — 2.01 - 45.10; Mn — 0.98 - 1.76; Zn — 0.10 - 5.11; Pb — 0.05 - 0.47; oraz (ppm) Cd — 0.0002 - 0.02; Cu — 0.0021 - 1.80; Cr — 0.0010 - 0.33 (Kucha i Jędrzejczyk, 1995). Koncepcja zagospodarowania hałdy przewiduje rozcięcie i udostępnienie hałdy dla potrzeb składowania odpadów, budowę składowiska, a następnie rekultywację hałdy.



Fig. 8. Hałda żużli świeżych na terenie Bolesławia (fot. R. Wójcik).

Odpady hutnicze, jak i cały przemysł cynkowo-ołowiowy, mają degradujący wpływ na środowisko. Metale ciężkie, o koncentracjach przekraczających dopuszczalne wartości, pierwotnie tworzące i/lub współwystępujące w minerałach rudnych, a następnie obecne w odpadach, uwalniane są do środowiska, powodując jego poważne zanieczyszczenie. Szczególne zagrożenie stanowią pierwiastki, głównie Pb i Cd, a także Tl i As, których forma występowania oraz zachowanie w rudach i odpadach Zn-Pb dotychczas są słabo poznane. Szkodliwy wpływ przemysłu Zn-Pb na środowisko, przeciwdziałanie dalszej degradacji, a także geochemia wspomnianych pierwiastków będą tematem kolejnych rozdziałów.

3. Wpływ przemysłu Zn-Pb na środowisko – odpady jako ognisko zanieczyszczeń

Eksploatacja i hutnictwo rud cynkowo-ołowiowych na Górnym Śląsku ma negatywny wpływ na środowisko naturalne. Szkodliwe oddziaływanie przemysłu Zn-Pb na środowisko było niejednokrotnie opisywane w literaturze (Motyka i in., 1999; Witkowski i in., 2003; Helios-Rybicka i in., 2004; Górecka i in., 1994; Górecka i Bellok, 1998; Dmowski i Badurek,

2001; Adamczyk, 1990). W wyniku działalności Zakładów Górniczo – Hutniczych „Bolesław” powstają duże ilości odpadów, gromadzone na hałdach, będące długotrwałym (również po likwidacji kopalń) ogniskiem zanieczyszczenia środowiska. Działalność górnicza powoduje degradację gruntów rolnych i leśnych oraz powstawanie lejów i zapadlisk oraz zmiany stosunków wodnych. Skutkiem produkcji przeróbczej jest zanieczyszczenie atmosfery, hydrosfery, gleby oraz **biosfery**. Zagrożenie dla środowiska stanowi także planowane zakończenie eksploatacji rud cynku i ołowiu.

3.1. Elementy środowiska zanieczyszczone przez przemysł cynkowo-olowiowy

Rejon olkuski należy do najbardziej zdegradowanego w województwie małopolskim. Obecnie w rejonie Bukowna degradacja obejmuje praktycznie wszystkie składniki środowiska: walory krajobrazowe, powietrze, gleby, wody podziemne i powierzchniowe, a także szatę roślinną i organizmy żywe.

3.1.1. Deformacja terenu i zmiany w krajobrazie

Skutkiem eksploatacji górniczej jest deformacja terenu występująca w postaci niecek lub w formie lejów i zapadlisk o objętości od kilku do kilkunastu tysięcy metrów sześciennych. Zmiany ukształtowania powierzchni wystąpiły również wskutek zwałowania odpadów na hałdach oraz w stawach poflotacyjnych. Składowany materiał odpadowy naruszył tereny leśne pełniące ważne funkcje bioklimatyczne na obszarze gminy.

3.1.2. Zanieczyszczenie powietrza

Zanieczyszczenie powietrza na obszarze Bukowna następuje wskutek spalania w piecach hutniczych paliw stałych oraz wtórnej emisji zanieczyszczeń pyłowych, z powierzchni odkrytych i hałd, w tym przede wszystkim wskutek okresowego pojawienia się burz piaskowych (w przypadku wystąpienia silnych wiatrów). Następuje emisja dwutlenku siarki, tlenków węgla, tlenków azotu, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, benzo-alfa-pirenu, sadzy i pyłów metalurgicznych o znacznej zawartości metali ciężkich. Niektóre emitowane do powietrza atmosferycznego metale i ich związki chemiczne zaliczane są do grupy metali o właściwościach toksycznych, dotyczy to szczególnie ołowiu, talu i kadmu. Przykładowo, pyły ołowiowe wywiewane przez wiatr z osadnika z odpadami poflotacyjnymi powstającymi w trakcie spiekania koncentratów cynku, kumulują 65 % talu zawartego w koncentracie (Krupka i in., 1997).

3.1.3. Degradacja gleby

Skutkiem działania degradacji jest obniżenie jakości i ilości próchnicy w glebach, zmiany kwasowości i struktury gleb, a w konsekwencji spadek zasobności i żyzności gleby. Główne czynniki powodujące chemiczną degradację gleb w rejonie olkuskim, to zmiana odczynu gleb (pH = 4.1 – 7.3) oraz kumulacja metali ciężkich, a zwłaszcza - ołowiu, kadmu, cynku, miedzi, chromu, talu i niklu. Degradacja chemiczna gleb spowodowana jest emisją zanieczyszczeń pyłowych i gazowych, zawierających duże ilości metali ciężkich. Czynnikiem wpływającym modyfikująco na rozkład skażeń gleb jest także emisja niezorganizowana drobnej frakcji odpadów poflotacyjnych ze stawów osadowych. Wychodnie rud cynkowo-ołowiowych w rejonie Bolesławia wywierają również wpływ na zawartość cynku, ołowiu i kadmu w warstwie powierzchniowej gleby. Zanieczyszczenie gleb metalami ciężkimi prowadzi do skażeń produktów rolnych m.in. ołowiem, kadmem i cynkiem. Zakwaszenie gleb przyczynia się dodatkowo do potęgowania intensywności pobierania przez rośliny metali, a więc zwiększania stopnia skażenia żywności.

3.1.4. Zmiana stosunków wodnych i zanieczyszczenie wód podziemnych

Wpływ górnictwa przejawia się w postaci drenażu warstw wodonośnych i obniżenia lustra wód podziemnych. Wokół kopalń utworzyły się leje depresyjne. Oprócz zmian w stanie wód podziemnych odzwierciedlających się głównie w spadku wydajności lub zaniku wody w studniach zaopatrujących ludność i przemysł w wodę, obserwuje się także znaczne zmiany w stanie wód powierzchniowych. Wskutek działalności górniczej nastąpiło osuszenie rzeki Baby na odcinku 8 km, rzeki Białej na odcinku 7.5 km oraz zmiany w charakterze rzek Białej Przemszy i Sztoły z drenującego na infiltrującego (Adamczyk, 1990).

Infiltracja ścieków do podłoża hałdy spowodowała daleko idące zmiany jakości wód podziemnych w jej sąsiedztwie. Migracja zanieczyszczeń do wód dopływających do kopalni „Pomorzany-Olkusz” oraz procesy utleniania siarczków powodują wysokie stężenia siarczanów, ołowiu, kadmu w wodach zbiorczych odprowadzanych do Kanału Południowego. W wodach triasowych obserwuje się podwyższone koncentracje siarczanów, żelaza, cynku, kadmu, ołowiu, arsenu, talu, manganu, niklu, kobaltu, miedzi (Starzewska-Sikorska i in., 2004). W wodzie z piezometru usytuowanego w pobliżu hałdy stwierdzono: 3000 - 4000 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{dm}^3$, 5 - 14 mg Zn/dm^3 , do 15 mg Fe/dm^3 , podwyższone zawartości: arsenu (> 0.05 mg As/dm^3) i niklu (0.02 – 0.03 mg Ni/dm^3) (Motyka, 2001). Naturalne procesy geochemiczne utleniania się minerałów siarczkowych w strefie aeracji, pogłębionej wskutek intensywnego drenażu górniczego, powodują rozpuszczanie siarczków metali, co prowadzi do wzbogacania

wód w siarczany i pierwiastki śladowe (glin, arsen, kadm, chrom, żelazo, mangan, nikiel, ołów, tal, cynk) oraz obniżenia pH wód. Jakość wód użytkowych poziomów wodonośnych jest i będzie również nadal zagrożona po likwidacji (zatopieniu) kopalń wskutek oddziaływania odpadów zgromadzonych na hałdach (długotrwałe ognisko zanieczyszczeń).

3.1.5. Zanieczyszczenie wód powierzchniowych i osadów dennych

Głównymi odbiornikami ścieków z ZGH "Bolesław" w Bukownie jest zlewnia rzeki Białej Przemszy (**Fig. 9**). Rzeka Biała prowadzi głównie wody kopalniane. Do rzeki tej wpadają wody kopalniane z kanału Dąbrówka. Rzeki rejonu olkuskiego prowadzą głównie wody pozaklasowe. Na jakość wód ma wpływ przede wszystkim obecność stawów poflotacyjnych oraz hałda odpadów żużlowych z pieców przewalowych (Liszka, 2000). Wody i ścieki odprowadzane z kopalni Pomorzany-Olkusz zawierają ponadnormatywne ilości metali ciężkich i zawiesiny. Wody rzeki Przemszy zawierają średnio $60 \mu\text{g Pb/dm}^3$ (przy wartości naturalnej – $0.2 \mu\text{g Pb/dm}^3$), a wody rzeki Białej, nawet powyżej $1000 \mu\text{g Pb/dm}^3$. Glony w pobliżu ujścia ścieków z zakładów hutniczych zawierają około 5000 ppm Pb, a w osadnikach po flotacji rud ołowiu maksymalne stężenie w mezoflorze dochodzi do 14 000 ppm. (Dyrektywa 76/464/EWG). Stężenie talu, jako pierwiastka szczególnie niebezpiecznego, w wodach na Górnym Śląsku jest od kilku do nawet kilkuset razy wyższe od jego zawartości naturalnej wynoszącej poniżej $0.04 \mu\text{g Tl/dm}^3$ (Schoer, 1984). W ciekach powierzchniowych rejonu olkuskiego zanotowano ilość talu od poniżej 0.01 do $4.08 \mu\text{g Tl/dm}^3$ (Rajchel, 2003; Rajchel, 2004; Helios-Rybicka i in., 2004). Zanieczyszczone talem wody wodociągów komunalnych stwierdzano w Bytomiu - do $2.04 \mu\text{g Tl/dm}^3$ (Łukaszewski i in., 1996) oraz w Bukownie - do $0.612 \mu\text{g Tl/dm}^3$.

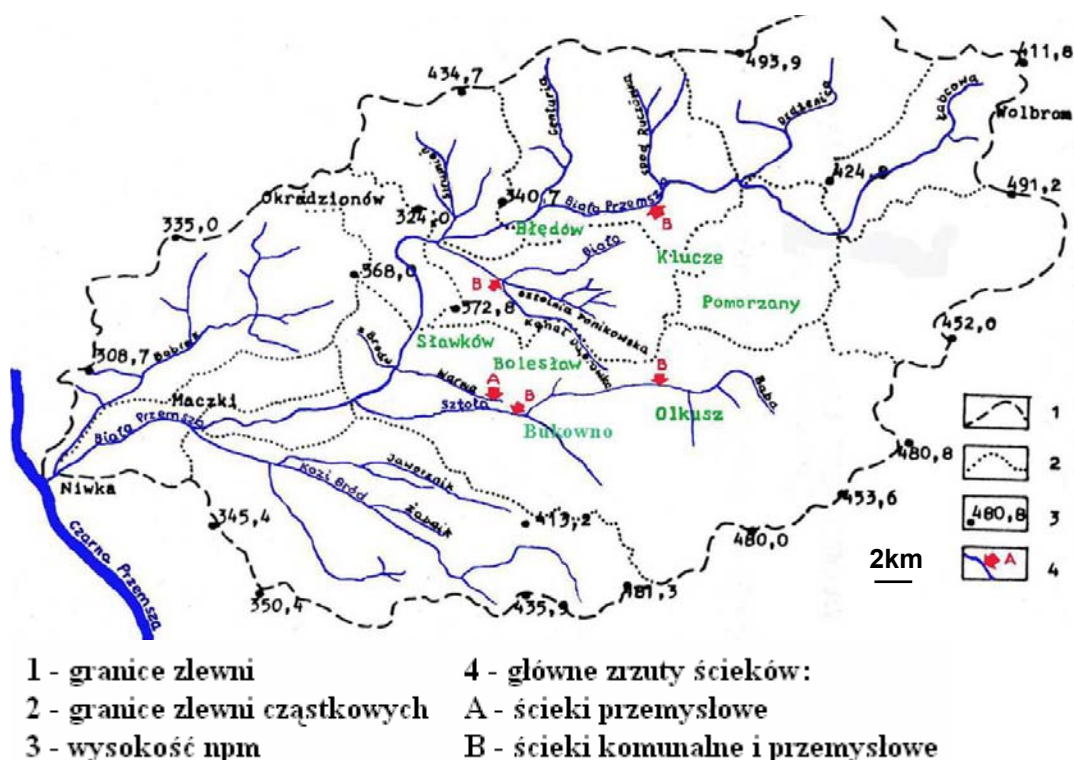


Fig. 9. Mapa hydrograficzna zlewni Białej Przemszy wraz z głównymi zrzutami ścieków (wg Wójcik i in., 1990).

Osady gromadzące się na dnie rzek i zbiorników wodnych odgrywają ważną rolę w funkcjonowaniu ekosystemów wodnych oraz w krążeniu pierwiastków w środowisku wód powierzchniowych. Stężenia metali w osadach są dobrym wskaźnikiem stanu zanieczyszczenia środowiska wodnego tymi metalami (Ney, 1997). Znaczne zawartości cynku i ołowiu występują w aluwiach kanału Dąbrówka przeciętna zawartość cynku wynosi 44 722 ppm, a ołowiu 10 021 ppm, ponadto osady te zawierają kadm w ilości 185.4 ppm, arsen 264 ppm, srebro 5.0 ppm (UG Bolesław, 2005). W osadzie dennym kanału Matylda (główny odbiornik zanieczyszczeń z kopalń) zawartość talu wynosi około 13 ppm (Helios-Rybicka i in., 2004). Wraz z głębokością w profilu glebowym wyraźnie wzrasta uwalniana jonowymienna ilość talu, natomiast zmniejsza się ilość jego węglanowej formy. W aluwiach potoków niosących wody kopalniane i ścieki zawartość talu wynosi 1.57-146.6 mg/kg s.m. (Karbowska i in., 2003), podczas gdy w warunkach naturalnych jego ilość jest na poziomie 0.01 – 0.38 mg/kg s.m. (Paulo i in., 2002).

3.1.6. Skażenie szaty roślinnej i organizmów żywych

Ogromne znaczenie dla środowiska naturalnego ma zdolność toksycznych metali ciężkich do ulegania różnym przemianom chemicznym i biochemicznym, włączanie się w cykle geochemiczne oraz przemieszczania się w środowisku i bioakumulacji. Formy,

w jakich mogą występować metale ciężkie są różne, mogą to być związki organiczne i nieorganiczne, w różnym stopniu rozpuszczalne i przyswajalne przez organizmy żywe. Pojawienie się w glebach lub wodach powierzchniowych jonów metali ciężkich w dużych ilościach może powodować, iż będą one pobierane przez organizmy żywe (rośliny, zwierzęta, ludzi), co w efekcie prowadzi do skażenia łańcucha pokarmowego. W pobliżu Huty Bolesław w piórach srok, tkankach zwierząt (wątroba i nerki gryzoni) oraz w tkankach roślin (mchy) stwierdzono wysokie koncentracje talu, przekraczające kilkadziesiąt, a czasami i kilkaset razy wartości talu z terenów nieskażonych (Dmowski i Badurek, 2001). Z przeprowadzonych w rejonie Bukowna badań składu chemicznego roślin runa leśnego, które mogą być traktowane jako surowiec zielarski, wynika, że są bardzo silnie zanieczyszczone metalami ciężkimi.

3.2. Procesy chemiczne zachodzące na składowiskach odpadów przemysłu Zn-Pb

Składowanie na powierzchni ziemi odpadów hutniczych i poflotacyjnych, a także naturalne procesy geochemiczne utleniania się minerałów siarczkowych i łatwość przechodzenia tych pierwiastków do wód i gleby są źródłem zanieczyszczenia środowiska ołowiem, kadmem, talem i arsenem. Szkodliwy wpływ składowisk na środowisko naturalne jest na ogół o wiele dłuższe aniżeli przewidywana żywotność kopalń czy nawet całych zagłębi rudnych. Nagromadzone odpady charakteryzują się w wielu przypadkach znacznym ładunkiem niebezpieczeństwa ze względu na wysoką toksyczność, palność, wybuchowość, rakotwórczość.

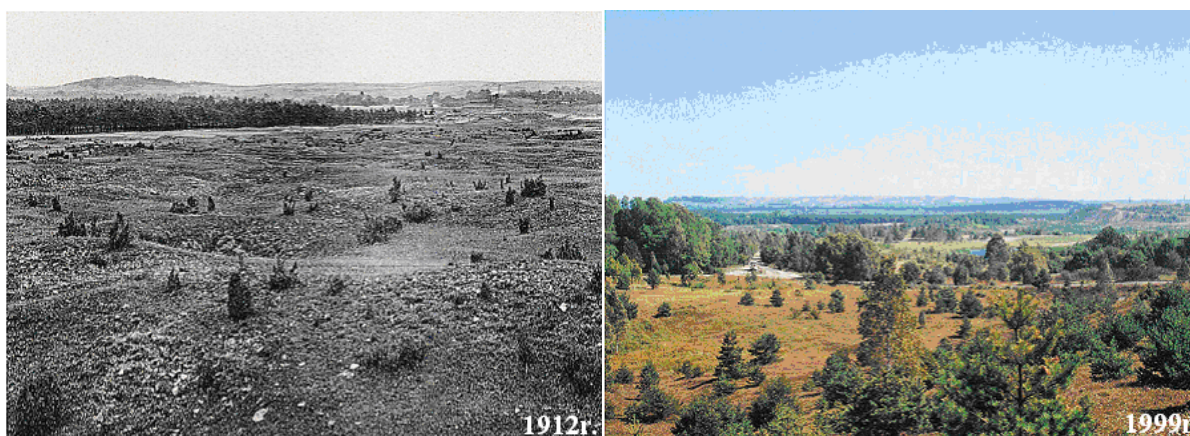


Fig. 10. Hałdy cynkowo-ołowiowe w Bolesławiu na początku i przy końcu XX wieku (Dmowski i in., 2002).

Hałdy odpadów hutniczych (**Fig. 10**) są różnowiekowe - najstarsza hałda, ponad 100-letnia, porośnięta jest zwartą murawą i pojedynczymi drzewami i krzewami. Sąsiadują z nią hałdy młodsze - kilkunastoletnie i hałdy świeżo powstałe, jeszcze prawie nagie. Ze względu

na silne zbrylenie się odpadów na składowiskach naturalny rozwój roślinności jest bardzo powolny, a w niektórych częściach obszaru składowisk roślinność nie pojawia się w ogóle. W górnych warstwach (0 - 5 cm) gleby na hałdzie występuje około 5.2 % Zn, 0.31 % Pb, 5.5 % Fe i 0.018 % Cd, przy czym stężenia tych metali wykazują znaczne zróżnicowanie przestrzenne. Poziom metali alkalicznych jest wysoki i wynosi: 8.0 % Ca, 2.0 % Mg, 0.22 % K (Szarek-Łukaszewska i Niklińska, 2002). Podłoże składowisk nie jest zabezpieczone. Wody mają możliwość bezpośredniej infiltracji w przepuszczalne podłoże. Prowadzone jest więc wymywanie niektórych związków z wnętrza hałdy do środowiska wód podziemnych i powierzchniowych, szczególnie siarczanów i ołowiu. Generowany w hałdzie kwas siarkowy i siarczan żelaza rozpuszczają minerały siarczkowe i tlenki. Proces ten powoduje przenikanie jonów metali i jonów siarczanowych SO_4^{2-} do środowiska, stwarzając zagrożenie, poprzez zanieczyszczanie go pierwiastkami śladowymi tj. Zn, Pb, Cd, Tl, As oraz zakwaszanie jonami SO_4^{2-} (Girczys i Sobik-Szołtysek, 2002).

Odczyn wyciągów wodnych z żużli z otworów wiertniczych jest silnie zasadowy w granicach od 8.7 do 12.5. Stwierdzono znaczną wymywalność siarczanów, cynku i ołowiu. Nie obserwuje się zmienności uzależnionej od głębokości (Klojzy-Karczmarczyk i Mazurek, 2003). Wyciągi wodne z żużli zgromadzonych na hałdach charakteryzują się niższym pH (od 8.0 do 8.5) i mieszczą się w granicach dopuszczalnych dla ścieków (pH = 6.5 - 9.0). Natomiast odczyn roztworów po wymywaniu kwaśnym żużli jest bardzo niski i wynosi od 5.7 do 6.5 (Helios-Rybicka i in., 2004). Żużel hutniczy zawiera 0.33 - 0.83 mg Tl/kg, natomiast odpady flotacyjne zawierają aż od 45 do 91 mg Tl/kg. Wymywalność wodna talu z żużli jest niewielka i wynosi od 0.1 do 3.0 $\mu\text{g Tl/dm}^3$. W stawach poflotacyjnych wyższe ilości talu wymywane są odpadów składowanych dłużej. Z przeprowadzonych testów wymywalności kwaśnej stwierdzono wyższe ilości talu w żużlach świeżych - do 940 $\mu\text{g Tl/dm}^3$, niż w żużlach z hałd starych - średnio 3.7 $\mu\text{g Tl/dm}^3$ (Helios-Rybicka i in., 2004).

3.3. Działalność ZGH „Bolesław” związana z ochroną środowiska

W wyniku działań restrukturyzacyjnych i naprawczych prowadzonych przez Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław” emisja zanieczyszczeń ulega systematycznemu zmniejszaniu. Modernizacja Fabryki Kwasu Siarkowego to czterokrotna redukcja emisji związków siarki z pieców fluidyzacyjnych, wyposażonych w instalacje do utylizacji gazów odlotowych zawierających SO_2 . Modernizacja Huty Tlenku Cynku to redukcja zanieczyszczeń pyłowych (w tym metali ciężkich). Budowa oczyszczalni ścieków kwaśnych i modernizacja oczyszczalni ścieków przemysłowych to wyeliminowanie zrzutu do środowiska ok. 55 t Zn,

10 t Pb, 2450 t SO_4^{2-} w skali roku oraz obniżenie stężeń zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do rzeki Białej Przemszy. Jedną z metod ograniczania uwalniania metali ciężkich jest również ich immobilizacja. Substancjami, które pozwalają na trwałe unieruchomienie metali ciężkich w żuźlach są: cement (Pulak, 1998), fosforany np. Na_2HPO_4 (Wójcik, 2001), a także stosuje się wapno i sorbenty mineralne.

Tereny, które uległy przekształceniu w wyniku eksploatacji górniczej lub wydobywczej podlegają obowiązkowej rekultywacji wynikającej z ustawy z dnia 4 lutego 1994 roku - Prawo geologiczne i górnicze (Dz. U. Nr 27, poz. 96, z późn. zm.) oraz z ustawy o ochronie gruntów rolnych i leśnych z 3.02.1995 (tekst jednolity z 2004 – Dz.U. nr 121, poz. 1266). ZGH „Bolesław” prowadzi rekultywację terenów zdegradowanych przemysłowo w rejonie olkuskim. Od roku 1995 do 2003 na terenie gminy Bolesław zrekultywowano około 150 ha powierzchni zdegradowanych, natomiast terenów zakwalifikowanych do rekultywacji do 2007 roku - około 90 ha. Sukcesywnie do roku 2012 prowadzona będzie w wytypowanych miejscach, na stawach osadowych, rozbiórka odpadów poflotacyjnych możliwych do wykorzystania jako materiał do rekultywacji wyrobiska „Bolesław”, jako materiał przewarstwiający na składowisku odpadów komunalnych oraz jako składnik podsadzki. W ten sposób wykorzystanych zostanie jedynie niewielka ilość zgromadzonych na stawach odpadów poflotacyjnych.

Górnictwo rud cynku i ołowiu w rejonie olkuskim znajduje się w końcowej fazie. Po roku 2014, po zakończeniu działalności wydobywczo-przetwórczej ZGH „Bolesław”. Likwidacja górnictwa nie poprawi wbrew pozorom stanu środowiska, lecz może doprowadzić do całkowitej degradacji, zwłaszcza środowiska wodnego (Starzewska-Sikorska i in., 2004).

Studium badawcze

4. Materiał badawczy

W celu zrealizowania tematyki badawczej niniejszej rozprawy doktorskiej przeprowadzono szczegółowe badania rud i odpadów hutniczych przemysłu Zn-Pb Górnego Śląska.

4.1. Rudy

Badania przeprowadzono na materiale rudnym pochodzącym z wyrobisk kopalni „Pomorzany” należącej do Zakładów Górniczo-Hutniczych "Bolesław" w Bukownie oraz z nieczynnej kopalni „Orzeł Biały”. Większość próbek pochodziła ze ścian chodników i przodków eksploatacyjnych (**Fig. 11**). Część próbek pobrano z podłoża w trakcie prowadzonej eksploatacji. Były to luźno leżące, świeże okruchy skalne.



Fig. 11. Ruda w ścianie eksploatacyjnej (fot. Z. Wrona).

4.1.1. Pobór próbek

Materiał rudny do badań naukowych (ok. 100 kg) pobrano z 12 miejsc w oddziale VI kopalni „Pomorzany”. Oddział ten znajduje się we wschodniej części kopalni i zajmuje około 1/3 jej powierzchni. Rozkład miejsc poboru próbek (**Fig. 12**) jest następujący:

- 8 prób pobrano z południowo-wschodniej części oddziału VI,
- 3 próby pobrano z południowo-wschodniej części oddziału VI,
- 1 próbę pobrano z północno-zachodniej części oddziału VI.

Z kopalni „Orzeł Biały” do badań ostatecznie wybrano jedną, interesującą próbkę rudy (preparat nr 141/1), w której podczas obserwacji mikroskopowych zauważono bliżej nieokreślony minerał.

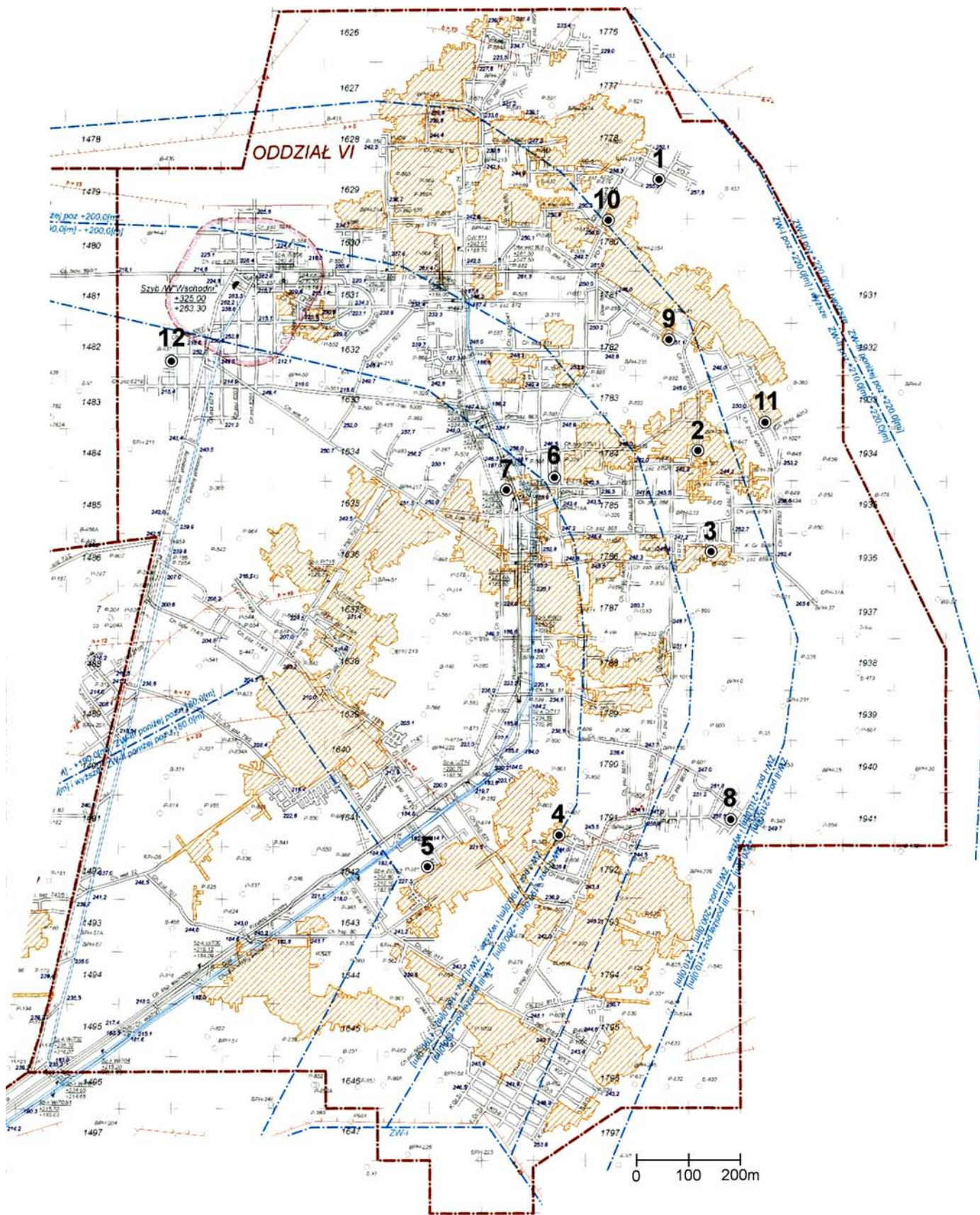


Fig. 12. Graficzne rozmieszczenie miejsc poboru prób – oddział VI, kopalnia Pomorzany, wg ZGH Bolesław. Objaśnienia: 1 ÷ 12 - punkty poboru prób w: 1 – KO-7/6008, 2 – Ch. Zab. 873/1/II, 3 – SKF-868, 4 – SKF-853, 5 – S. Zab. 811, 6 – SKF-6033, 7 – SKF-6030, 8 – SKF-85/2, 9 – Ch. Prz. 6022/II, 10 – SKF-6008, 11 – SKF-8070, 12 – Ch. Prz. 6216.

4.1.2. Przygotowanie preparatów

Próbki, po oczyszczeniu na sucho bez udziału wody, ponumerowano według schematu: punkt poboru próbki / numer próbki / a lub b (daną próbkę rudy przecięto na dwa fragmenty: a i b). Dokumentację fotograficzną okazów wykonano aparatem cyfrowym Minolta DIMAGE Z1 (**załącznik 5**). Następnie z wybranych próbek przygotowano preparaty do dalszych badań mikroskopowych. Próbki rudy zostały pocięte i wypolerowane (bez udziału wody), aby zachować minerały rozpuszczalne w wodzie (Kucha i in., 1994). Próbki polerowano i szlifowano na sucho papierem ściernym, stopniowo zmniejszając jego ziarnistość do 1 μm . Następnie próbki umieszczono w pierścieniu aluminiowym ($\varnothing = 25 \text{ mm}$, $h = 5 \text{ mm}$) i unieruchomiono w tych pierścieniach za pomocą kleju EPIDIAN-5. Po wyschnięciu preparaty ponownie szlifowano. Końcowe polerowanie wykonano sprayem diamentowym (\varnothing ziarn 1 μm). Szlifowanie i polerowanie wykonano przy użyciu lekkiego oleju jako smaru, w celu zachowania oksysiarczków (minerałów rozpuszczalnych w wodzie). Ostatnim etapem, bezpośredniego przygotowania preparatów do badań było napylenie ich za pomocą napyłarki grafitowej. Powyższe czynności wykonano na wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie oraz w Leoben (Austria).

Dla gotowych preparatów zastosowano jednolitą symbolikę (np. Pomorz 3/A): Pomorz – kopalnia Pomorzany; 3 - numer próbki; A – numer obszaru pomiarowego preparatu.

4.2. Odpady hutnicze

Badania przeprowadzono na materiale odpadowym, głównie na żużlach (a także szlam z węzła mycia gazów prażalniczych - „szlam Pb” oraz osad poflotacyjny) pochodzących z dwóch typów hałd odpadów hutniczych: tzw. świeżej i starej (**Fig. 13**). Na hałdach razem z żużlem magazynowane są niekiedy odpady flotacyjne. Badaniom poddano także wodę odpadową pochodzącą z procesu technologicznego przeróbki rud Zn-Pb.



Fig. 13. Fragment świeżej hałdy odpadów hutniczych (fot. R. Wójcik).

4.2.1. Pobór próbek

Materiał odpadowy pobrany do badań naukowych jest następujący:

- 10 próbek - hałda świeża, obecnie eksploatowana (**Fig. 14**);
- 6 próbek - hałda stara, pochodząca z lat 90-tych, obecnie nie eksploatowana;
- 2 próbki - odpad flotacyjny ze stawu osadnikowego 3a (**Fig. 14**);
- 1 próbka - szlam z węzła mycia gazów prażalniczych – „szlam ołowiowy”.

Katalog prób odpadów z przemysłu Zn-Pb wraz z ich opisem mikroskopowym znajduje się w załączniku 6.

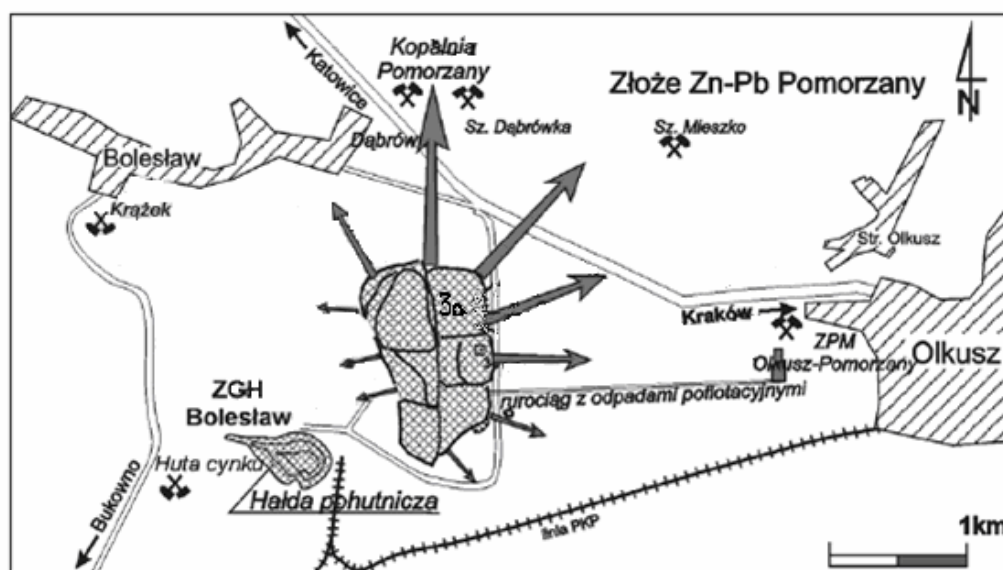


Fig. 14. Lokalizacja odpadów hutniczych i flotacyjnych z przemysłu Zn-Pb, Górny Śląsk (zmodyfikowano na podstawie Cabała, 2005).

Objaśnienia: 3a – staw osadnikowy odpadów flotacyjnych, ↗ - kierunek drenażu wody

4.2.2. Przygotowanie preparatów

Próbki odpadów przesiano wydzielając dwie frakcje granulometryczne: o wielkości ziaren < 2 mm (numer próbki "a") oraz o wielkości ziaren > 2 mm (numer próbki "b"). Próbki o frakcji < 2 mm rozdrobniono w młynku agatowym, suszono przez 2 godziny w temp. 105 °C, a następnie przeprowadzono ekstrakcję chemiczną metali ciężkich z odpadów stężonym 65 % HNO₃ przez kolejne 2 godziny w temp. 130 °C (Calmano i Förstner, 1982). Natomiast z próbek odpadów o frakcji > 2 mm wykonano szlify. Z pobranych żużli przygotowano preparaty według procedury takiej jak przy wykonaniu preparatów rudy. Otrzymane po ekstrakcji chemicznej odpadów roztwory oraz przygotowane szlify i preparaty posłużyły do dalszych badań.

4.3. Woda technologiczna z procesu flotacyjnego wzbogacania siarczków Zn i Pb

Pobór próbek wody technologicznej, z procesu flotacyjnego selektywnego wzbogacania minerałów cynku i ołowiu, stanowił dodatkowy, wspomagający element w badaniach geochemicznych Tl i As. Próbki wody pobrano na terenie Wydziału Przeróbki Mechanicznej „Olkusz-Pomorzany”, gdzie przerabiana jest mieszanka siarczkowej rudy zawierająca ok. 4.0 - 4.5 % Zn (blendy cynkowa) i 1.0 - 1.5 % Pb (galena).



Fig. 15. Proces flotacji głównej blendy cynkowej (fot. B. Rajchel).

Łącznie pobrano 27 próbek wody technologicznej (**Tabela 5**), w tym wodę z procesu mielenia i klasyfikacji (11), flotacji (5; **Fig.15**), zagęszczania (6), filtrowania (3), wodę obiegową (1) oraz odpad końcowy (1). W każdej próbce zmierzono pH i Eh. W laboratorium próbki przefiltrowano, zakwaszono (2 krople stężonego HNO₃) i zmierzono stężenie metali w badanych próbkach wody flotacyjnej za pomocą metod analizy chemicznej, takich jak: AAS (oznaczono zawartość Zn, Pb i Fe) oraz ICP-MS (oznaczono zawartość pierwiastków śladowych: As, Tl i Cd). Uzyskane wyniki powyższych badań przedstawiono w **rozdziale 8, tabela 31**.

Tabela 5. Pobór próbek wody technologicznej z kolejnych etapów przeróbki rud Zn i Pb.

Nr próbki	Punkt poboru wody technologicznej	Etap przeróbki rud Zn i Pb
1	wylew z klasyfikatora 1	mielenie i klasyfikacja
2	wylew z klasyfikatora 2	
3	wylew z klasyfikatora 3	
4	przelew z klasyfikatora 1	
5	przelew z klasyfikatora 2	
6	przelew z klasyfikatora 3	
7	wylew h-c	
8	nadawa na flotację = przelew h-c 1	
16	nadawa na flotację = przelew h-c 2	
25	przelew h-c szlamy	
26	wylew h-c szlamy	
9	koncentrat po flotacji głównej PbS	
23	nadawa/koncentrat PbS po flotacji czyszczącej	
10	koncentrat po flotacji głównej ZnS	
24	nadawa/koncentrat ZnS po flotacji czyszczącej	
12	flotacja szlamów	zagęszczanie
17	nadawa na filtrację ZnS 1	
18	nadawa na filtrację ZnS 2	
19	nadawa na filtrację PbS	
20	koncentrat kolektywny - nadawa na filtrację	
21	przelew z zagęszczacza ZnS	
22	przelew z zagęszczacza PbS	filtracja
14	pofiltrat ZnS	
15	pofiltrat PbS	
13	koncentrat kolektywny - pofiltrat	
27	woda obiegowa	
11	odpad końcowy	

5. Metodyka badań

Badania geochemiczne i mineralogiczne próbek rud, w tym określenie wartościowości siarki, przeprowadzono za pomocą nowoczesnych, precyzyjnych technik instrumentalnych. Należały do nich: spektroskopia jądrowa: PIXE (emisja promieniowania rentgenowskiego wzbudzana cząstkami, np. protonami) i RBS (spektroskopia wstecznego rozpraszania); mikroskopia elektronowa: skaningowa (SEM), skaningowa z emisją polową (FESEM) oraz transmisyjna (TEM); mikroskopia elektronowa; dyfraktometria rentgenowska (XRD) w kamerze Gandolfiego; spektroskopia Ramana. Skład pierwiastkowy i mineralny odpadów hutniczych określono przy użyciu metod takich, jak: spektrometria masowa z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS), atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS) oraz dyfrakcja rentgenowska (XRD). Na podstawie wyników analizy chemicznej rud (Harańczyk,

1965) oraz odpadów (badania autora) przeprowadzono statystyczną analizę, tzw. analizę czynnikową. Zestawienia przeprowadzonych badań rud i odpadów dokonano w **tabeli 6**.

Tabela 6. Zakres przeprowadzonych badań.

Rodzaj próbki	Preparat (ruda) / ilość próbek (odpad)	Metody / urządzenie pomiarowe	Cel pomiaru
Ruda	na bazie wyników analizy chemicznej rudy Harańczyka, 1965	statystyczna analiza danych: analiza czynnikowa	ustalenie zależności ilościowych między pierwiastkami
	Pomorz 3, Pomorz 4, Pomorz 14, Pomorz 23, Pomorz 40, 141/1	mikroskopia optyczna w świetle odbitym	identyfikacja składu mineralnego
	Pomorz 3, Pomorz 40	spektroskopia jądrowa	oznaczenie koncentracji pierwiastków, głównie Cd, As, Tl
	Pomorz 14, Pomorz 23	skaningowa mikroskopia elektronowa	analiza składu mineralnego i chemicznego
	141/1	transmisyjna mikroskopia elektronowa	identyfikacja krystalograficzna nowego minerału
	Pomorz 3, Pomorz 40, Pomorz 163, Pomorz 169, Pomorz 171, 141/1	mikrosonda elektronowa	określenie składu chemicznego
	Pomorz 3	mikrosonda elektronowa + kryształ PET	pomiar wartościowości S
	141/1	dyfraktometria XRD w kamerze Gandolfiego	identyfikacja krystalograficzna nowego minerału
	Pomorz 3, Pomorz 4, Pomorz 14, Pomorz 23, Pomorz 40	spektroskopia Ramana	identyfikacja składu fazowego
Woda technologiczna z procesu flotacji	27	ICP-MS, AAS	oznaczenie koncentracji pierwiastków
Odpad	7	mikroskopia optyczna w świetle odbitym	identyfikacja składu mineralnego
	17	ICP-MS, AAS	oznaczenie koncentracji pierwiastków
	6	dyfrakcja rentgenowska (XRD)	analiza składu fazowego
	19	statystyczna analiza danych: analiza czynnikowa	ustalenie zależności ilościowych między pierwiastkami

Wybór odpowiednich, wartościowych do dalszych badań próbek rud i odpadów przemysłu Zn-Pb został poprzedzony obserwacjami mikroskopowymi w świetle odbitym zglądów polerowanych przy użyciu mikroskopu firmy Nikon OPTIPHOT, Japan. Sporządzono dokumentację fotograficzną mikroskopową preparatów, a także makroskopową okazów (**załącznik 5**).

Opis poszczególnych metod oraz przykłady możliwego ich zastosowania były szeroko dyskutowane w literaturze naukowej (Hałas i Szymański, 1965; Senczyk, 1994; Vekemans, 1994; Cygański, 1995; Bode i in., 1997; Hryniewicz i Rokita, 1999; Kryściak, 1999; Goodhew i in., 2000; Rajchel i Porankiewicz, 2000; Senczyk, 2002; Szczepaniak, 2004; Williams i Carter, 2004; Egerton, 2005; Cygański, 2002 i 2005; Chmura i in., 2005; i inni), dlatego w niniejszej rozprawie doktorskiej zaprezentowano jedynie krótką charakterystykę mniej znanych technik pomiarowych (**załącznik 1**).

5.1. Metodyka badań rud Zn-Pb

Do badań rud wykorzystano następujące instrumentalne techniki nieniszczące:

- spektroskopia jądrowa (PIXE i RBS);
- mikroskopia elektronowa: SEM, FESEM, TEM;
- mikrosonda elektronowa;
- dyfraktometria rentgenowska (XRD) w kamerze Gandolfiego;
- spektroskopia Ramana.

Spektroskopia jądrowa nie była do tej pory stosowana do badań rud Górnego Śląska. Pomiar techniką PIXE (Proton Induced X-ray Emission) oraz RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) wykonano na akceleratorze elektrostatycznym Van de Graff'a. Wszystkie tarcze pomiarowe były naświetlane przez 30 minut wiązką protonów o natężeniu 10-30 nA i energii 2000 - 2200 keV. Analizy wykonywano przy powierzchni przekroju wiązki około 5 mm², z możliwością wyboru obszaru analizy na powierzchni próbki. Preparaty umieszczano w komorze próżniowej (10⁻⁶ Pa) pod kątem 0°, 10° lub 45° w stosunku do wiązki pierwotnej (**Fig. 16**). Promieniowanie charakterystyczne wzbudzone w preparatach mierzono za pomocą detektora półprzewodnikowego Si(Li) o zdolności rozdzielczej 180 eV dla energii 5.4 keV. Do kalibracji spektrometru użyto źródła ⁵⁷Fe. Pomiar prowadzono i zapisywano za pomocą programu komputerowego „Maestro”. Analizę widm PIXE, w celu określenia składu pierwiastkowego (do 1.0 ppm) badanych rud, wykonano za pomocą programu „Computer program package for PIXE spectra evaluation” (Kajfosz, 1992). Widma RBS opisano przy

użyciu programu „Simnra”. Powyższe badania jądrowe rud Zn-Pb przeprowadzono w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN, Kraków.

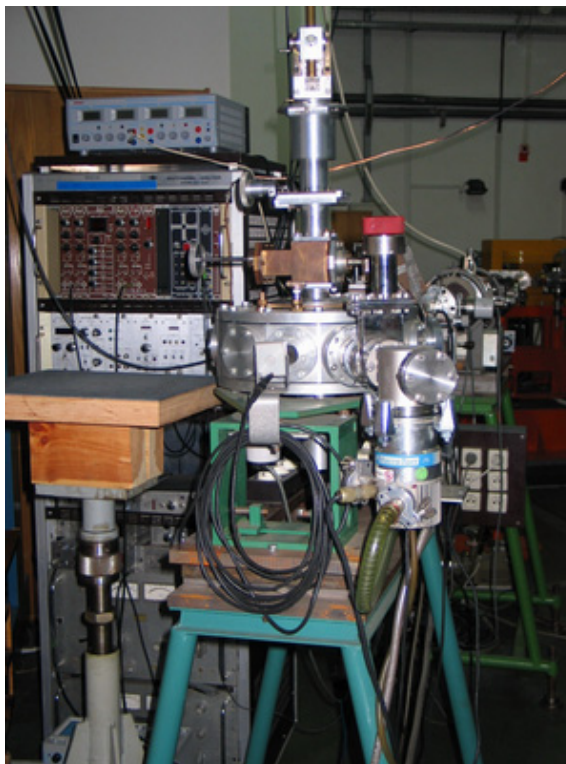


Fig. 16. Spektrometryczny trakt (układ mikrowiązki) do pomiarów jądrowych (fot. B. Rajchel).

Mikroskop elektronowy skaningowy (Scanning Electron Microscope – SEM) zastosowano do obserwacji mikrostruktury minerałów rudnych, przy powiększeniach do 25 000 razy. Badania wykonano za pomocą SEM z emisją polową z zimną katodą HITACHI S-4700 wyposażonego w system do analizy składu chemicznego w mikroobszarze oparty na dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) firmy NORAN (model VANTAGE). Obserwacji i analiz dokonano przy napięciu przyspieszającym 20 kV z zastosowaniem systemu EDS z rozdzielczością 134 eV. Próbkę napyłano węglem. Badania przeprowadzono w Pracowni Mikroskopii Skaningowej Instytutu Nauk Geologicznych UJ, Kraków.

Mikroskop elektronowy transmisyjny (Transmission Electron Microscopy - TEM) zastosowano do identyfikacji nowego minerału w mikroobszarze poprzez rozwiązywanie dyfrakcji elektronowych uzyskanych w wiązce równoległej. Mikroskop ten użyto do przeprowadzenia dyfrakcji elektronowej. Z wypolerowanej powierzchni preparatu pod mikroskopem do światła odbitego zebrano cząstki w mikroobszarze w punktach, w których wcześniej określono skład chemiczny przy użyciu mikroskopy elektronowej. Dzięki temu zapewniona została wysoka korelacja pomiędzy składem chemicznym i krystalografią

badanego mikroobszaru. Jako preparat standardowy zastosowano folię Au umieszczoną z jednej strony badanego preparatu na tych samych siatkach elektronowych. Dokładność pomiaru wartości d w takich warunkach wynosi ± 0.5 % zmierzonej odległości między płaszczyznowej. Pomiar przeprowadzono w Pracowni Mikroskopii Elektronowej i Badań Fizycznych na Wydziale Inżynierii Metali i Informatyki Stosowanej AGH, Kraków.

Mikrosonda elektronowa ARL SEMQ posłużyła do oznaczenia składu chemicznego badanych rud oraz do pomiaru wartościowości siarki. Skład chemiczny został określony przy napięciu 20 kV, używając następujących linii spektralnych i syntetycznych wzorców: F $K\alpha$ (CaF_2); Cl $K\alpha$ (NaCl); Na $K\alpha$, Al $K\alpha$, Si $K\alpha$ ($NaAlSi_3O_8$); Mg $K\alpha$ (Mg_2SiO_4); K $K\alpha$ ($KAlSi_3O_8$); Ca $K\alpha$ ($CaCO_3$); Ti $K\alpha$, Mn $K\alpha$, Fe $K\alpha$, S $K\alpha$ (FeS_2); Co $K\alpha$, Fe $K\alpha$, As $K\alpha$, $K\beta$ ($FeAsS$); Zn $K\alpha$, Se $K\alpha$, Ni $K\alpha$, Sb $L\alpha$ ($NiSbS$); Pb $M\alpha$ (PbS). Tlen i węgiel obliczono przez różnice do 100%, ale ich zawartość także została sprawdzona przy napięciu 10 kV, używając hematytu i grafitu jako wzorców. Zawartość węgla została zmierzona na odkrytych próbkach ze ścieżką przewodności, wykonaną z folii Cu, przymocowaną do ich powierzchni.

Mikrosondy elektronowej użyto również do pomiaru wartościowości siarki. Wartościowość tą określono, przy użyciu kryształu PET, poprzez wyznaczenie energii linii emisji S $K\alpha$ i S $K\beta$ oraz stosunku intensywności S $K\beta$ / S $K\alpha$ (Kucha i in., 1989). Markasyt, jako standard, mierzony był bezpośrednio przed i po pomiarze kolejnego badanego punktu. Badania przeprowadzono na Wydziale Mineralogii i Petrografii na Uniwersytecie Leoben, Austria oraz w Instytucie Geologii i Geografii na Uniwersytecie Katolickim Louvain-la-Neuve, Belgia.

W **kamerze Gandolfiego** przeprowadzono dyfrakcję rentgenowską (XRD). Metodę tą zastosowano do identyfikacji nowego minerału oksy siarczkowego. Cząstki do analizy zebrano z mikroobszaru o średnicy około 40 μm bombardując wypolerowaną powierzchnię preparatu promieniami X. Jako filtr promieniowania $CoK\alpha$ użyto Fe. Zmierzono odległości między płaszczyznowe - wartości d . Pomiar przeprowadzono w Instytucie Geologii na Uniwersytecie Katolickim w Leuven-Heverlee, Belgia.

Spektroskopia Ramana jest techniką pomiarową również dotychczas nie stosowaną do tego typu badań. W niniejszej pracy została ona wykorzystana po raz pierwszy. Spektroskopia ta przeznaczona jest do identyfikacji składu fazowego warstw poprzez określenie wiązań chemicznych. Spektra Ramana zostały zebrane konfokalnym spektrometrem Ramana firmy Dilor LABRAM wyposażonym w laser He-Ne (633 nm) oraz siatki dyfrakcyjne 1200 i 1800 rys/mm. Spektra zostały zarejestrowane wolnoskanującym detektorem CCD-matrix, chłodzonym azotem; wykorzystano obiektywy mikroskopowe

o 100-krotnym powiększeniu. Badania wykonano również spektrometrem mikroramanowskim firmy Nicolet Almega XR (**Fig. 17**), wyposażonym w lasery 532 nm (o mocy 50 mW) oraz 785 nm (o mocy 300 mW) oraz siatki dyfrakcyjne, o maksymalnej rozdzielczości spektralnej spektrometru 2 cm^{-1} oraz rozdzielczości przestrzennej $1\mu\text{m}$. Spektra zostały zarejestrowane detektorem CCD, chłodzonym azotem do $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, użyto obiektywów mikroskopowych o powiększeniu 10x, 20x oraz 100x. Do zobrazowania danych z wyświetleniem widm Ramana zastosowano program OMNIC for Nicolet Almega. Zmierzone spektra Ramana zostały skorelowane ze spektrami wzorcowymi pirytu, markasytu, sfalerytu, wurcytu oraz galeny. Badania przeprowadzono na Wydziale Mineralogii i Petrografii Uniwersytetu Leoben, Austria oraz w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN, Kraków.



Fig. 17. Spektrometr Ramana, IFJ PAN, Kraków (fot. B. Rajchel).

5.2. Metodyka badań odpadów hutniczych

Następnym etapem prowadzonych prac badawczych było określenie składu chemicznego oraz faz mineralnych w odpadach hutniczych.

Stężenie metali w żuźlach z hałdy starej i świeżej, w szlamie z węzła mycia gazów prażalniczych, w osadzie ze stawu osadnikowego (łącznie 19 próbek) oznaczono za pomocą metod analizy chemicznej, takich jak: ICP-MS (**Fig. 18**) oraz AAS. W celu oznaczenia składu chemicznego odpadów hutniczych, pobrane próbki rozdrobniono w moździerzu agatowym, suszono w temperaturze $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 2 godziny, odważono na wadze analitycznej naważki o masach około $0,1\text{ g}$ i roztworzono w wodzie królewskiej. Otrzymany roztwór przesączono przez twarde sączki, dopełniono wodą destylowaną do objętości 100 ml , a następnie zmierzono stężenie metali w próbkach za pomocą metod analizy chemicznej, takich jak: AAS (oznaczono zawartość Zn, Pb i Fe) oraz ICP-MS (ze względu na wysoką wykrywalność metod, rzędu ppb, oznaczono zawartość pierwiastków śladowych, w tym głównie Tl, As

i Cd). Powyższe badania przeprowadzono w laboratorium analiz śladowych Zakładu Ochrony Środowiska na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie.



Fig. 18. Spektrometr masowy z plazmą indukcyjnie wzbudzoną, AGH Kraków (fot. B. Rajchel).

Identyfikację faz mineralnych żużli i szlamu wykonano przy użyciu **mikroskopii do światła odbitego** oraz **dyfrakcji rentgenowskiej**. Analizy rentgenowskie wykonano dla sześciu preparatów proszkowych, sporządzonych poprzez rozdrobnienie na sucho, w moździerzu agatowym. Otrzymane podczas pomiaru dyfraktometrem widma linii dyfrakcyjnych badanych składników opracowano przy użyciu programu komputerowego X-Rayan i kartotek wzorcowych dyfraktogramów rentgenowskich JCPDS. Badania przeprowadzono w Zakładzie Mineralogii i Geochemii AGH.

5.3. Statystyczne metody analizy wyników badań rud i odpadów

Do analizy statystycznej uzyskanych wyników pomiarów badanych rud i odpadów hutniczych Zn-Pb użyto podstawowe funkcje statystyki, to jest: wartość minimalną, wartość maksymalną, średnią arytmetyczną, odchylenie standardowe. Dla ustalenia ilościowych zależności pomiędzy pierwiastkami w rudach oraz w odpadach przeprowadzono statystyczną analizę czynnikową. Jako dane wyjściowe posłużyły wyniki badań Harańczyka, 1965 (dla rud) oraz wyniki badań zaprezentowane w niniejszej pracy (dla odpadów). Analizę czynnikową wykonano przy użyciu programu statystycznego „Statgraphics Plus 5.0”. Ponadto zależności pierwiastkowe w węglanach zaprezentowano w postaci triplotów używając programu graficznego „Grapher 4”.

6. Wyniki badań rud i dyskusja

W celu określenia geochemii Tl, As, Cd, Pb w rudach dokonano statystycznej analizy czynnikowej bazując na danych literaturowych, a następnie przeprowadzono szereg badań na odpowiednio przygotowanych (**Rozdział 4.1.2**) próbkach rud. Szczegółowe i wnikliwe badania spektroskopowe rud wykonano na wybranych (ciekawych i wartościowych) preparatach (**Tabela 15**). Uzyskane wyniki badań przedstawiono w niniejszym rozdziale.

6.1. Analiza czynnikowa pierwiastków rud Zn-Pb

Podstawą rozważań na temat formy występowania Tl, As, Cd, Pb w rudach i odpadach Zn-Pb oraz możliwej ich mobilności w środowisku naturalnym była literatura naukowa, w której autorzy prezentowali ponadklarkowe zawartości tych pierwiastków. Bazując na danych Harańczyka (1965) wykonano analizę czynnikową dla pierwiastków rud Zn-Pb. Analizę statystyczną przeprowadzono używając jako zmienne następujące pierwiastki: Ag, As, Cd, Fe, Mn, Pb, S, Sb, Tl, Zn. Koncentracje pierwiastków śladowych w głównych minerałach rudnych – sfalerycie, galenie, markasyście, pirycie zostały stabelaryzowane (**Tabela 1 ÷ 3**) i umieszczone w **załączniku 2**.

Harańczyk (1965) zaprezentował wyniki analizy chemicznej rud Zn-Pb z wyłączeniem koncentracji głównych pierwiastków tworzących dany minerał. W celu przeprowadzenia analizy czynnikowej do poszczególnych minerałów dodano, uwzględniając warunki stechiometryczne, koncentracje pierwiastków głównych, aby łączna ilość wszystkich pierwiastków wynosiła 100 %. Skutkiem tego jest brak informacji na temat koncentracji tlenu, w zanalizowanej rudzie, ważnego ze względu na możliwą obecność oksy siarczków.

Analizę czynnikową wykonano dla poszczególnych siarczków przyjmując jako zmienne następujące pierwiastki, i tak:

- A. dla sfalerytu - Zn, S, Cd, Ag, Fe, Pb, As, Tl (**Tabela 1; załącznik 2**);
- B. dla galeny - Pb, S, Ag, Zn, Fe, Sb, Mn, As, Tl (**Tabela 2; załącznik 2**);
- C. dla markasytu - Fe, S, Pb, Mn, Zn, As, Tl (**Tabela 3; załącznik 2**);
- D. dla pirytu - Fe, S, Pb, Mn, Zn, As, Tl (**Tabela 3; załącznik 2**).

6.1.1. Sfaleryt

Tabela 7. Podstawowa charakterystyka statystyczna pierwiastków w sfalerycie.

Zmienna	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch. stand.
Zn %	64.6	56.4	67.0	2.2
S %	31.7	27.9	32.7	1.1
Cd ppm	4739	500	25000	3843
Ag ppm	175	2.0	1000	251
Fe ppm	20309	250	150000	28158
Pb ppm	8015	1.5	50000	8854
As ppm	2305	0.01	30000	5608
Tl ppm	355	0.01	4000	759

Zestawienie wyników analizy czynnikowej:

Zmienne [ppm]: Zn, S, Cd, Ag, Fe, Pb, As, Tl;

Liczba obserwacji: 94;

Rotacja czynnikowa: Varimax znormalizowana;

Metoda wyodrębnienia: czynniki główne;

Liczba wyodrębnionych czynników: 2.

Tabela 8a. Podstawowe parametry analizy czynnikowej dla wprowadzonych danych, sfaleryt (wg tabeli 1; załącznik 2).

Wartość	Wartość własna	% całkow. wariancji	Skumul. %
1	4.028	71.163	71.163
2	1.200	21.201	92.364
3	0.304	5.378	97.742
4	0.122	2.151	99.893
5	0.006	0.107	100.000
6	0.0	0.000	100.000
7	0.0	0.000	100.000
8	0.0	0.000	100.000

Tabela 8b. Ładunki czynnikowe po rotacji Varimax, sfaleryt.

Zmienna	Czynnik 1	Czynnik 2
Zn	0.92583	-0.36560
S	0.92606	-0.38755
Cd	0.16652	-0.27154
Ag	0.21014	-0.21190
Fe	-0.95064	0.13329
Pb	-0.30805	0.50094
As	-0.24276	0.86932
Tl	-0.11681	0.97093

Sfaleryt, jeden z głównych minerałów złóż rud Zn-Pb, zawiera w swoim składzie średnio 64.6 % wag. Zn, 31.7 % wag. S, 0.47 % wag. Cd oraz 0.02 % wag. Ag (**Tabela 7**). Pierwiastki w siarczku cynku podzielone są na dwie mikroparagenetyczne grupy (Harańczyk, 1965): wurcytu, zawierającą As (do 3 % wag.) i Tl (do 0.4 % wag.), oraz sfalerytu, zawierającą Ag (do 0.1 % wag.) i Cd (do 1.5 % wag.). Wzrost koncentracji pierwiastków jednej grupy związany jest ze spadkiem koncentracji pierwiastków drugiej grupy. Przeprowadzona analiza czynnikowa wyodrębniła dwa czynniki (**Tabela 8a, 8b**). Pierwszy z nich to sfaleryt, w którego fazie krystalicznej występuje około 92.6 % Zn, 92.6 % S, 0.17 % Cd i 0.2 % Ag. Żelazo, ołów, arsen i tal akumulują się w sfalerycie jako domieszki. Spadek koncentracji cynku w sfalerycie powoduje wzrost zawartości cynku (**Tabela 8b**). Drugi wyodrębniony czynnik, posiadający 97.1 % Tl, 86.9 % As, 50.1 % Pb, and 13.3 % Fe, może świadczyć o obecności wrostków minerałów śladowych, takich jak: lorandyt - $TlAsS_2$, hutchinsonit - $(Pb,Tl)_2As_5S_9$ i raguinit - $TlFeS_2$ lub/i o obecności oksysiarczków zawierających tal i arsen (jako nowej grupy minerałów). Dodatkowo ważna jest tutaj korelacja widoczna pomiędzy arsenem i talem.

6.1.2. Galena

Tabela 9. Podstawowa charakterystyka statystyczna pierwiastków w galenie.

Zmienna	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch. stand.
Pb %	85.7	77.3	87.0	1.6
S %	13.3	12.0	13.4	0.2
Ag ppm	215	0.00	1500	321
Zn ppm	6417	0.01	100000	14311
Fe ppm	3262	10	100000	10022
Sb ppm	239	0.00	4000	465
Mn ppm	53	0.00	400	75
As ppm	575	0.01	8000	1117
Tl ppm	51	0.01	2000	200

Zestawienie wyników analizy czynnikowej:

Zmienne [ppm]: Pb, S, Ag, Zn, Fe, Sb, Mn, As, Tl;

Liczba obserwacji: 78;

Rotacja czynnikowa: Varimax znormalizowana;

Metoda wyodrębnienia: czynniki główne;

Liczba wyodrębnionych czynników: 3.

Tabela 10a. Podstawowe parametry analizy czynnikowej dla wprowadzonych danych, galena (wg tabeli 2; załącznik 2).

Wartość	Wartość własna	% całkow. wariancji	Skumul. %
1	3.215	53.577	53.577
2	1.517	25.277	78.854
3	1.026	17.100	95.955
4	0.162	2.706	98.661
5	0.074	1.232	99.893
6	0.006	0.101	99.994
7	0.0004	0.006	100.000
8	0.0	0.000	100.000
9	0.0	0.000	100.000

Tabela 10b. Ładunki czynnikowe po rotacji Varimax, galena.

Zmienna	Czynnik 1	Czynnik 2	Czynnik 3
Pb	0.96042	-0.13792	-0.10539
S	0.98863	-0.12397	-0.09132
Ag	0.02689	-0.13655	0.21442
Zn	-1.00229	0.01959	-0.09177
Fe	-0.18495	0.13444	0.86387
Sb	0.09625	-0.02012	0.24809
Mn	-0.24107	-0.00295	0.43890
As	-0.01349	0.94553	-0.10964
Tl	-0.15719	0.82006	0.03564

Galena w swoim składzie zawiera średnio 85.7 % wag. Pb oraz 13.3 % wag. S (**Tabela 9**). Analiza czynnikowa wyodrębniła trzy czynniki (**Tabela 10a, 10b**). Pierwszy wskazuje na obecność galeny z domieszką srebra i antymonu, drugi – minerałów związanych z arsenem, talem i żelazem, natomiast ostatni (zawierający Fe i Mn) świadczy, prawdopodobnie, o występowaniu wrostków getytu. Cynk nie wiąże się z żadnym wyodrębnionym czynnikiem. Drugi czynnik stanowią pierwiastki takie jak: As (94.6 %), Tl (82.0 %) oraz Fe (13.4 %) występujące w postaci minerałów śladowych talu i arsenu (lorandyt - $TlAsS_2$, raguinit – $TlFeS_2$, ellisyt – Tl_3AsS_3) lub/i jako oksysiarczki Fe (As, Tl). Widoczna jest korelacja pomiędzy As i Tl oraz Fe i Mn. Wzrost koncentracji Tl i As w galenie powoduje spadek zawartości Ag.

6.1.3. Markasyt

Tabela 11. Podstawowa charakterystyka statystyczna pierwiastków w markasycie.

Zmienna	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch. stand.
Fe %	45.6	41.7	46.7	1.2
S %	52.3	47.5	53.6	1.5
Pb ppm	22360	100	11000	2521
Mn ppm	62	0.00	250	50
Zn ppm	16549	100	100000	25611
As ppm	2374	0.01	19000	3845
Tl ppm	265	0.01	1800	383

Zestawienie wyników analizy czynnikowej:

Zmienne [ppm]: Fe, S, Pb, Mn, Zn, As, Tl;

Liczba obserwacji: 37;

Rotacja czynnikowa: Varimax znormalizowana;

Metoda wyodrębnienia: czynniki główne;

Liczba wyodrębnionych czynników: 2.

Tabela 12a. Podstawowe parametry analizy czynnikowej dla wprowadzonych danych, markasyt (wg tabeli 3; załącznik 2).

Wartość	Wartość własna	% całkow. wariacji	Skumul. %
1	3.444	74.242	74.242
2	1.004	21.641	95.883
3	0.141	3.038	98.921
4	0.050	1.079	100.000
5	0.0	0.000	100.000
6	0.0	0.000	100.000
7	0.0	0.000	100.000

Tabela 12b. Ładunki czynnikowe po rotacji Varimax, markasyt.

Zmienna	Czynnik 1	Czynnik 2
Fe	0.98511	-0.12515
S	0.98511	-0.12515
Pb	-0.58316	0.72423
Mn	-0.02717	0.09453
Zn	-1.01300	-0.08309
As	0.05596	0.41058
Tl	0.01750	0.62954

6.1.4. Piryt

Tabela 13. Podstawowa charakterystyka statystyczna pierwiastków w pirycie.

Zmienna	Średnia	Minimum	Maksimum	Odch. stand.
Fe %	44.7	40.3	46.5	1.8
S %	51.3	46.3	53.4	2.1
Pb ppm	3595	900	10000	2478
Mn ppm	46	0.00	150	41
Zn ppm	23995	400	100000	32292
As ppm	11297	1.60	30000	10544
Tl ppm	1308	50	4500	1246

Zestawienie wyników analizy czynnikowej:

Zmienne [ppm]: Fe, S, Pb, Mn, Zn, As, Tl;

Liczba obserwacji: 21;

Rotacja czynnikowa: Varimax znormalizowana;

Metoda wyodrębnienia: czynniki główne;

Liczba wyodrębnionych czynników: 2.

Tabela 14a. Podstawowe parametry analizy czynnikowej dla wprowadzonych danych, piryt (wg tabeli 3; załącznik 2).

Wartość	Wartość własna	% całkow. wariancji	Skumul. %
1	4.309	75.467	75.467
2	1.287	22.547	98.014
3	0.075	1.314	99.328
4	0.022	0.388	99.716
5	0.016	0.284	100.000
6	0.0	0.000	100.000
7	0.0	0.000	100.000

Tabela 14b. Ładunki czynnikowe po rotacji Varimax, piryt.

Zmienna	Czynnik 1	Czynnik 2
Fe	0.85394	-0.53570
S	0.85393	-0.53570
Pb	-0.49361	0.55579
Mn	-0.66761	-0.15244
Zn	-0.95481	0.23812
As	0.12661	0.88292
Tl	0.06566	0.88008

Siarczki żelaza w swoim składzie zawierają zbliżone ilości Fe: markasyt średnio 45.6 % wag., piryt - 44.7 % wag. (Tabela 11 i 13). Niedobór żelaza w tych minerałach związany

jest ze wzrostem koncentracji Pb, As i Tl. Przeprowadzona analiza czynnikowa wyodrębniła po dwa czynniki dla każdego z siarczków żelaza (**Tabela 12a, 12b, 14a, 14b**). Wyodrębniony pierwszy czynnik stanowi główny analizowany minerał, odpowiednio markasyt (**Tabela 12b**) i piryt (**Tabela 14b**). Drugi czynnik wyszczególnił grupę pierwiastków takich jak: ołów, arsen i tal. Pierwiastki te mogą występować w siarczkach żelaza jako minerały śladowe: lorandyt - $TlAsS_2$ i hutchinsonit – $(Pb,Tl)_2As_5S_9$, lecz bardziej prawdopodobna jest akumulacja Pb, As, i Tl w postaci oksysiaczków Fe. Cynk w pirycie występuje jako domieszka.

Podsumowując, po wykonaniu analizy czynnikowej zaobserwowano, że oprócz głównych minerałów (wyodrębnionych przez pierwsze czynniki) w rudach Zn-Pb występuje nowa grupa minerałów, tzn. oksysiaczki (drugi czynnik). W tej nowej grupie minerałów gromadzą się niebezpieczne dla środowiska pierwiastki, takie jak: ołów oraz arsen i tal. Potwierdzenia obecności oksysiaczków, wraz z próbą charakterystyki ich własności, szukano podczas przeprowadzonych i zaprezentowanych poniżej badań geochemicznych.

6.2. Zestawienie wyników badań rud Zn-Pb

Badania prowadzono głównie na preparatach zawierających siarczkowe rudy cynku i ołowiu. Dodatkowo analizie chemicznej poddano rudy utlenione – węglany. Wyniki zaprezentowano poniżej według kolejno badanych preparatów rud. Wykaz preparatów wraz z zastosowanymi metodami pomiarowymi przedstawiono w **tabeli 15**.

Tabela 15. Wykaz badanych preparatów rud oraz zastosowanych metod pomiarowych.

Preparat	Mikroskopia do światła odbitego	PIXE	SEM	TEM	Mikrosonda elektronowa	Mikrosonda + PET	XRD w kamerze Gandolfiego	Spektroskopia Ramana, Leoben	Spektroskopia Ramana, Kraków
Pomorz 2	+								+
Pomorz 3	+	+			+	+		+	+
Pomorz 4	+							+	+
Pomorz 10	+								+
Pomorz 14	+		+						+
Pomorz 23	+		+						+
Pomorz 40	+	+			+				+
Pomorz 163					+				
Pomorz 169					+				
Pomorz 171					+				
141/1	+			+	+		+		

6.2.1. Ruda siarczkowa Zn-Pb, preparat Pomorz 3, kopalnia Pomorzany

Próbkę Pomorz 3 (**Fig. 19**) uznano za najbardziej cenną badawczo, dlatego też poddano ją większej liczbie obserwacji i pomiarów w stosunku do próbek w pozostałych preparatach. Po obserwacjach mikroskopowych w wyznaczonych, w obszarze pomiarowym A, punktach preparatu od 1 do 13 (**Fig. 20**), określono skład chemiczny rudy za pomocą mikrosondy (**Tabela 16**), natomiast metodą PIXE i RBS dokonano, w punktach B1 – B4, pomiaru widm promieniowania X wzbudzonego w rudzie wiązką protonów (**Fig. 21, 22, 23**). Następnie zmierzono wartościowości siarki poprzez pomiar energii linii emisyjnych S K α i S K β (**rozdział 9; Tabela 32, 34**). Ostatnim etapem badań preparatu Pomorz 3 była analiza zmierzonych widm ramanowskich spektrometrem Ramana (**Fig. 24, 25, 26, 28**).

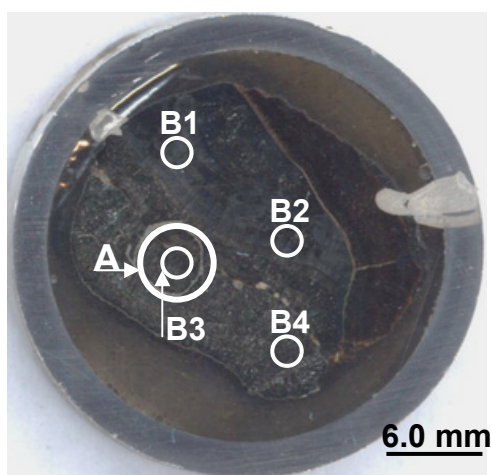


Fig. 19. Preparat Pomorz 3, kopalnia Pomorzany; zdjęcie makro. W punktach B1 – B5 wykonano pomiary metodą PIXE i RBS, natomiast w obszarze A przeprowadzono pozostałe badania.

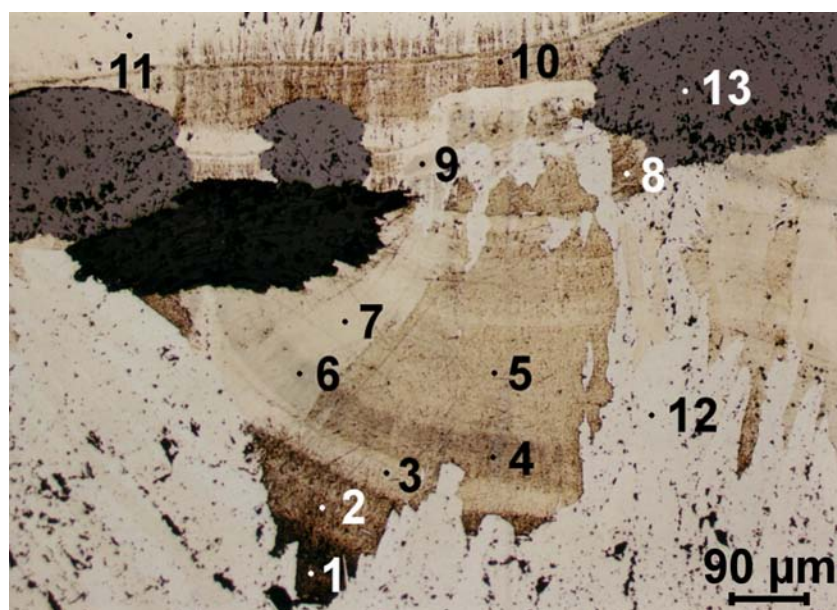


Fig. 20. Fotomikrografia w świetle odbitym; preparat Pomorz 3, kopalnia Pomorzany. Punkty: 1 ÷ 9 - oksysiarczki Fe; 10, 11 - piryt; 12 - markasyt; 13 - baryt. Rozmieszczenie punktów analizy mikrosondą elektronową oraz spektrometrem Ramana (1-13).

W trakcie obserwacji pod mikroskopem w świetle odbitym (**Fig. 20**) w preparacie Pomorz 3 (**Fig. 19**) zidentyfikowano cztery rodzaje minerałów. Pierwsza grupa to oksysiaczki Fe, rozpoznane w punktach pomiarowych A1, A2, A4, A5, A6, A7, A8, A9. Kolejne minerały to: piryt, który rozpoznano w punktach A10 i A11 oraz markasyt - w punkcie A12. Ostatnim minerałem jest baryt stwierdzony w punkcie pomiarowym A13.

Tabela 16. Skład chemiczny oksysiaczków i siarczków Fe; preparat Pomorz 3, kopalnia Pomorzany (% wag./mol).

Punkt pomiaru	S	Fe	Pb	Zn	As	Tl	O _{różnica}	Uogólniony wzór chemiczny
Pomorz 3/A1	33.88 1.0588	42.11 0.7520	1.25 0.0060	0.72 0.0110	0.23 0.0031	0.61 0.0030	21.20 1.3250	Oksysiaczki zawierające w składzie chemicznym obok kationów Fe kationy Pb, Zn i Tl oraz aniony O i As obok anionów S.
Pomorz 3/A2	42.30 1.3194	40.68 0.7284	1.21 0.0058	0.17 0.0026	0.30 0.0040	0.41 0.0020	14.93 0.9331	
Pomorz 3/A3	48.85 1.5237	43.81 0.7844	1.10 0.0053	0.14 0.0021	0.08 0.0011	≤0.05	5.97 0.3731	
Pomorz 3/A4	41.13 1.2829	42.47 0.7604	4.20 0.0203	0.34 0.0052	0.26 0.0035	0.43 0.0021	11.17 0.6981	
Pomorz 3/A5	46.39 1.4470	43.66 0.7817	3.09 0.0149	0.23 0.0035	0.05 0.0003	≤0.05	6.53 0.4081	
Pomorz 3/A6	40.81 1.2729	47.24 0.8458	1.24 0.0060	0.68 0.0104	0.55 0.0073	0.67 0.0033	8.81 0.5506	
Pomorz 3/A7	49.22 1.5352	45.94 0.8226	1.41 0.0068	0.26 0.0040	0.33 0.0044	0.28 0.0014	2.56 0.1600	
Pomorz 3/A10	52.07 2.0000	48.98 1.0750	1.32 0.0078	0.23 0.0043	0.05 0.0008	0.57 0.0034	0	FeS ₂
Pomorz 3/A12	51.90 2.0000	46.42 1.0222	0.16 0.0010	0.11 0.0021	0.05 0.0008	≤0.05	1.31 0.1010	FeS ₂
minimum ^{*)}	33.88 ^{a)}	40.68 ^{a)}	11000 ^{b)}	1400 ^{b)}	500 ^{b)}	≤500 ^{b)}	2.56	
maksimum ^{*)}	49.22 ^{a)}	47.24 ^{a)}	42000 ^{b)}	7200 ^{b)}	5500 ^{b)}	6700 ^{b)}	21.20 ^{a)}	
średnia ^{*)}	43.23 ^{a)}	43.70 ^{a)}	19300 ^{b)}	3600 ^{b)}	2600 ^{b)}	4800 ^{b)}	10.17 ^{a)}	
odch. standardowe ^{*)}	±5.42 ^{a)}	±2.26 ^{a)}	±12190 ^{b)}	±2390 ^{b)}	±1670 ^{b)}	±2590 ^{b)}	±6.27 ^{a)}	
tło geochemiczne, wg Wedepohl, 1995	0.07 ^{a)}	4.32 ^{a)}	14.8 ^{b)}	65 ^{b)}	1.7 ^{b)}	0.52 ^{b)}	47.2 ^{a)}	

^{*)} policzono dla oksysiaczków;

^{a)} wartość w [%];

^{b)} wartość w [ppm].

Mikroskopową identyfikację minerałów potwierdzają analizy zawartości procentowej poszczególnych pierwiastków. Oprócz typowego siarczku żelaza (pomorz 3/A10, 3/A12), zawierającego średnio 47.7 % wag. Fe i 52.0 % wag. S, w badanej rudzie występuje grupa

minerałów o podwyższonej koncentracji Pb, Tl, As i O oraz niedoborze Fe i S. Kolejno zawartości poszczególnych pierwiastków wynoszą [w % wag.]: Pb do 4.20, średnio 1.93, talu – do 0.67, średnio 0.48, arsenu – do 0.55, średnio 0.26 i tlenu – do 21.20, średnio 8.90 oraz żelaza – do 47.24, średnio 43.70 i siarki – do 49.22, średnio 43.23 (**Tabela 16**). Niższa, niż w klasycznym pirycie, koncentracja siarki może być spowodowana zastępowaniem jej, poza tlenem, przez arsen, natomiast niedobór żelaza uzupełnia podwyższona zawartość ołowiu i talu. Stężenia Pb, Tl i As w badanej próbce rudy nawet do ponad 9 000 razy, w przypadku talu, przewyższają stężenia klarkowe tych pierwiastków (Wedepohl, 1995; **Tabela 16**). Podwyższona zawartość Fe w punktach 6 i 7 preparatu Pomorz 3 może sugerować śladową obecność limonitu. W **tabeli 16** nie podano wzorów chemicznych badanych oksysiarczków, ze względu na trudność wyznaczenia jednoznacznej formuły dla tych minerałów na podstawie jedynie koncentracji poszczególnych pierwiastków. Więcej informacji na ten temat przedstawiono w **rozdziale 9**.

Dla preparatu Pomorz 3 zmierzone zostały widma promieniowania X wzbudzonego w rudzie wiązką protonów (**Fig. 21, 22**). W analizowanych widmach widoczne są wyraźne linie emisyjne $K\alpha$ i $K\beta$ żelaza oraz cynku, a także $L\alpha$ i $L\beta$ ołowiu oraz $K\alpha$ siarki, czyli pierwiastków tworzących główne minerały rud Zn-Pb. Piki o zdecydowanie mniejszej liczbie zliczeń na kanał odnotowano dla baru (występuje w rudzie w postaci barytu), wapnia (ślady dolomitu w próbce), kadmu (domieszka w sfalerycie) oraz arsenu i talu, które towarzyszą siarczkom żelaza. Linia $K\alpha$ arsenu pokrywa się z linią $L\alpha$ ołowiu, ponieważ mają one porównywalną energię (około 10 549 keV), co ma odzworowanie w większej ilości zliczeń na tym poziomie energii. Natomiast różnica energii między liniami $L\alpha$ i $L\beta$ talu a $L\alpha$ i $L\beta$ ołowiu jest niewielka, dlatego zostały one opisane łącznie. Na widmie widoczne są również linie emisyjne takich pierwiastków jak: Bi, Cu, Ni oraz Sb, które nie mają większego znaczenia dla problematyki pracy. Nieopisane piki należą do pierwiastków ziem rzadkich, które obserwuje się w złożach omawianych rud. Przy analizie preparatu należy pominąć linie emisyjne tytanu i chromu, pierwiastków, których widma prawdopodobnie zostały zebrane z obudowy aparatury pomiarowej.

Analiza ilościowa pierwiastków wykonana metodą PIXE (**Tabela 17**) wykazała porównywalne do analizy przy użyciu mikros sondy koncentracje cynku i ołowiu, oraz nieco niższe żelaza, a także arsenu i talu. Zawartość Fe wynosi (w % wag.) od 39.28 do 43.97, Zn = 0.30 – 0.56, Pb = 0.86 – 1.66, Tl = 0 – 1330 oraz As = 0 – 974. Niestety metoda ta nie pozwala oznaczyć koncentracji siarki, jednak opierając się na wynikach z mikros sondy można

stwierdzić, że w tej próbce rudy obecne są głównie siarczki żelaza, a także związki (oksysiarczki?) zawierające zróżnicowane ilości talu i arsenu.

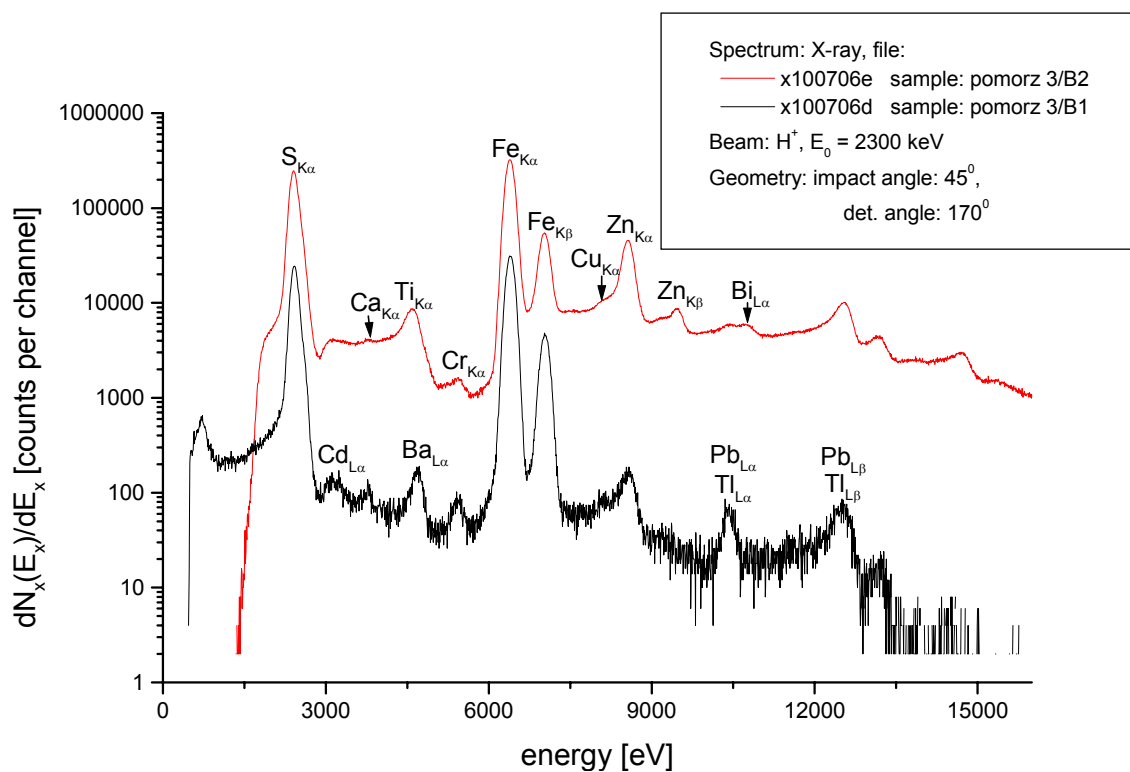


Fig. 21. Widma promieniowania X wzbudzonego w rudzie Zn-Pb wiązką protonów; preparat Pomorz 3, punkt B1 - B3, kopalnia Pomorzany.

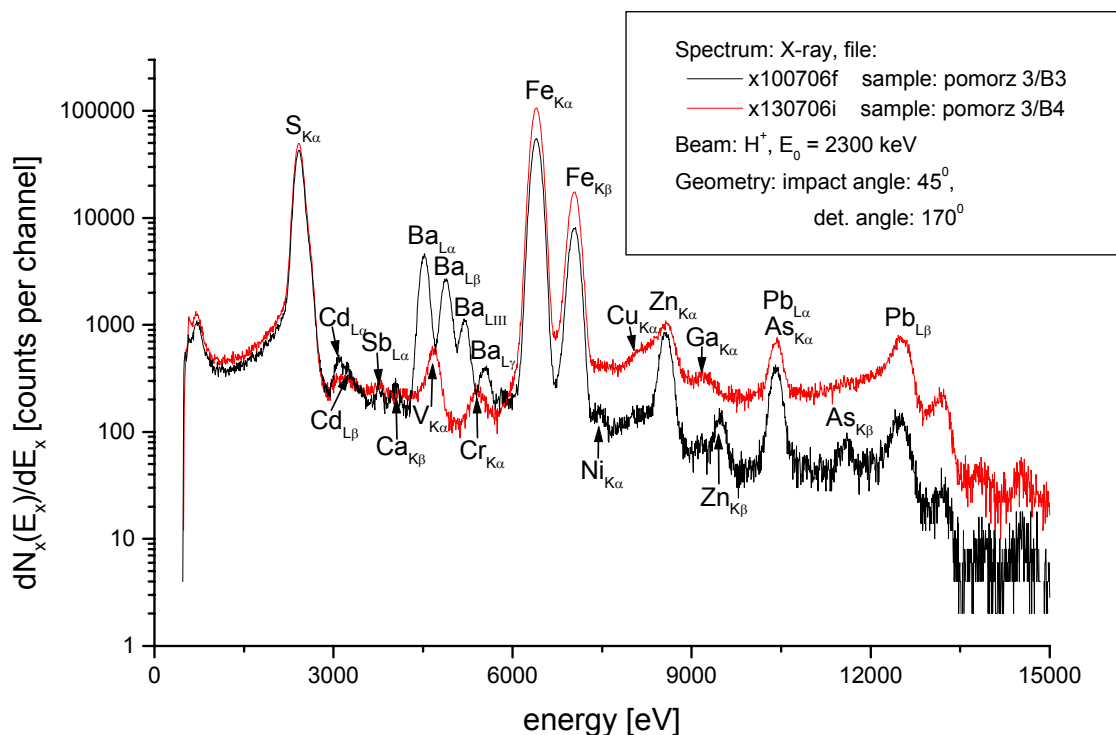


Fig. 22. Widma promieniowania X wzbudzonego w rudzie Zn-Pb wiązką protonów; preparat Pomorz 3, punkt B4, B5, kopalnia Pomorzany.

Tabela 17. Koncentracja pierwiastków w rudzie Zn-Pb, preparat Pomorz 3, kopalnia Pomorzany.

Preparat	Nr pomiaru	Fe [%]	Zn [%]	Pb [%]	Tl [ppm]	As [ppm]
pomorz 3/B2	xe.10	39.40	0.34	1.19	1330	0
pomorz 3/B1	xd.10	41.86	0.32	0.86	224	0
pomorz 3/B3	xf.10	39.28	0.56	1.10	779	974
pomorz 3/B4	xi.13	43.97	0.30	1.66	0	0
	<i>błąd pomiaru</i>	<i>1.32</i>	<i>0.14</i>	<i>0.5</i>	<i>11.9</i>	<i>15.4</i>

Pomiar wstecznie rozproszonych protonów jest prosty, natomiast opracowanie widm, w przypadku próbek geologicznych o złożonym składzie pierwiastkowym, tj. rudy Zn-Pb, jest bardzo skomplikowane i czasochłonne, dlatego też widma RBS zostaną dokładniej omówione i przedstawione w kolejnych pracach naukowych. Tutaj tylko zawarta jest wzmianka, że takie pomiary również były prowadzone. **Figura 23** przedstawia przykładowe widmo energetyczne wstecznie rozproszonych protonów bombardujących wieloskładnikową próbkę rudy.

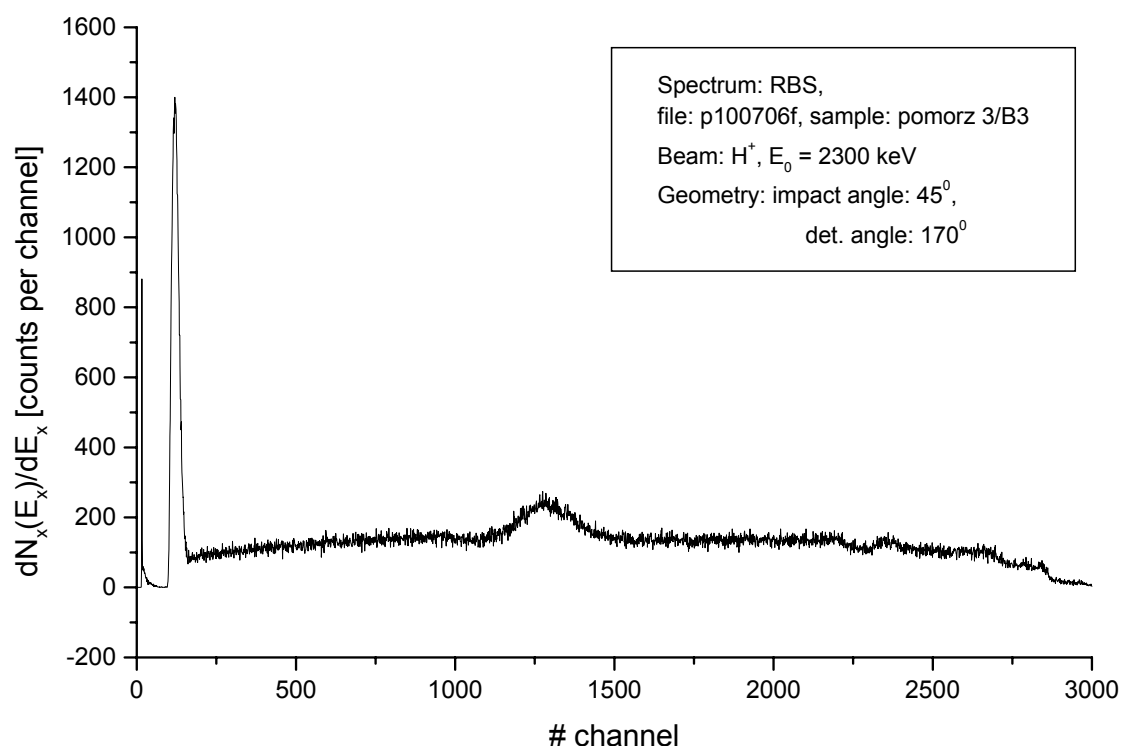


Fig. 23. Przykładowe, pierwotne widmo energetyczne wstecznie rozproszonych protonów o energii początkowej $E_0=2300$ keV bombardujących wieloskładnikową próbkę rudy Zn-Pb, preparat Pomorz 3/B3, kopalnia Pomorzany.

Wyniki pomiaru linii emisyjnych S $K\alpha$ i S $K\beta$ oraz problematykę wyznaczenia wartościowości siarki w Tl- i As- nośnych oksydworach Fe, ze względu na szersze

znaczenie tego zagadnienia (nie tylko dla oksysiarczków w preparacie Pomorz 3), przedstawiono i przeprowadzono dyskusję w **rozdziale 9**.

Ostatnim etapem badań minerałów rudnych cynku i ołowiu zawartych w preparacie Pomorz 3 były pomiary przeprowadzone za pomocą spektrometru Ramana. Widma ramanowskie zmierzono w dwóch instytucjach naukowych: na Uniwersytecie w Leoben (Pomorz 3, punkty A1 - A13; **Fig. 24, 25, 26**) oraz w IFJ PAN w Krakowie (Pomorz 3, punkty A21 - A26; **Fig. 28**).

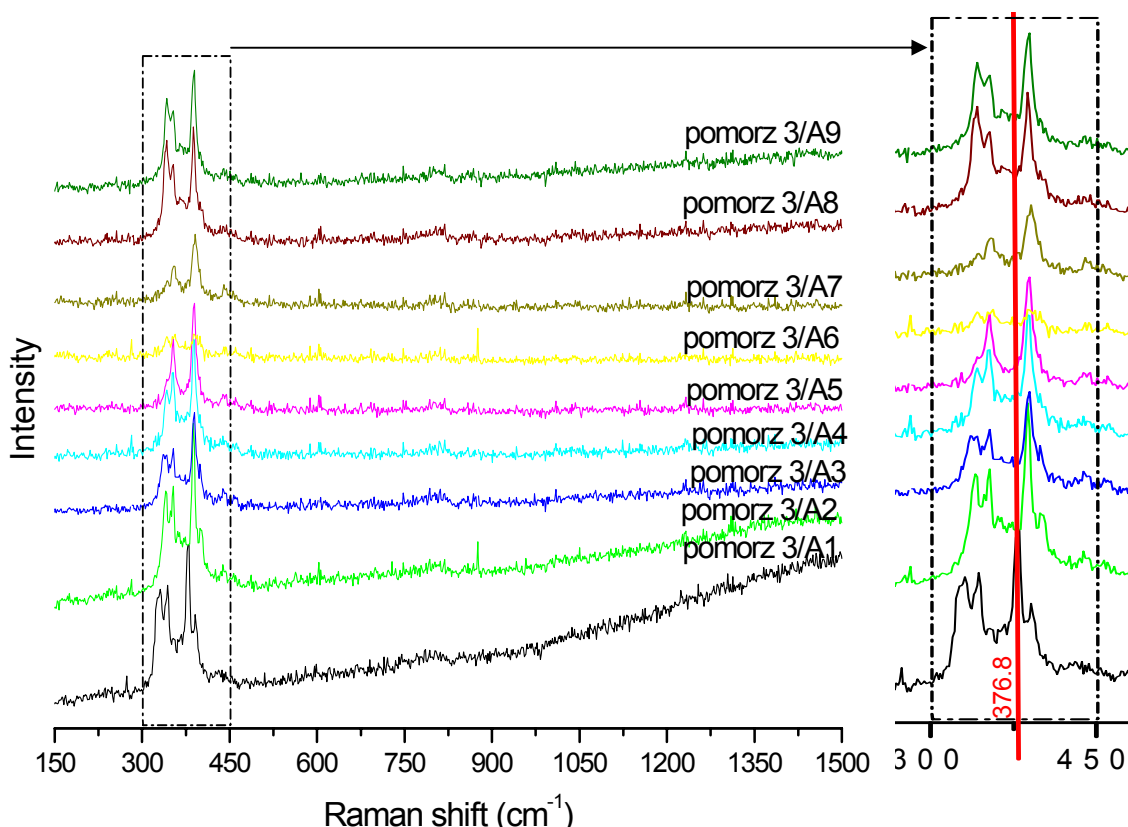


Fig. 24. Widma ramanowskie oksysiarczków żelaza; preparat Pomorz 3, kopalnia Pomorzany. Czerwoną linią, w punkcie 376.8 cm^{-1} przesunięcia Ramana, zaznaczono pik o intensywności 100% w standardowym pirycie. Pomiary wykonano na Uniwersytecie w Leoben, Austria.

Podczas porównania widm ramanowskich, zmierzonych w punktach od A1 do A9, nie stwierdzono korelacji pomiędzy standardami pirytu lub markasytu (patrz: biblioteka widm, **załącznik 3**) a wartościami pomierzonymi (**Fig. 24**). Jedynie w punkcie A1 pik o intensywności 100 % pokrywa się z pikiem standardowego pirytu, jednak obecność pozostałych pików dowodzi brak pirytu w tym punkcie. Nieliczne, śladowe piki zbliżone do wzorcowego pirytu i markasytu, lecz o bardzo niskiej intensywności, zaobserwowano tylko w skrajnych częściach głównych prążków zmierzonych widm minerałów rudnych. Brak korelacji wynika ze znacznej różnicy składu chemicznego badanych minerałów w stosunku do minerałów standardowych, co także może świadczyć o obecności oksysiarczków.

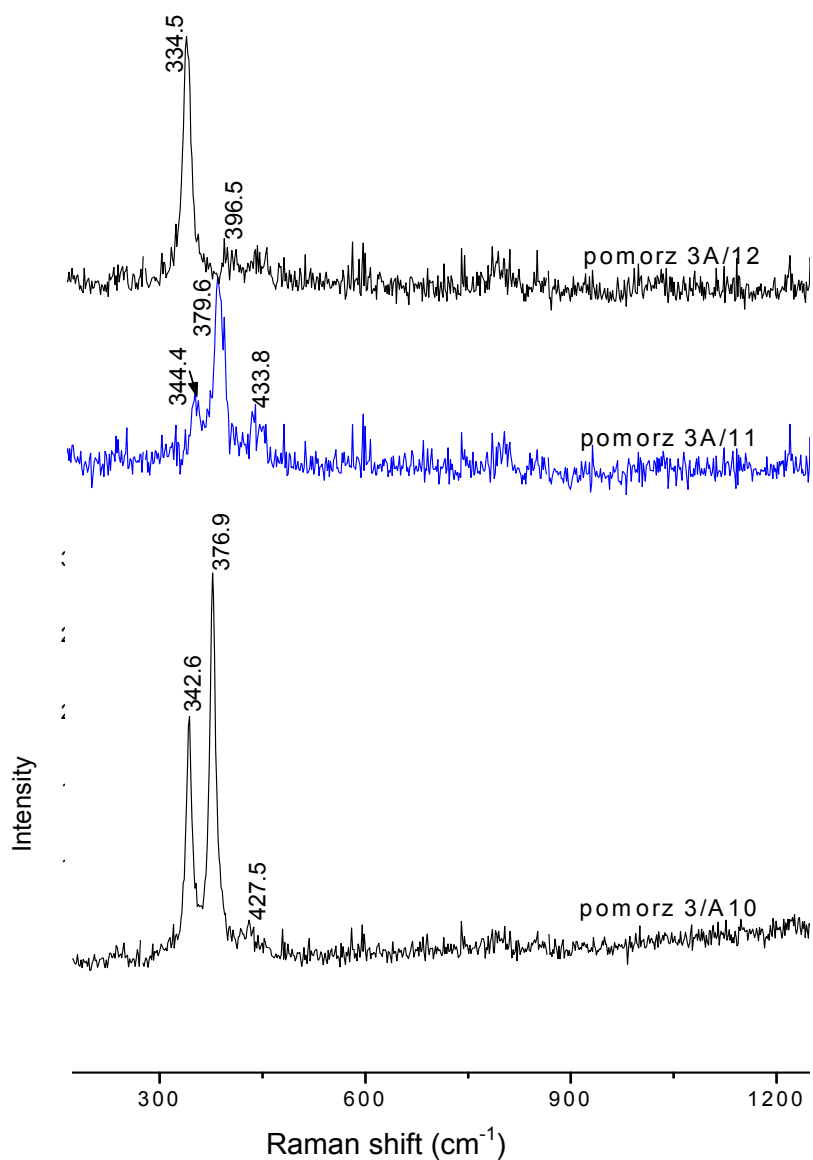


Fig. 25. Widma ramanowskie, punkty pomiarowe: pomorz 3/A10 i pomorz 3/A11 – piryt, pomorz 3/A12 – oksysiarzeczek?; preparat Pomorz 3, kopalnia Pomorzany; pomiary wykonano na Uniwersytecie w Leoben, Austria.

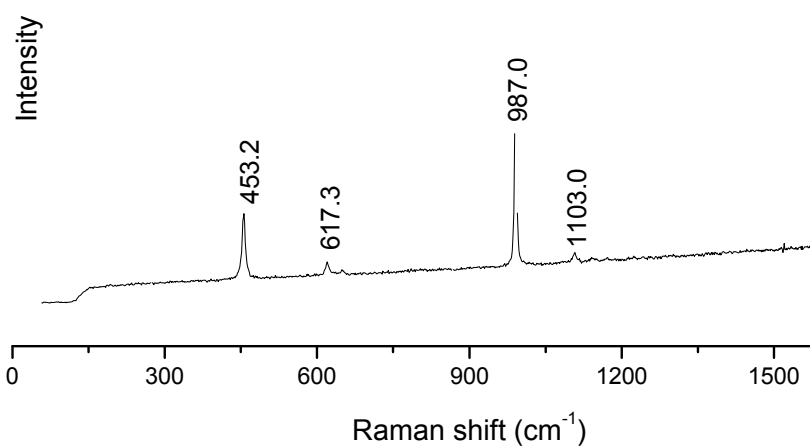


Fig. 26. Widmo ramanowskie, punkt pomiarowy pomorz 3/A13 - baryt; preparat Pomorz 3, kopalnia Pomorzany; pomiary wykonano na Uniwersytecie w Leoben, Austria.

Widma ramanowskie zmierzone w punktach A10 i A11 (**Fig. 25**) korelują się z widmem standardowym pirytu (patrz: biblioteka widm, **załącznik 3**), natomiast w punkcie pomiarowym A12 badanego preparatu nie stwierdzono obecności FeS_2 , pomimo że po obserwacjach pod mikroskopem optycznym badana próbka wykazuje własności markasytu. Minerale w tym punkcie zawiera śladowe ilości tlenu (**Tabela 16**), zatem może to być oksysiarczek? W badanym preparacie zebrano również widmo barytu (punkt A13; **Fig. 26**) - minerału, który towarzyszy kruszcom cynku i ołowiu. Zmierzone widmo barytu jest identyczne z jego standardem (patrz: biblioteka widm, **załącznik 3**).

Wyniki pomiarów rudy w preparacie Pomorz 3 i Pomorz 4 spektrometrem ramanowskim wykonane na Uniwersytecie w Leoben zestawiono w postaci tabel zbiorczych i zamieszczono w **załączniku 4**.

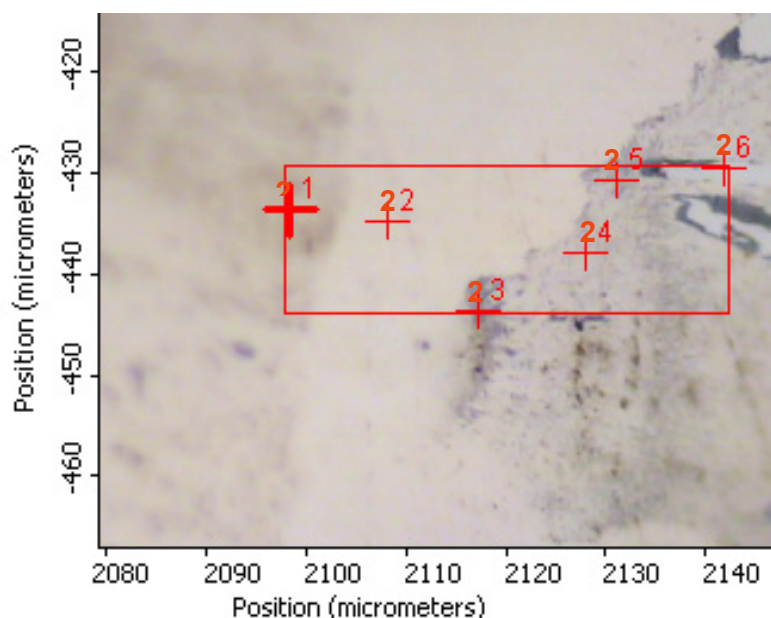


Fig. 27. Fotomikrografia w świetle odbitym pirytu – punkt 21, oksysiarczków Fe – punkty od 22 do 25 oraz markasytu – punkt 26; preparat Pomorz 3/A, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy spektrometrem Ramana (21-26).

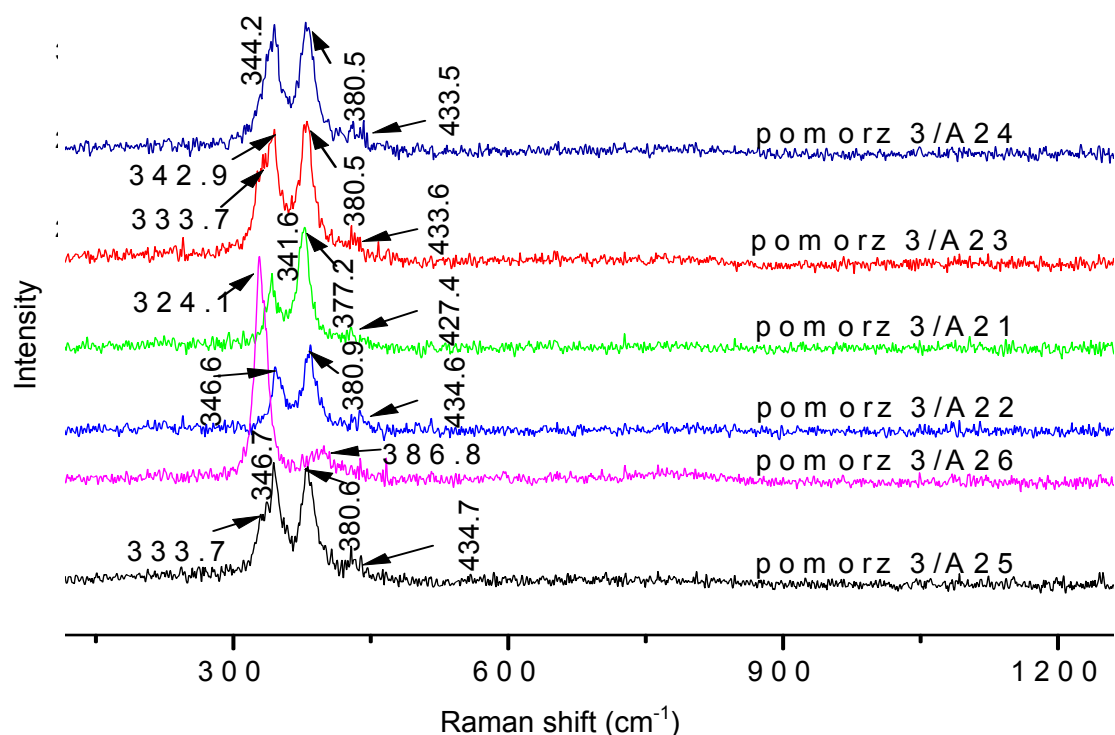


Fig. 28. Widma ramanowskie, punkty pomiarowe: pomorz 3/A21 – piryt, pomorz 3/A22 ÷ pomorz 3/A25 – oksysiaczki Fe, pomorz 3/A26 – markasyt; preparat Pomorz 3, kopalnia Pomorzany; pomiary wykonano w IFJ PAN, Kraków.

Pomiary preparatu Pomorz 3 wykonane spektrometrem Ramana w IFJ PAN w Krakowie potwierdziły obecność grupy minerałów, która nie wykazuje korelacji ze standardami pirytu, markasytu, jak i innych minerałów rudnych Zn-Pb. Po obserwacjach mikroskopowych w świetle odbitym (**Fig. 27**), podczas których w badanym preparacie rozpoznano FeS₂ oraz oksysiaczki, zmierzono widma ramanowskie tych minerałów, a następnie przeprowadzono ich analizę. Z pomierzonych widm wynika, co zaznaczono już wyżej, że oprócz widm pirytu (punkt A21) i markasytu (punkt A26), które bardzo dobrze korelują się z ich widmami standardowymi, stwierdzono w pozostałych punktach (A22, A23, A24, A25) brak zgodności ze standardami minerałów rudnych (**Fig. 28**). To kolejny dowód na wystąpienia w złożach górnośląskich oksysiaczków.

6.2.2. Ruda siarczkowa Zn-Pb, preparat Pomorz 4, kopalnia Pomorzany

Próbka rudy zawarta w preparacie Pomorz 4 była kolejną próbką, którą poddano badaniom składu mineralnego. Po rozpoznaniu minerałów budujących rudę (**Fig. 30**) przeprowadzono pomiary przy użyciu spektroskopii Ramana (**Fig. 31, 33**). Analizę próbki przeprowadzono w obszarze pomiarowym A (**Fig. 29**).

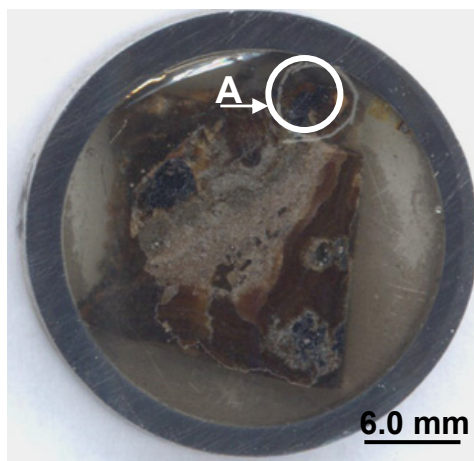


Fig. 29. Preparat Pomorz 4, kopalnia Pomorzany; zdjęcie makro; A – obszar pomiarowy.

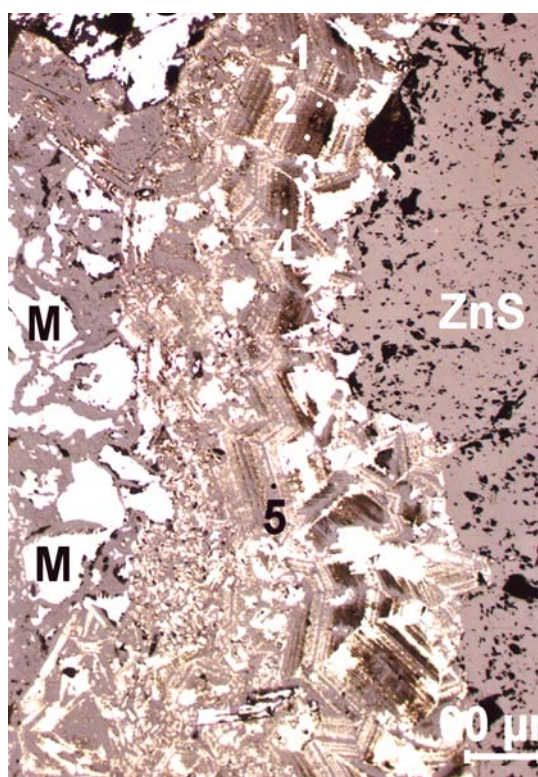


Fig. 30. Fotomikrografia w świetle odbitym pirytu zonalnego zastępowanego przez limonit-getyt (1, 2, 3, 4, 5); G – galena, M - markasyt; preparat Pomorz 4, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy spektrometrem Ramana (1–5).

Obserwacje mikroskopowe w świetle odbitym wykazały obecność w tym preparacie sfalerytu, galeny, pirytu i markasytu (**Fig. 30**), a także uwodnionych tlenków żelaza (limonitu i getytu). Na fotomikrografiach (**Fig. 30 i 32**) widoczny jest proces zastępowania pirytu zonalnego przez limonit-getyt.

Ze względu na to, że rozpoznane w preparacie Pomorz 4 minerały nie mają większego znaczenia dla podejmowanej w rozprawie problematyki badawczej, wykonano tutaj jedynie

pomiar i analizę widm ramanowskich w określonych punktach preparatu. Pomiary przeprowadzono na Uniwersytecie w Leoben (Pomorz 4, punkty: A1 - A5; **Fig. 31**) oraz w IFJ PAN w Krakowie (Pomorz 4, punkty: A11 - A15; **Fig. 33**). Zmierzone widma porównano ze standardem getytu (patrz: bibliotek widm; **załącznik 3**) i stwierdzono bardzo dobrą korelację między nimi. Widoczna jest zgodność większości numerów falowych oraz przypisanych im intensywności. Zaobserwowano również duże podobieństwo między sobą widm zmierzonych w poszczególnych punktach, dlatego w pracy zaprezentowano tylko niektóre widma ramanowskie.

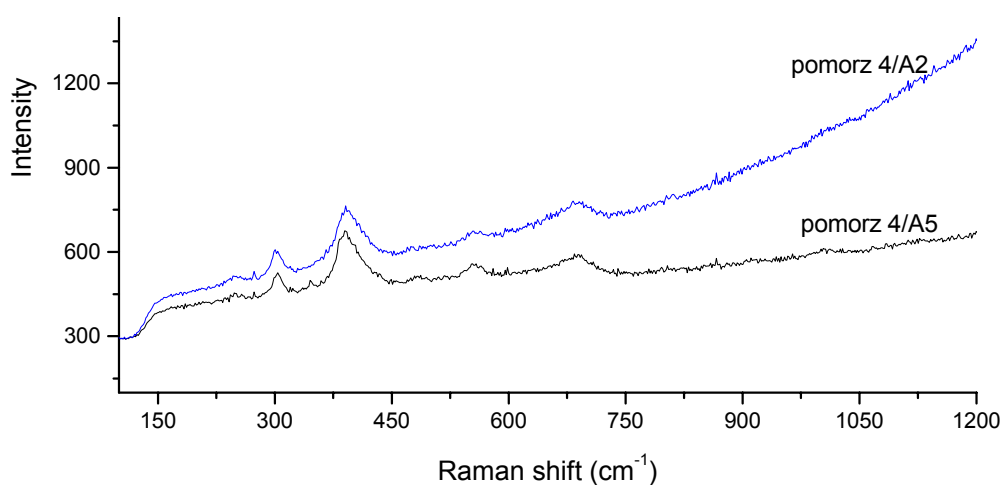


Fig. 31. Widma ramanowskie getytu; preparat Pomorz 4, kopalnia Pomorzany; pomiary wykonano na Uniwersytecie w Leoben, Austria.

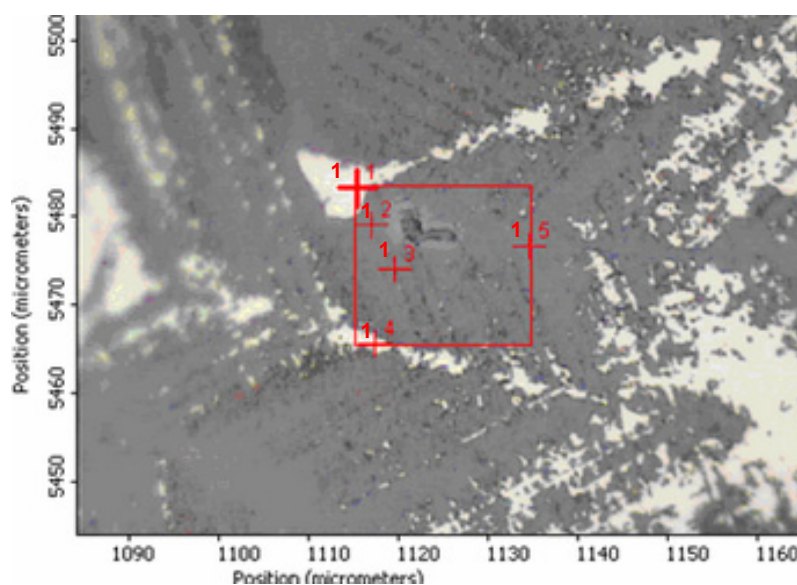


Fig. 32. Fotomikrografia w świetle odbitym pirytu zonalnego zastępowanego przez limonit-getyt; preparat Pomorz 4, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy spektrometrem Ramana (11-15).

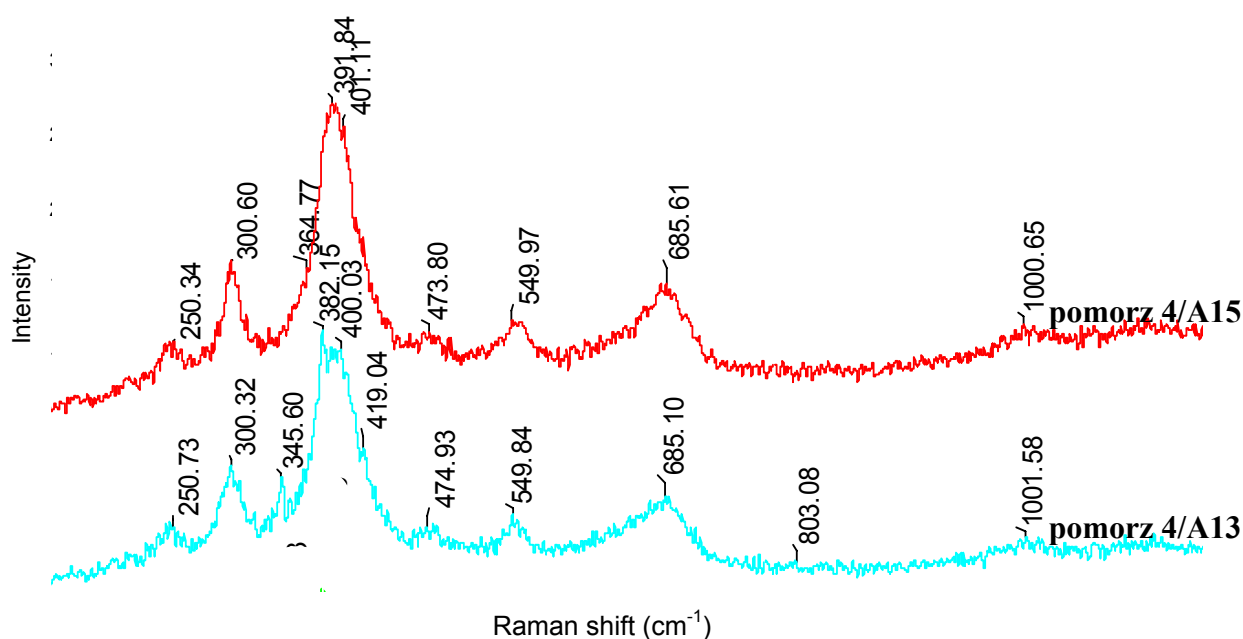


Fig. 33. Widma ramanowskie badanej rudy, punkty: pomorz 4A/13, pomorz 4/A15 – getyt; preparat Pomorz 4, kopalnia Pomorzany; pomiary wykonano w IFJ PAN, Kraków.

Pomiary spektrometrem Ramana potwierdziły wcześniejsze badania mikroskopowe (**Fig. 32**): w preparacie Pomorz 4 obecny jest getyt (prawdopodobnie również limonit – brak standardu), który zastępuje pierwotnie występujący piryt.

6.2.3. Ruda siarczkowa Zn-Pb, preparat Pomorz 14, kopalnia Pomorzany

Do analizy następnej próbki rudy w preparacie Pomorz 14 wykorzystano, poza użytym do tej pory mikroskopem optycznym oraz spektrometrem Ramana, elektronowy mikroskop skaningowy (SEM) z przystawką analityczną EDS. Badania przeprowadzono w obszarach pomiarowych A i B (**Fig. 34**).

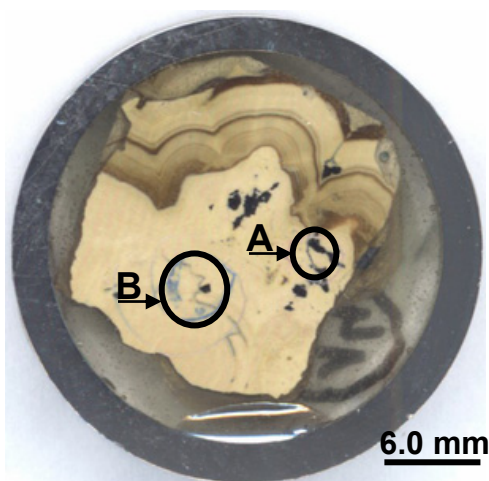


Fig. 34. Preparat Pomorz 14, kopalnia Pomorzany, zdjęcie makro; A, B – obszary pomiarowe.

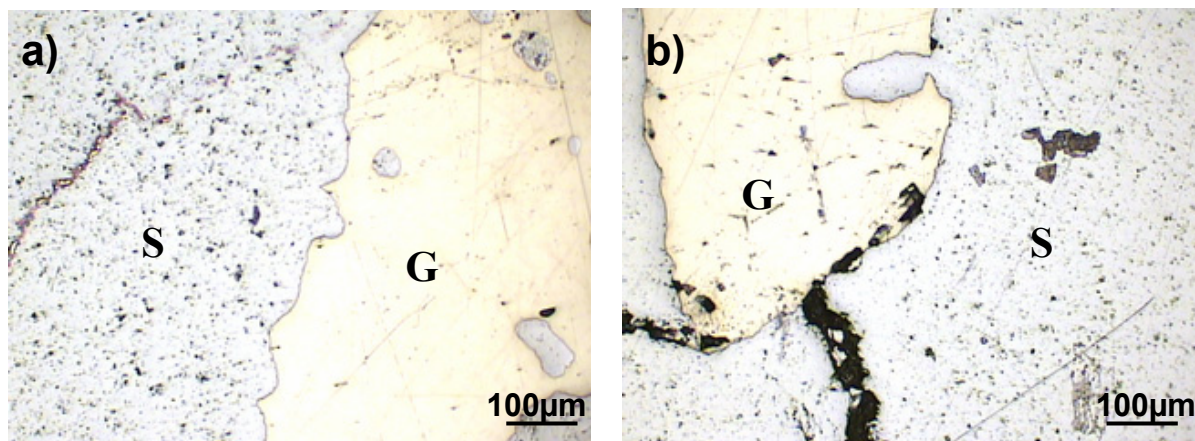


Fig. 35. Fotomikrografie w świetle odbitym galeny (G) oraz sfalerytu (S), preparat Pomorz 14: a) obszar pomiarowy A, b) obszar pomiarowy B, kopalnia Pomorzany.

Podczas badań mikroskopowych w świetle odbitym rozpoznano, w obszarach pomiarowych A i B preparatu, dwa główne minerały rudne złóż górnośląskich: sfaleryt oraz galenę (**Fig. 35**). Obserwacje powierzchni badanej rudy za pomocą SEM również wykazały obecność tychże minerałów. **Figura 36** przedstawia obraz skaningowy galeny (szary) oraz sfalerytu (ciemnoszary) przy powiększeniu 110x, a na obrazach skaningowych (**Fig. 37**) widoczny jest sfaleryt (powiększenie 800x).

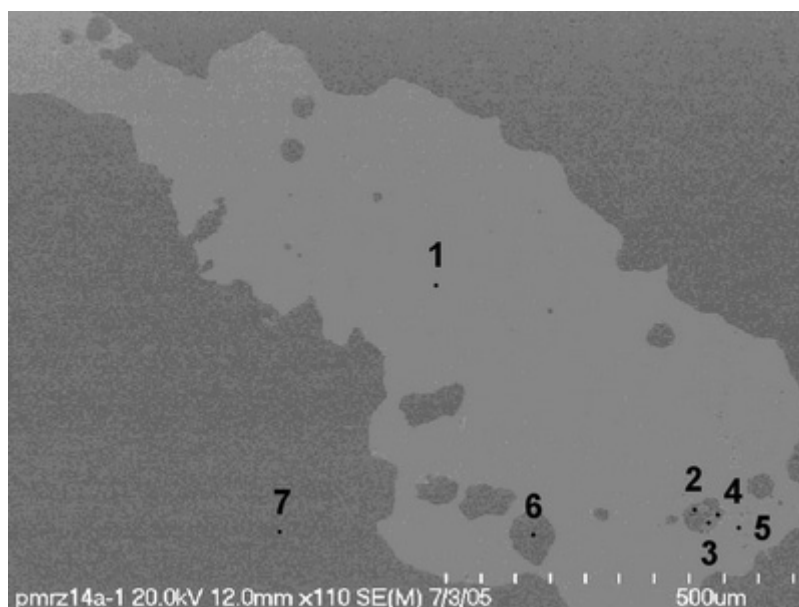


Fig. 36. Obraz skaningowy galeny (szary) i sfalerytu (ciemnoszary) przy powiększeniu 110x; preparat Pomorz 14, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy chemicznej A1-A7.

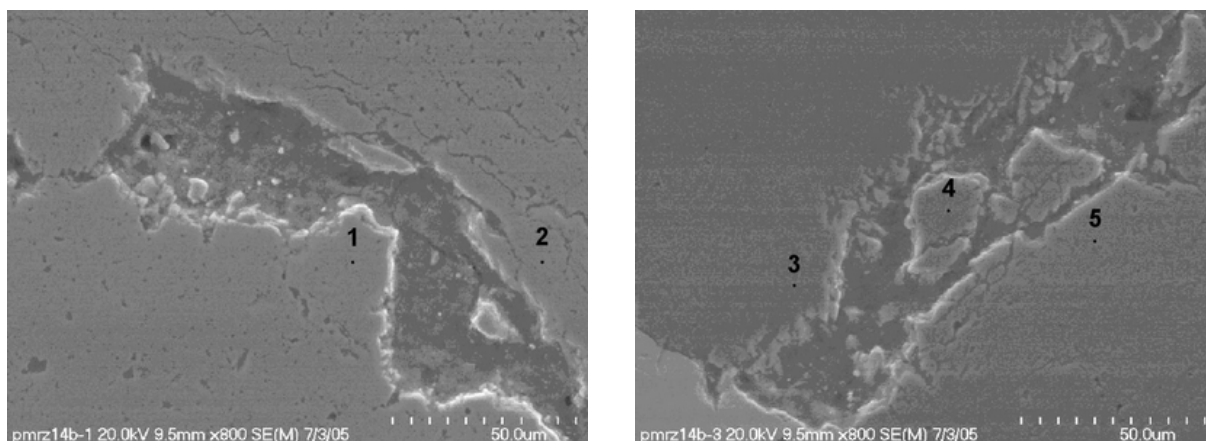


Fig. 37. Obrazy skaningowe sfalerytu przy powiększeniu 800x; preparat Pomorz 14, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy chemicznej B1 i B2 oraz B3 - B5.

W zaznaczonych na obrazach skaningowych punktach pomiarowych (A1 - A7 oraz B1 - B5; **Fig. 36 i 37**) określono skład chemiczny badanych minerałów. Wykonana analiza chemiczna potwierdziła wyniki wcześniejszych badań preparatu Pomorz 14, w którym obecna jest galena i sfaleryt. Galena (punkt A1) posiada wzorcową koncentrację ołowiu (86.63 % wag. Pb) i siarki (13.37 % wag. S), natomiast wynik analizy składu chemicznego galeny w innym punkcie (A5) odrzucono ze względu na duży błąd pomiaru. Badany sfaleryt w swoim składzie zawiera do 68.04 % wag., średnio 66.56 % wag. cynku oraz do 33.07 % wag., średnio 31.90 % wag. siarki. Jest to czysty sfaleryt bez domieszek żelaza, posiada jednak domieszki kadmu - pierwiastka toksycznego, będącego obok Pb, As i Tl przedmiotem niniejszej pracy. Koncentracje kadmu w sfalerycie dochodzą nawet do 2.11 % wag., średnio 1.22 % wag. Cd, podczas gdy tło geochemiczne kadmu wynosi 0.00001 % wag. (Wedepohl, 1995). Wyniki analizy składu chemicznego badanych minerałów przedstawiono w **tabeli 18**.

Tabela 18. Skład chemiczny galeny i sfalerytu; preparat Pomorz 14, kopalnia Pomorzany (% wag./mol).

Punkt pomiaru	S	Zn	Cd	Pb	Σ	Wzór chemiczny
Pomorz 14/A1	13.37 1.0000	≤ 0.04	≤ 0.05	86.63 1.0017	100.09	PbS
Pomorz 14/A2	32.28 1.0088	66.56 1.0240	1.17 0.0104	≤ 0.04	100.05	ZnS
Pomorz 14/A3	33.07 1.0334	65.32 1.0049	1.61 0.0143	≤ 0.04	100.04	ZnS
Pomorz 14/A4	32.71 1.0222	62.76 0.9655	1.33 0.0118	3.18 0.0154	99.98	ZnS
Pomorz 14/A6	32.33 1.0103	67.67 1.0411	≤ 0.03	≤ 0.04	100.07	ZnS
Pomorz 14/A7	31.91 0.9972	67.17 1.0334	0.92 0.0082	≤ 0.04	100.04	ZnS
Pomorz 14/B1	31.98 0.9994	66.75 1.0269	1.26 0.0112	≤ 0.04	100.03	ZnS
Pomorz 14/B2	31.00 0.9688	67.82 1.0434	1.18 0.0105	≤ 0.04	100.04	ZnS
Pomorz 14/B3	30.58 0.9556	68.04 1.0468	1.39 0.0124	≤ 0.04	100.05	ZnS
Pomorz 14/B4	31.45 0.9828	67.34 1.0360	1.21 0.0108	≤ 0.04	100.04	ZnS
Pomorz 14/B5	31.72 0.9913	66.17 1.0180	2.11 0.0188	≤ 0.04	100.04	ZnS
minimum ^{*)}	30.58	62.76	≤ 0.03			
maksimum ^{*)}	33.07	68.04	2.11			
średnia ^{*)}	31.90	66.56	1.22			
odch. standardowe	±0.756	±1.569	±0.531			
tło geochemiczne, wg Wedepohl, 1995 [%]	0.07	0.0065	0.00001			

Brakujący punkt pomiarowy odrzucono ze względu na zbyt duży błąd analizy;

^{*)} policzono dla ZnS [%].

W ostatnim etapie badania minerałów w preparacie Pomorz 14 był pomiar widm tych minerałów za pomocą spektrometru Ramana. Łącznie wykonano cztery pomiary: po dwa w polu pomiarowym A (**Fig. 38**) i B (**Fig. 40**). Zmierzone w punktach A11 i B11 widma w większości dobrze korelują się z widmem standardowym galeny. Podobnie jest w przypadku widm zebranych w punktach A12 i B12 – są one porównywalne z widmami standardowymi sfalerytu. Główne piki w zmierzonych widmach wykazują zgodność z widmami standardowymi galeny i sfalerytu (patrz: bibliotek widm, **załącznik 3**), słabiej

widoczne są jedynie piki o niższej intensywności, które nie mają większego znaczenia w końcowej interpretacji. Wyniki przeprowadzonych pomiarów spektrometrem Ramana potwierdziły obecność w badanej rudzie siarczku cynku i ołowiu. Opisane widma ramanowskie minerałów rudnych przedstawiono na **figurach 39 i 41**.

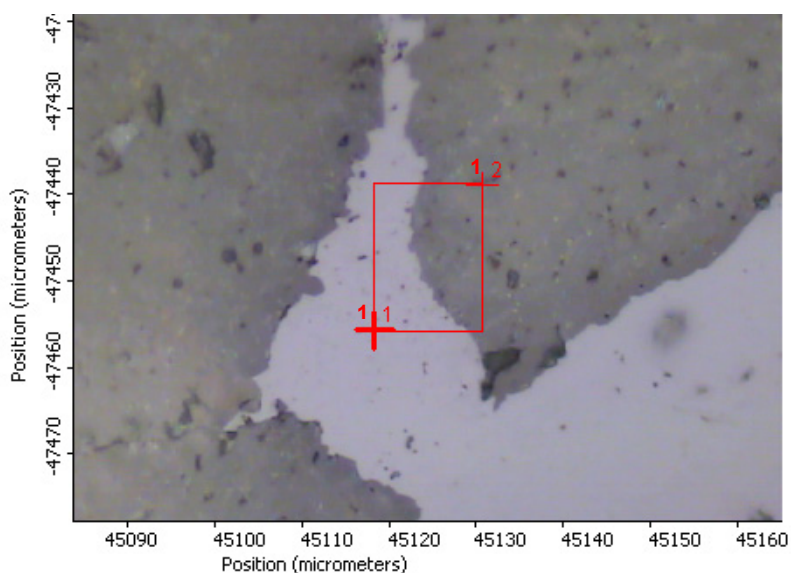


Fig. 38. Fotomikrografia w świetle odbitym galeny (11) i sfalerytu (12), preparat Pomorz 14, obszar pomiarowy A, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy spektrometrem Ramana (11, 12).

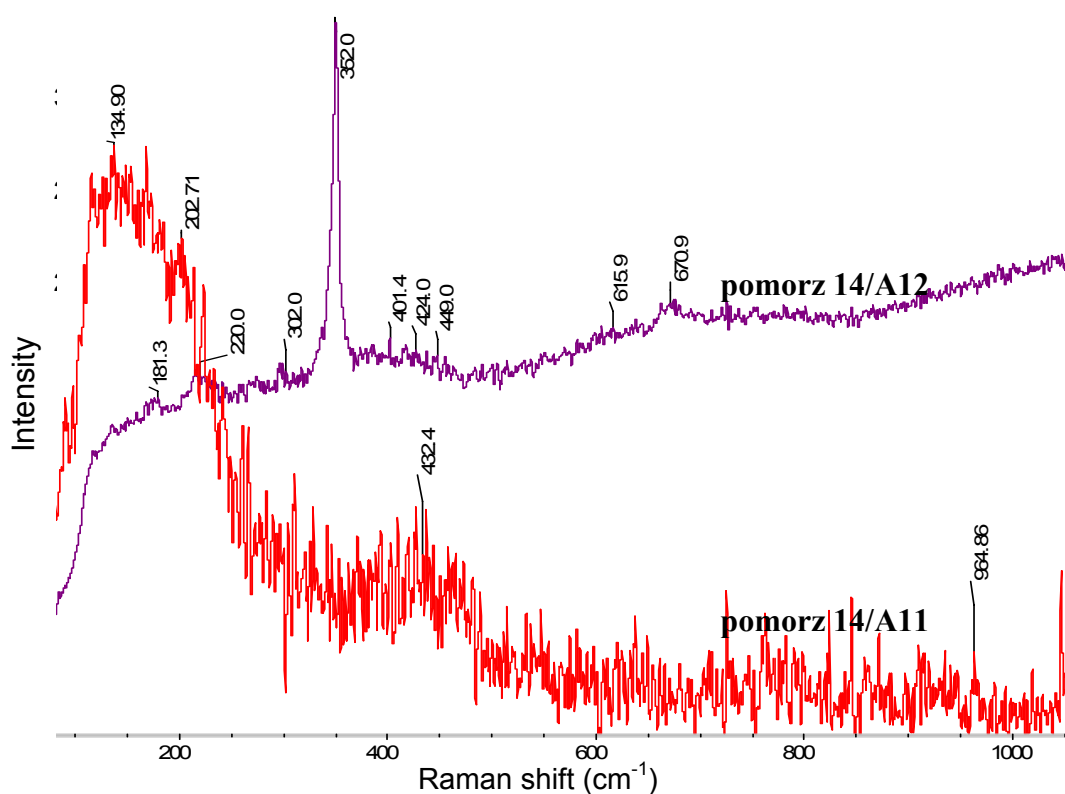


Fig. 39. Widma ramanowskie galeny (pomorz 14/A11) oraz sfalerytu (pomorz 14/A12); preparat Pomorz 14, kopalnia Pomorzany; pomiary wykonano w IFJ PAN, Kraków.

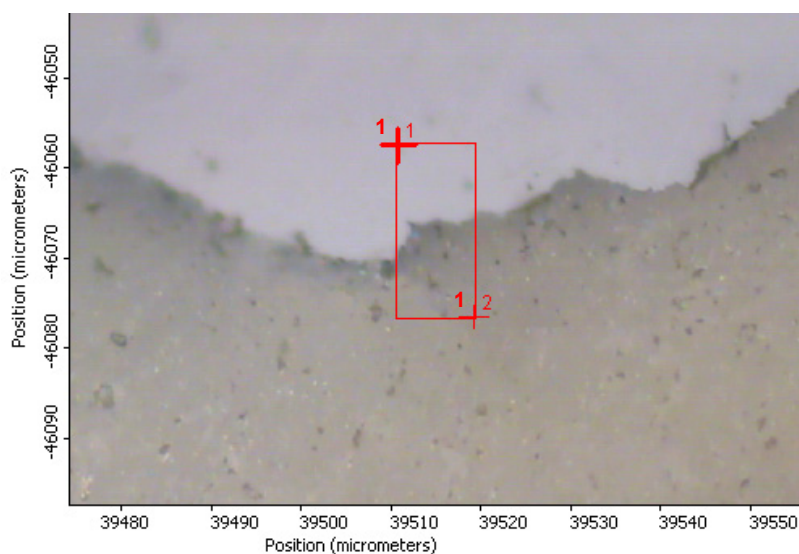


Fig. 40. Fotomikrografia w świetle odbitym galeny (11) i sfalerytu (12), preparat Pomorz 14, obszar pomiarowy B, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy spektrometrem Ramana (11, 12).

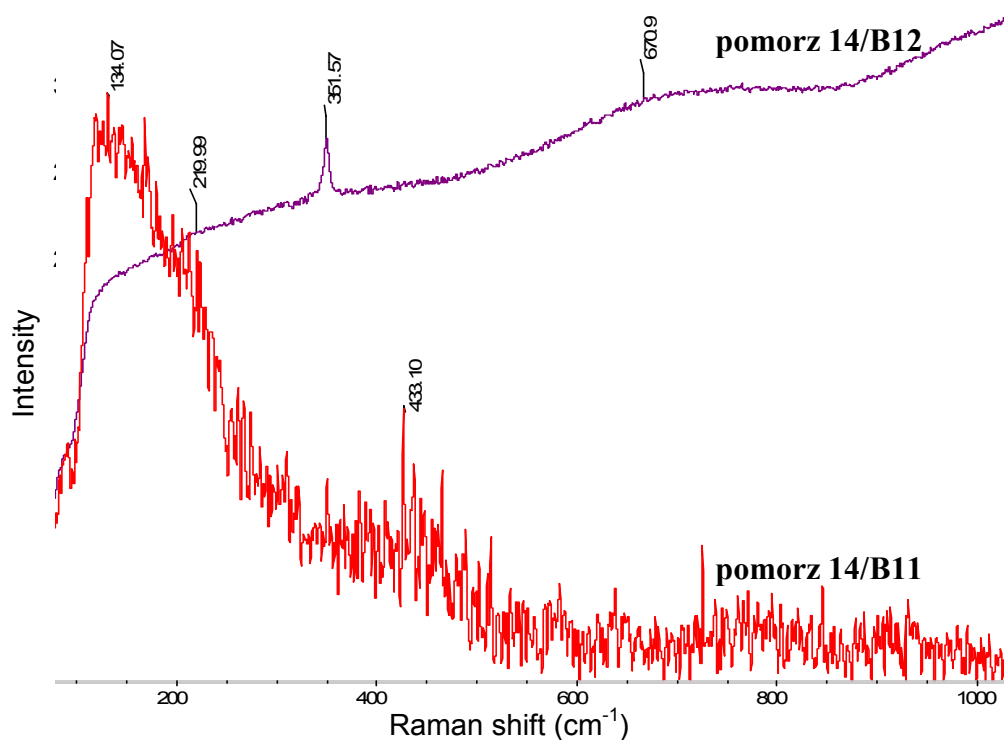


Fig. 41. Widma ramanowskie galeny (pomorz 14/B11) oraz sfalerytu (pomorz 14/B12); preparat Pomorz 14, kopalnia Pomorzany; pomiary wykonano w IFJ PAN, Kraków.

6.2.4. Ruda siarczkowa Zn-Pb, preparat Pomorz 23, kopalnia Pomorzany

Dla preparatu Pomorz 23 wykonano badania za pomocą: mikroskopu optycznego do światła odbitego, elektronowego mikroskopu skaningowego oraz spektrometru Ramana. Pomiary przeprowadzono w obszarze A (**Fig. 42**).

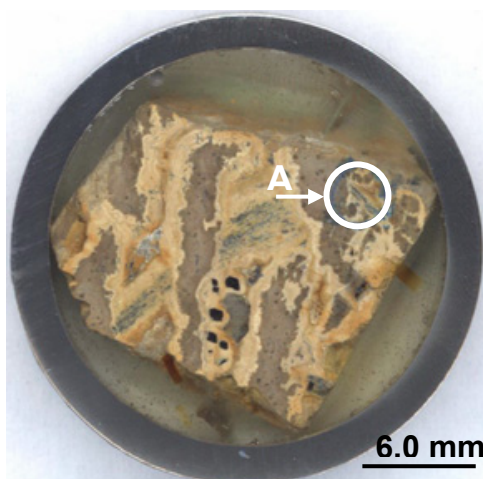


Fig. 42. Preparat Pomorz 23, kopalnia Pomorzany, zdjęcie makro; A – obszar pomiarowy.

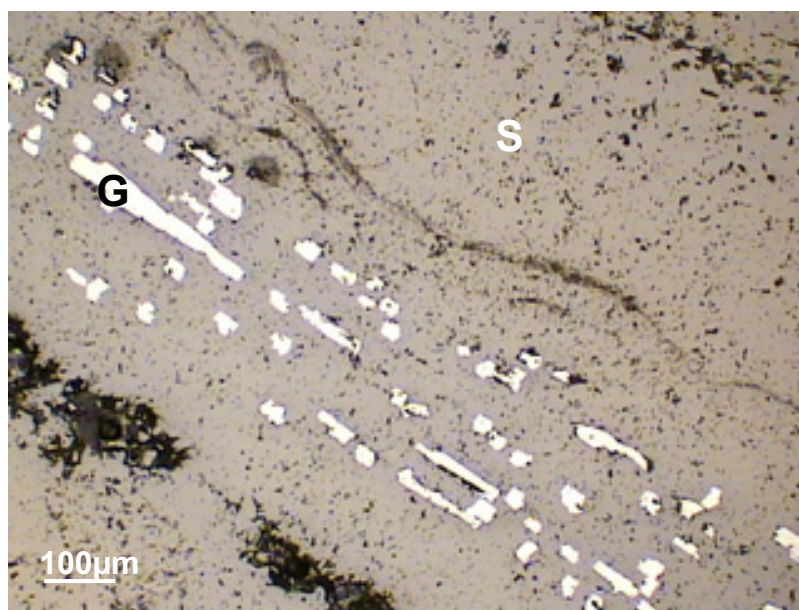


Fig. 43. Fotomikrografia w świetle odbitym pręcikowej galeny (G) w matrycy sfalerytu (S); preparat Pomorz 23, kopalnia Pomorzany.

Podczas badań mikroskopowych w świetle odbitym w badanej rudzie rozpoznano dwa minerały: sfaleryt oraz galenę pręcikową (**Fig. 43**). Przeprowadzone badania skaningowe potwierdziły obecność tychże minerałów. Zauważono również ciekawą powierzchnię mineralną, jak gdyby minerału pośredniego między sfalerytem a galeną. W dyskusji stwierdzono, że prawdopodobnie jest to sfaleryt pokryty cienką warstewką (ok. 1 μm) galeny.

Na **figurze 44** przedstawiono obraz skaningowy przecikowej galeny (biały) w matrycy ZnS (szary) przy powiększeniu 110x, a na **figurze 45** ten sam obraz przy wyższym powiększeniu 500x. Obraz skaningowy cienkiej warstewki galeny nałożonej na sfaleryt w powiększeniu 2000x przedstawia **figura 46**.

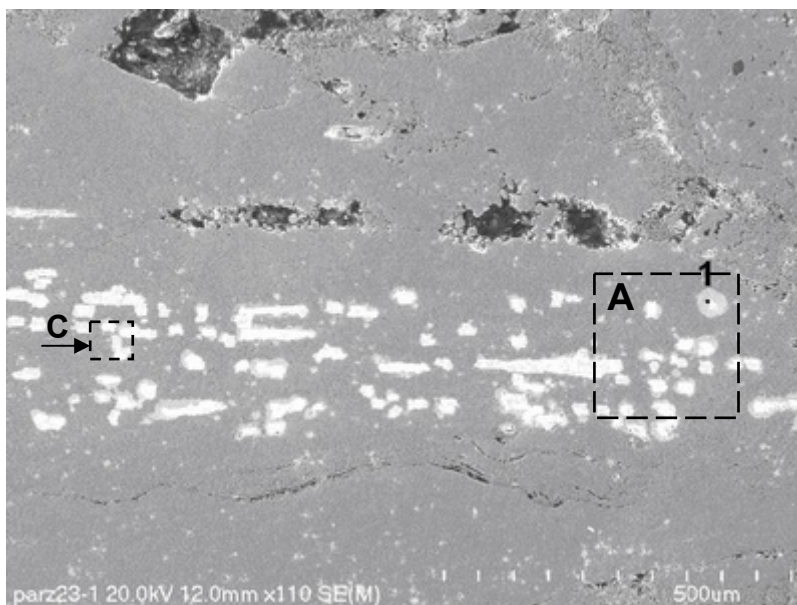


Fig. 44. Obraz skaningowy przecikowej galeny (biały) w matrycy ZnS (szary), powiększenie 110x; preparat Pomorz 23. Położenie punktu analizy chemicznej A1 w obszarze pomiarowym A (**Fig. 45**); C - obszar pomiarowy dla badań ramanowskich (**Fig. 47**).

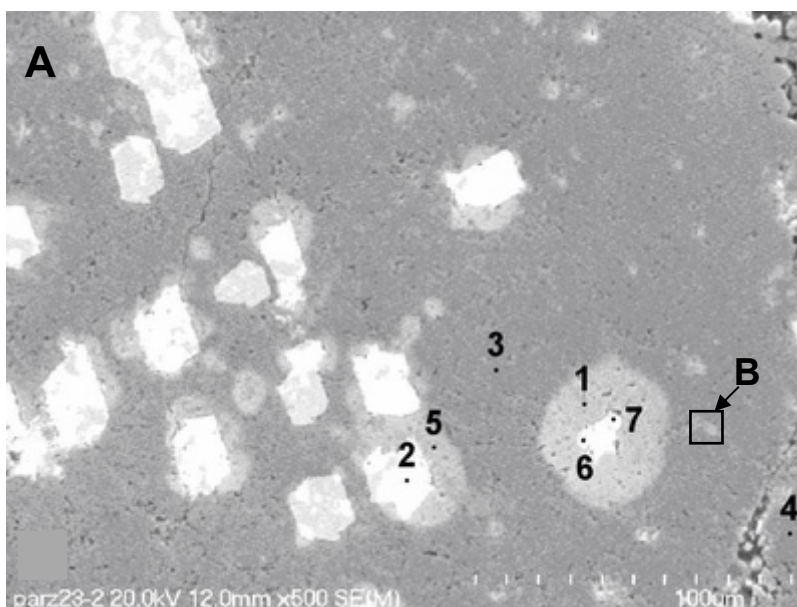


Fig. 45. Obraz skaningowy przecikowej galeny (biały) w matrycy ZnS (szary), obszar pomiarowy A (**Fig. 44**), powiększenie 500x; preparat Pomorz 23, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy chemicznej A1 - A7; B – obszar pomiarowy (**Fig. 46**).

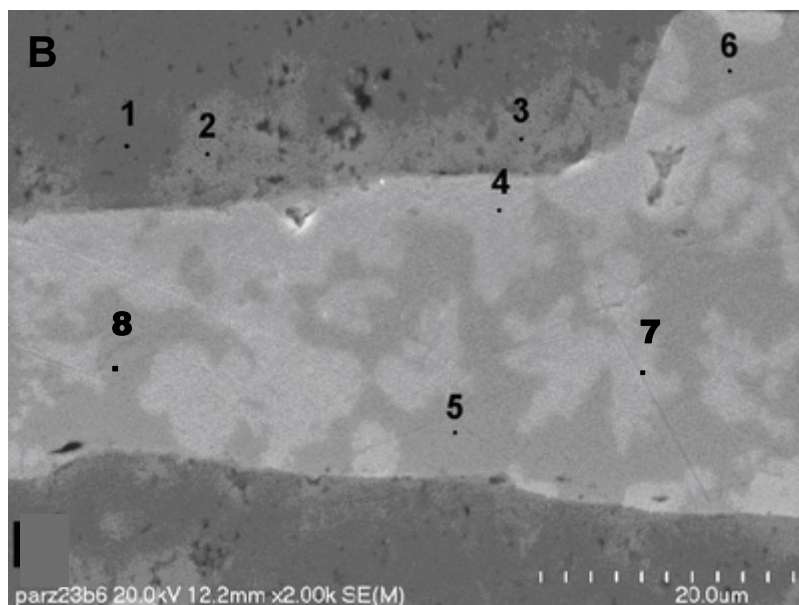


Fig. 46. Obraz skaningowy sfalerytu (ciemnoszary) i prawdopodobnie cienkiej warstwy galeny na powierzchni sfalerytu (jasnoszary), obszar pomiarowy B (**Fig. 45**), powiększenie 2000x; preparat Pomorz 23, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy chemicznej B1 - B6.

W ustalonych punktach pomiarowych (A1 - A7 oraz B1 - B6) przeprowadzono analizę chemiczną minerałów badanej rudy. Zidentyfikowany sfaleryt zawiera w swoim składzie do 72.84 % wag., średnio 68.37 % wag. Zn oraz do 32.37 % wag., średnio 30.22 % wag. S. Jest to czysty sfaleryt, nie posiada on domieszek Fe czy Cd. Śladowe ilości Al i Cr, będące zanieczyszczeniem preparatu, nie mają większego znaczenia. Część wyników analizy składu chemicznego (punkty A2, A6, A7) odrzucono ze względu na duży błąd pomiaru. W niektórych punktach (B4 – B8) badanego preparatu zaobserwowano wysoką zawartość Zn (do 9.29 % wag., średnio 6.29 % wag.) w galenie, wyraźnie odbiegającą od mierzonych dotychczas wartości (**Tabela 18**). W tej sytuacji, co jest oczywiste, zmniejszeniu uległa ilość ołowiu w galenie, minimalnie tylko 75.31 % wag., średnio 79.58 % wag. Pb. Podczas próby interpretacji wysokiej zawartości cynku w galenie, odrzucono teorię o obecności nowego, pośredniego pomiędzy sfalerytem i galeną minerału, ponieważ pierwiastki te nie mogą podstawiać się w sieci krystalicznej ze względu na zbyt wysoką (powyżej 15 %) różnicę promieni jonowych Zn (153 pm) i Pb (181 pm). Ostatecznie stwierdzono, że prawdopodobnie przyczyną tej wysokiej zawartości Zn w galenie jest obecność cienkiej warstewki (ok. 1 μm) galeny utworzonej na powierzchni sfalerytu, ponieważ przy pomiarze mikroskopem skaningowym z przystawką EDS dochodzi do zmieszania składu chemicznego minerałów z warstwy o grubości 3 μm. Stwierdzenie to wymaga jednak dodatkowych badań. Preparat musi zostać ponownie przeanalizowany. Wyniki analizy składu chemicznego minerałów w badanym preparacie Pomorz 23 przedstawiono w **tabelach 19 i 20**.

Tabela 19. Skład chemiczny sfalerytu; preparat Pomorz 23, kopalnia Pomorzany (% wag./mol).

Punkt pomiaru	S	Zn	Al	Cr	Σ
Pomorz 23/A1	29.45 1.0000	66.73 1.1155	≤ 0.03	3.82 0.0798	100.13
Pomorz 23/A3	31.71 1.0000	68.29 1.0602	≤ 0.03	≤ 0.02	100.15
Pomorz 23/A4	32.37 1.0000	67.63 1.0286	≤ 0.03	≤ 0.02	100.15
Pomorz 23/A5	29.74 1.0000	66.38 1.0988	≤ 0.03	3.88 0.0803	100.13
Pomorz 23/B1	30.30 1.0000	69.06 1.1221	0.63 0.0222	≤ 0.02	100.11
Pomorz 23/B2	31.62 1.0000	67.65 1.0533	0.73 0.0246	≤ 0.02	100.12
Pomorz 23/B3	26.34 1.0000	72.84 1.3614	0.82 0.0332	≤ 0.02	100.12
minimum [%]	26.34	66.38			
maksimum [%]	32.37	72.84			
średnia [%]	30.22	68.37			
odch. standardowe [%]	±2.03	±2.17			
tło geochemiczne, wg Wedepohl, 1995 [%]	0.07	0.0065			

Pb ≤ 0.04 % wag.; Cd ≤ 0.03 % wag.; Fe ≤ 0.02 % wag.; Mn ≤ 0.01 % wag.;
brakujące punkty pomiarowe zostały odrzucone ze względu na zbyt duże błędy analizy

Tabela 20. Skład chemiczny galeny z wysoką zawartością cynku; preparat Pomorz 23, kopalnia Pomorzany (% wag./mol).

Punkt pomiaru	S	Zn	Pb	Al	Σ
Pomorz 23/B4	13.43 1.0001	4.62 0.1694	81.94 0.9433	≤ 0.05	100.15
Pomorz 23/B5	12.84 1.0003	3.89 0.1492	82.60 0.9948	0.66 0.0548	100.10
Pomorz 23/B6	14.99 1.0000	9.29 0.3051	75.31 0.7767	0.39 0.0040	100.09
Pomorz 23/B7	13.75 1.0000	8.74 0.3129	77.52 0.8716	≤ 0.05	100.17
Pomorz 23/B8	14.55 1.0000	4.92 0.1665	80.53 0.8556	≤ 0.05	100.16
minimum [%]	12.84	3.89	75.31		
maksimum [%]	14.99	9.29	82.60		
średnia [%]	13.91	6.29	79.58		
odch. standardowe [%]	±0.86	±2.52	±3.09		
tło geochemiczne, wg Wedepohl, 1995 [%]	0.07	0.0065	0.0015		

Cr ≤ 0.05 % wag.; Cd ≤ 0.03 % wag.; Fe ≤ 0.02 % wag.; Mn ≤ 0.01 % wag.;
błąd pomiaru wynosi ± 1 % zmierzonej wartości

Preparat Pomorz 23 poddano również analizie spektrometrem Ramana, w celu potwierdzenia składu mineralnego określonego we wcześniejszych badaniach. Fotomikrografię obszaru pomiarowego C, w którym wykonano analizy mikroskopii ramanowskiej, zaprezentowano na **figurze 47**. Zmierzone widma galeny (punkt C1, C2) porównywalne są z jej widmem standardowym. Wykonane pomiary próbki sfalerytu (punkt C3, C4) również wykazują korelację ze standardowym sfalerytem. Główne piki w zmierzonych widmach wykazują zgodność z widmami standardowymi galeny i sfalerytu (patrz: bibliotek widm; **załącznik 3**), natomiast brak pików o niższej intensywności nie ma wpływu na końcową identyfikację danego minerału. Wyniki przeprowadzonych pomiarów spektrometrem Ramana potwierdziły obecność w badanej rudzie siarczku ołowiu i cynku. Opisane widma ramanowskie minerałów rudnych przedstawia **figura 48**.

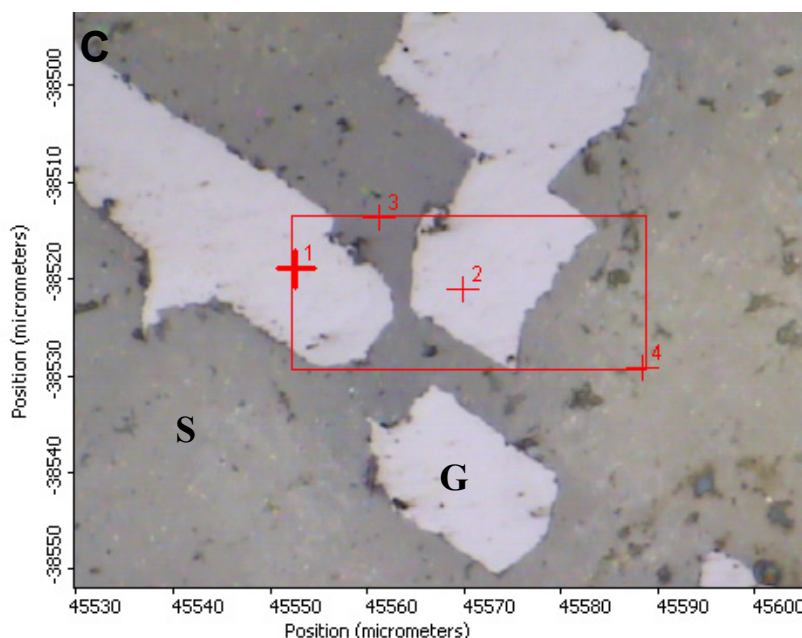


Fig. 47. Fotomikrografia w świetle odbitym pręcikowej galeny (G) w matrycy ZnS (S); preparat Pomorz 23, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy spektrometrem Ramana (1-4).

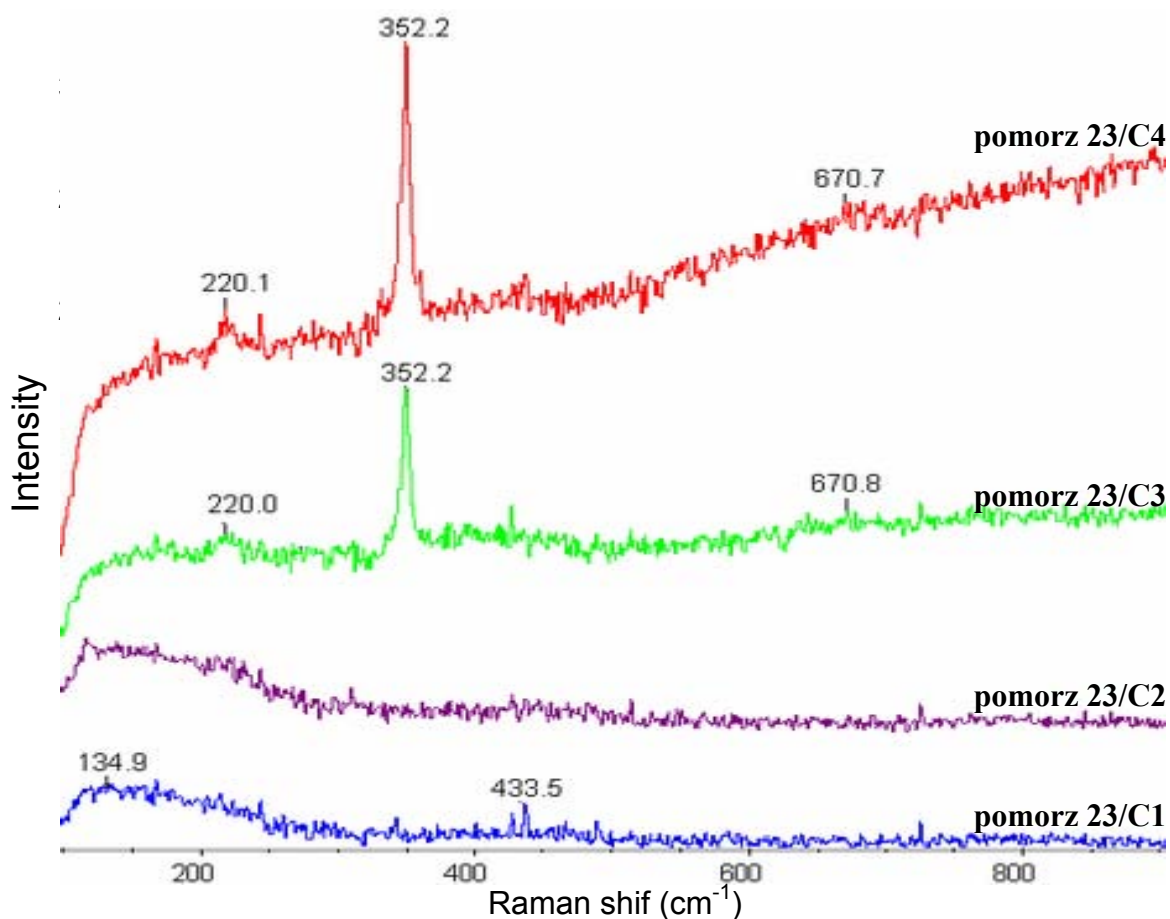


Fig. 48. Widma ramanowskie galeny (pomorz 23/C1, pomorz 23/C2) oraz sfalerytu (pomorz 23/C3, pomorz 23/C4); preparat Pomorz 23, kopalnia Pomorzany; pomiary wykonano w IFJ PAN, Kraków.

6.2.5. Ruda siarczkowa Zn-Pb, preparat Pomorz 40, kopalnia Pomorzany

Do pomiaru próbki rudy w preparacie Pomorz 40 zastosowano metodę mikroskopii optycznej, rentgenowskiej analizy spektralnej (mikrosonda) oraz spektroskopii jądrowej i ramanowskiej. Badania przeprowadzono w obszarach pomiarowych A i B (**Fig. 49**).

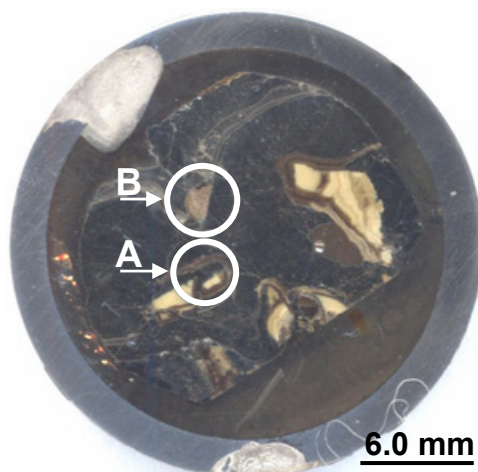


Fig. 49. Preparat Pomorz 40, kopalnia Pomorzany, zdjęcie makro; A, B – obszary pomiarowe.

Podczas badań mikroskopowych w świetle odbitym rozpoznano szereg minerałów rudnych złóż górnośląskich. Należały do nich: sfaleryt, piryt i markasyt. Zaobserwowano także grupę minerałów oksysiarczkowych, których obecność zostanie potwierdzona w kolejnych badaniach. Obserwacje mikroskopowe wykazały również wystąpienia bakteryjnego sfalerytu z zachowanymi koloniami bakterii redukującymi siarkę. Fotomikrografie minerałów w próbce rudy prezentują **figury 50 i 51**.

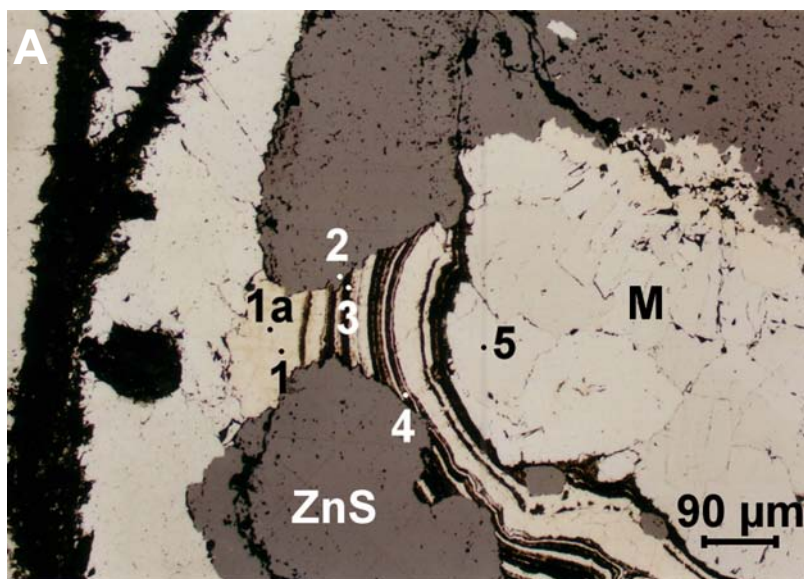


Fig. 50. Fotomikrografia w świetle odbitym pirytu (1a i 1), sfalerytu (2), oksysiarczków (3 i 4) oraz markasytu (M) zastępowanych przez sfaleryt; preparat Pomorz 40, obszar pomiarowy A, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy mikrosondą elektronową (1 - 5).

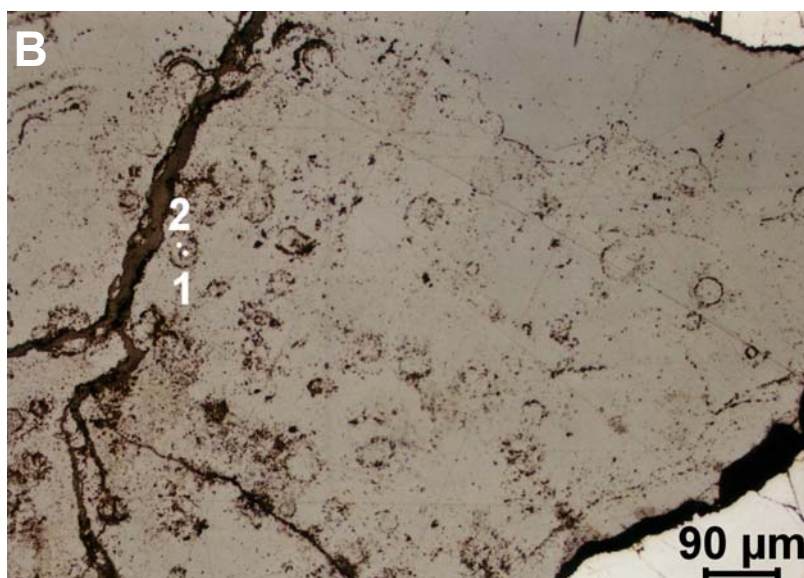


Fig. 51. Fotomikrografia bakteryjnego sfalerytu z zachowanymi koloniami bakterii redukującymi siarkę (1 i 2); preparat Pomorz 40, obszar pomiarowy B, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy mikrosondą elektronową (1-2).

Następnie przeprowadzono analizę chemiczną badanego preparatu. W próbce rudy stwierdzono wystąpienia minerałów siarczkowych cynku i żelaza. Sfaleryt w swoim składzie (wartości w % wag.), oprócz typowej zawartości cynku (średnio 65.42) i siarki (średnio 31.68), zawiera śladowe ilości żelaza (do 0.88) oraz arsenu (do 0.68) i tlenu (do 3.30). Ta podwyższona koncentracja arsenu i tlenu, w porównaniu ze spotykanymi wartościami arsenu w sfalerycie średnio 0.11 % wag. As (Harańczyk, 1965), może być spowodowana pomiarem składu chemicznego zarówno sfalerytu, występującego na powierzchni próbki, jak i oksysiarzków, obecnych w dolnej warstwie mierzonego punktu. Kolejno określono zawartość procentową pierwiastków w siarczkach żelaza: pirycie i markasycie. Średnia koncentracja żelaza i siarki w tych minerałach wynosi odpowiednio: 44.02 % wag. Fe i 51.40 % wag. S. Wartości te są niższe od typowego FeS₂ (46.55 % wag. Fe, 53.45 % wag. S; wg www.webmineral.com) ze względu na obecność śladowych ilości [w % wag.] arsenu (do 0.42) i ołowiu (0.59), a także tlenu (4.45), co może świadczyć o początkowej fazie zastępowania FeS₂ przez oksysiarzki Fe. Brakujące punkty pomiarowe zostały odrzucone ze względu na zbyt duże błędy analizy.

Skład chemiczny próbki w punkcie pomorz 40/A3, zawierającej znacznie obniżone koncentracje żelaza i siarki, odpowiednio: 35.48 % wag. Fe i 35.80 % wag. S, natomiast wysokie zawartości [w % wag.] ołowiu (2.68), arsenu (3.60) i tlenu (21.42), jest następnym dowodem na obecność oksysiarzków w rudach Zn-Pb Górnego Śląska. Warto również po raz kolejny zwrócić uwagę na 18 000 razy większą koncentrację arsenu niż wynosi jego tło geochemiczne (0.0002 % wag.; Wedepohl, 1995).

Wykonana analiza chemiczna potwierdziła wcześniejsze obserwacje mikroskopowe. W próbce Pomorz 40 obecne są następujące minerały: sfaleryt, piryt i markasyt oraz oksysiarzki Fe. Wyniki analizy składu chemicznego minerałów przedstawiono w **tabeli 21**.

Tabela 21. Skład chemiczny pirytu, markasytu, sfalerytu i oksyściarczku Fe; preparat Pomorz 40, kopalnia Pomorzany (% wag./mol).

Punkt pomiaru	S	Fe	As	Zn	Pb	O _{różnica}	Wzór chemiczny
Pomorz 40/A1	51.56 2.0004	45.21 1.0023	0.42 0.0070	0.21 0.0040	0.42 0.0025	2.18 0.1692	FeS ₂
Pomorz 40/A1a	50.95 2.0003	43.25 0.9703	0.38 0.0064	0.38 0.0073	0.59 0.0036	4.45 0.3494	FeS ₂
Pomorz 40/A5	51.03 1.9996	44.03 0.9859	0.42 0.0070	≤0.05	0.57 0.0035	3.90 0.3056	FeS ₂
Pomorz 40/A5 powtórzenie	52.04 2.0003	43.59 0.9574	0.17 0.0028	0.03 0.0006	0.23 0.0014	3.94 0.3029	FeS ₂
Pomorz 40/A2	30.59 0.9999	0.88 0.0164	0.38 0.0053	64.69 1.0410	0.16 0.0008	3.30 0.2157	ZnS
Pomorz 40/B2	32.76 1.0000	0.24 0.0042	0.68 0.0089	66.14 0.9939	≤0.05	0.13 0.0079	ZnS
Pomorz 40/A3	35.80 1.9995	35.48 1.1324	3.60 0.0858	1.06 0.0291	2.64 0.0228	21.42 2.3927	(Fe,Pb) ₁ (S,As) ₂ O ₂
minimum FeS ₂ [%]	50.95	43.25	0.17	≤0.05	0.23	2.18	
maksimum FeS ₂ [%]	52.04	45.21	0.42	0.38	0.59	4.45	
średnia FeS ₂ [%]	51.40	44.02	0.35	0.16	0.45	3.62	
odch. standardowe FeS ₂ [%]	±0.51	±0.86	±0.12	±0.17	±0.17	±0.99	
średnia ZnS [%]	31.68	0.56	0.53	65.42	0.16	1.72	
tło geochemiczne, wg Wedepohl, 1995 [%]	0.07	4.32	0.0002	0.0065	0.0015	47.2	

Błąd pomiaru wynosi ± 1 % zmierzonej wartości;
brakujące punkty pomiarowe zostały odrzucone ze względu na zbyt duże błędy analizy.

Za pomocą metody spektroskopii jądrowej wykonano badania preparatów, w których wcześniej analiza chemiczna wykazała obecność talu i/lub arsenu. Preparatem takim, oprócz omówionego Pomorz 3, jest preparat Pomorz 40.

W zmierzonym widmie (**Fig. 52**) promieniowania X próbki Pomorz 40, w obszarze B, widoczne są wyraźne linie emisyjne K α i K β cynku i K α siarki oraz linie żelaza i kadmu o mniejszej liczbie zliczeń, a także słabo zarysowane linie emisyjne K α i K β arsenu. Jest to widmo sfalerytu zawierającego domieszki Fe i Cd. Podobny skład pierwiastkowy, tylko z większą zawartością Fe, a mniejszą Zn, widoczny jest w widmie obszaru A, w którym obecne są również linie emisyjne L α i L β ołowiu oraz talu. Takie zestawienie pierwiastków, w połączeniu z wcześniejszymi obserwacjami badanej rudy, może sugerować, obok

występowania sfalerytu i siarczków żelaza, obecności oksysiarczków. O zdecydowanie mniejszej liczbie zliczeń odnotowano piki wapnia oraz bizmutu (w znikomych ilościach towarzyszy rudom Zn-Pb). W analizowanych widmach widoczne są również linie emisyjne takich pierwiastków jak: Co, Ga, Mn oraz Se, które tutaj nie mają większego znaczenia. Przy analizie preparatu trzeba pominąć linie emisyjne pochodzące od tytanu i chromu, których widma prawdopodobnie zostały zebrane z obudowy aparatury pomiarowej.

Analiza ilościowa wykonana metodą PIXE (Tabela 22) wykazała obecność (w % wag.) sfalerytu (do 64.36 Zn), zawierającego domieszki żelaza (do 0.37 Fe) i kadmu (do 0.04 Cd) oraz ołowiu (do 0.13 Pb), a także talu (do 732 ppm Tl) i arsenu (do 254 ppm As). Część żelaza, ołowiu, talu i arsenu może pochodzić również od innych związków, m. in. siarczków i oksysiarczków Fe.

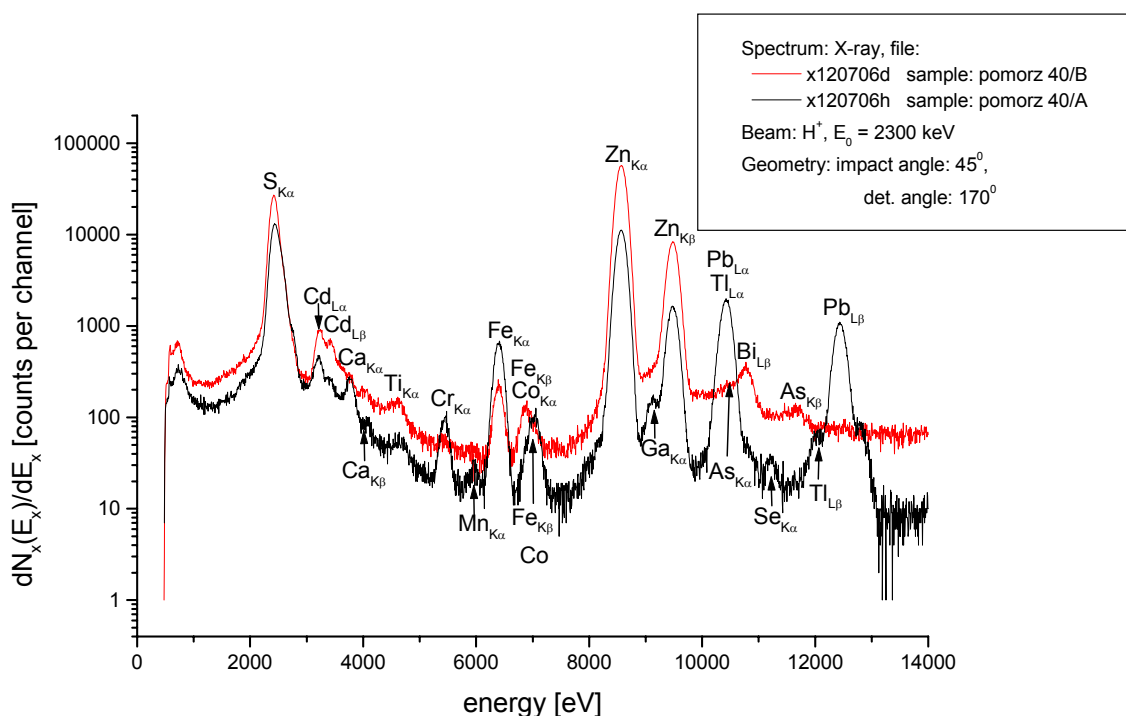


Fig. 52. Widmo promieniowania X, wzbudzonego w rudzie Zn-Pb wiązką protonów; pomiar wykonano w obszarze A i B, preparat Pomorz 40, kopalnia Pomorzany.

Tabela 22. Koncentracja pierwiastków w rudzie Zn-Pb, preparat Pomorz 40, kopalnia Pomorzany.

Preparat	Nr pomiaru	Fe [%]	Zn [%]	Pb [%]	Cd [%]	Tl [ppm]	As [ppm]
pomorz 40/B	xd.12	0.15	64.36	0.02	0.02	38	254
pomorz 40/A	xh.12	0.37	62.20	0.13	0.04	732	12.3
	<i>błąd pomiaru</i>	<i>0.05</i>	<i>1.14</i>	<i>0.03</i>	<i>0.02</i>	<i>16.9</i>	<i>10.4</i>

Opracowywanie wyników pomiarów prowadzonych metodą RBS (**Fig. 53**), o czym już nadmieniono wcześniej, nie należy do łatwych, jeśli badaniom poddawane są tak bogate pierwiastkowo próbki, jak rudy Zn-Pb, dlatego też wyniki analizy RBS zostaną przedstawione w kolejnych pracach naukowych.

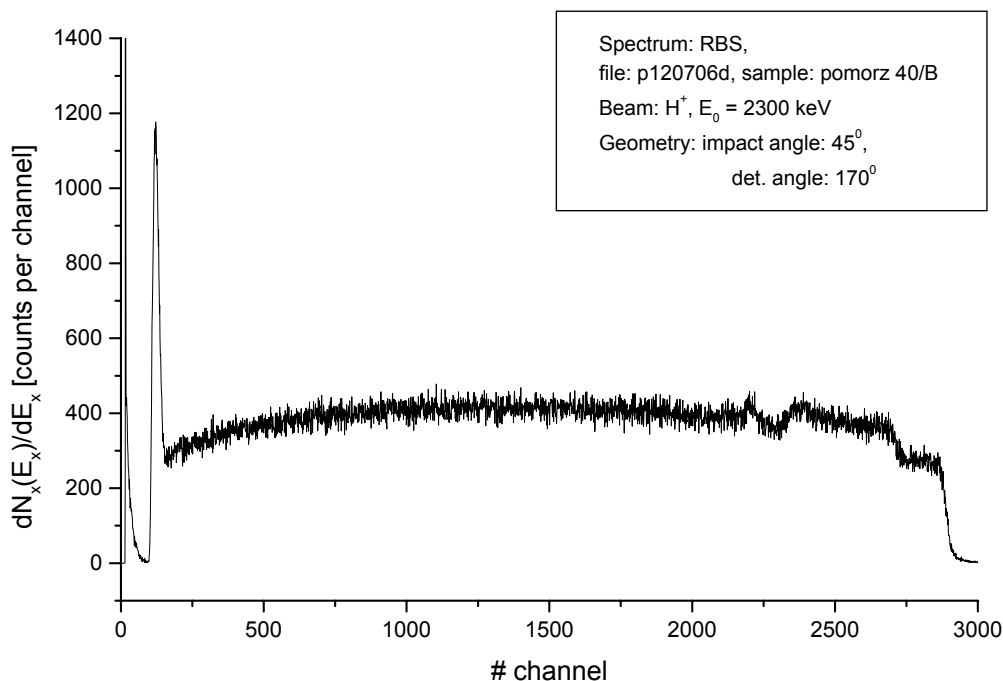


Fig. 53. Przykładowe, surowe widmo energetyczne wstecznie rozproszonych protonów o energii początkowej $E_0=2300$ keV bombardujących wieloskładnikową próbkę rudy Zn-Pb, preparat Pomorz 40, obszar pomiarowy B, kopalnia Pomorzany.

Na preparacie Pomorz 40 wykonano analizy spektrometrem ramanowskim w obszarach pomiarowych A (punkty A11 - A17) i B (punkty B11 - B13). W obszarze pomiarowym A (**Fig. 54**) w punktach A11, A13, A14, A16 zmierzone widma ramanowskie (**Fig. 56**) nie korelują się ze standardem pirytu czy markasytu (patrz: biblioteka widm, **załącznik 3**). Występują natomiast korelacje pomiędzy poszczególnymi punktami pomiarowymi. Mimo że forma widm zmierzonych podobna jest do standardu pirytu, jednak przesunięcie Ramana głównego piku, o intensywności 100 %, wynosi 368.8 cm^{-1} i różni się o 8 lub 11 cm^{-1} w porównaniu ze standardem pirytu (**załącznik 3; Fig. 1**). Brak korelacji wynika ze znacznej różnicy składu chemicznego badanych minerałów w stosunku do minerałów standardowych, co także może świadczyć o obecności oksysiarczków. Widmo ramanowskie zmierzone w punkcie pomiarowym A15 koreluje się z widmem standardowym sfalerytu zawierającym domieszkę Fe (patrz: biblioteka widm, **załącznik 3**). Widmo punktu A12 badanego preparatu określono jako widmo markasytu, natomiast punkt A17 to pirit. Zmierzone widma ramanowskie sfalerytu, markasytu i pirytu przedstawiono na **figurze 55**.

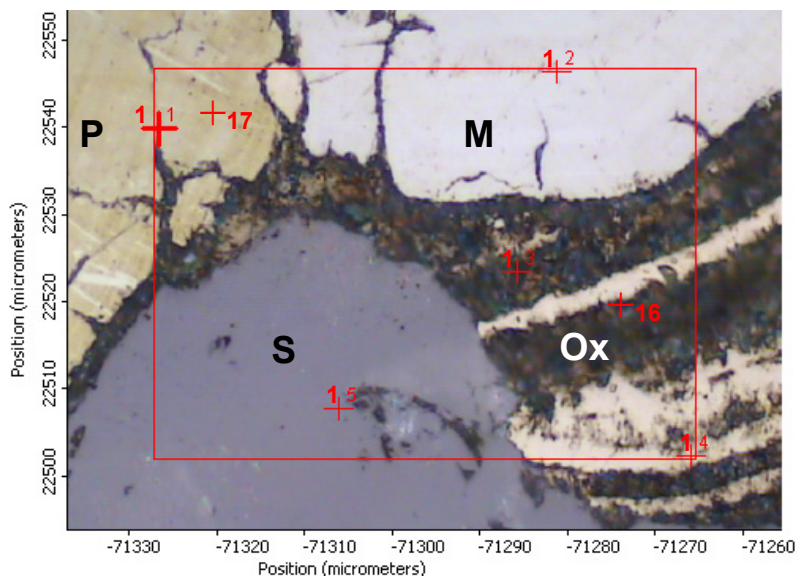
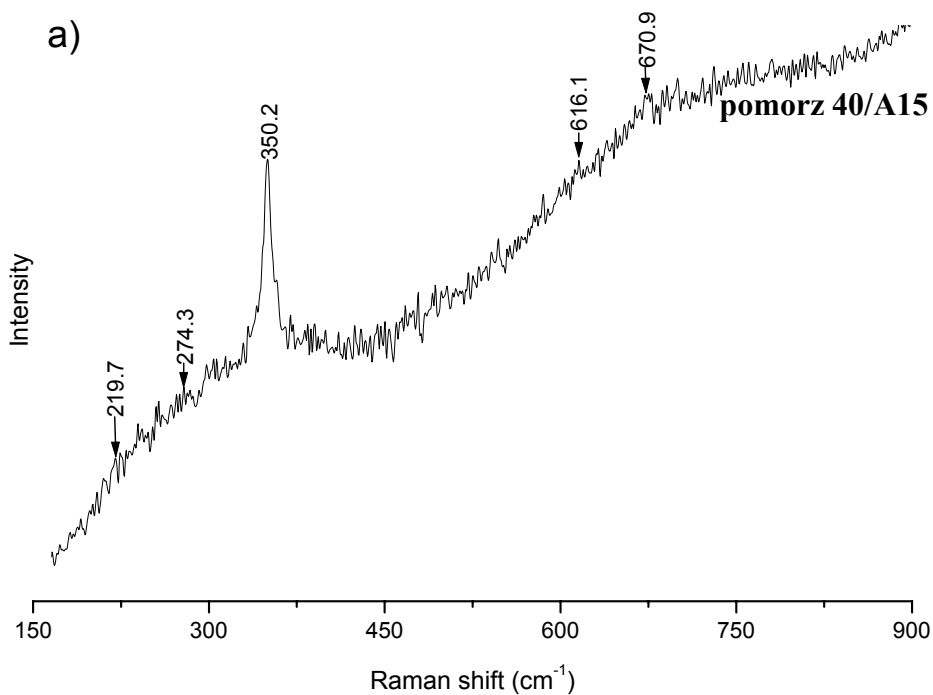


Fig. 54. Fotomikrografia w świetle odbitym sfalerytu (S), pirytu (P), markasytu (M) oraz oksyściarczków (Ox) zastępowanych przez sfaleryt; obszar pomiarowy A, preparat Pomorz 40, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy spektrometrem Ramana (11 - 17).



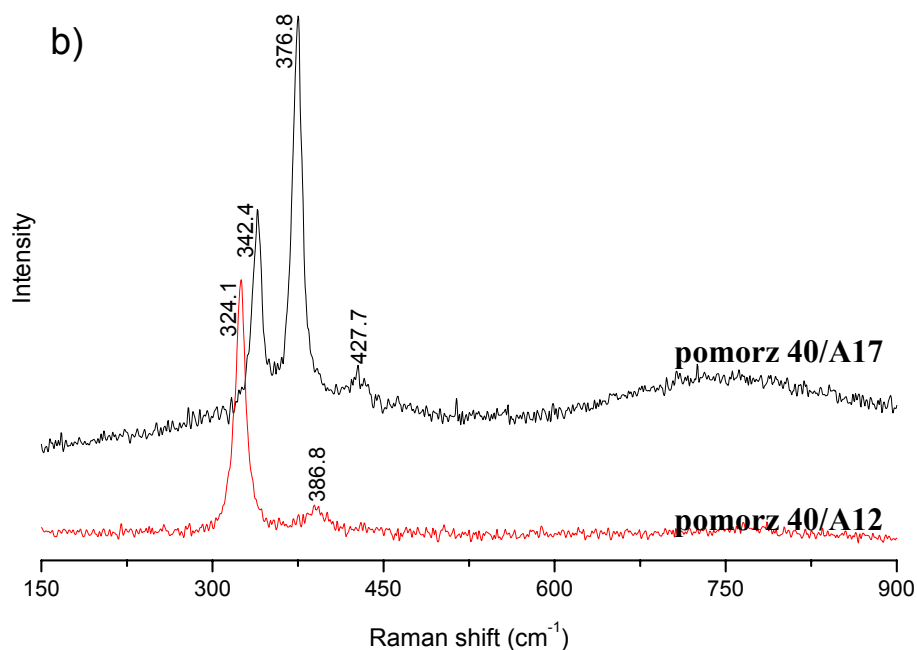


Fig. 55. Widma ramanowskie a) sfalerytu (pomorz 40/A15) oraz b) markasytu (pomorz 40/A12) i piryty (pomorz 40/A17); preparat Pomorz 40, kopalnia Pomorzany, pomiary wykonano w IFJ PAN, Kraków.

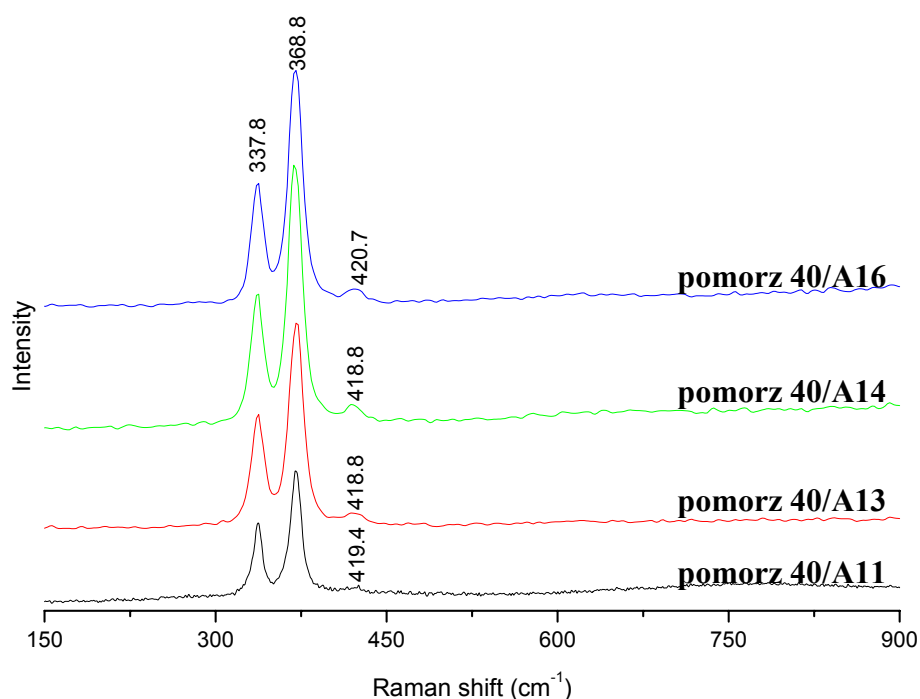


Fig. 56. Widma ramanowskie oksyhydratów Fe, punkty: pomorz 40/A11, pomorz 40/A13, pomorz 40/A14 oraz pomorz 40/A16; preparat Pomorz 40, kopalnia Pomorzany, pomiary wykonano w IFJ PAN, Kraków.

W zebranych widmach w obszarze pomiarowym B (Fig. 57) badanego preparatu dobrze widoczny jest tylko główny pik o wartości 350.2 cm⁻¹ (Fig. 58), posiadający odpowiednik w widmie standardowym sfalerytu z domieszką żelaza (patrz: biblioteka widm,

załącznik 3; Fig. 3), natomiast pozostałe piki widma są bardzo słabo zarysowane. Można wnioskować, iż nie jest to typowy sfaleryt – jest to sfaleryt, który powstał w procesie przeobrażania oksysiarczków i zawiera rezydualne wiązania oksysiarczkowe.

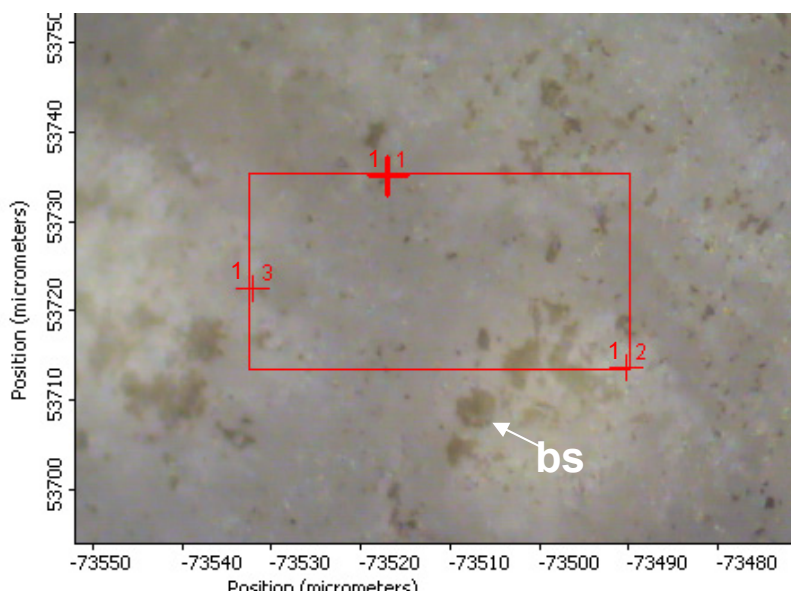


Fig. 57. Fotomikrografia w świetle odbitym bakteryjnego sfalerytu z zachowanymi koloniami bakterii redukującymi siarkę (bs); obszar pomiarowy B, preparat Pomorz 40, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy spektrometrem Ramana (11 - 13).

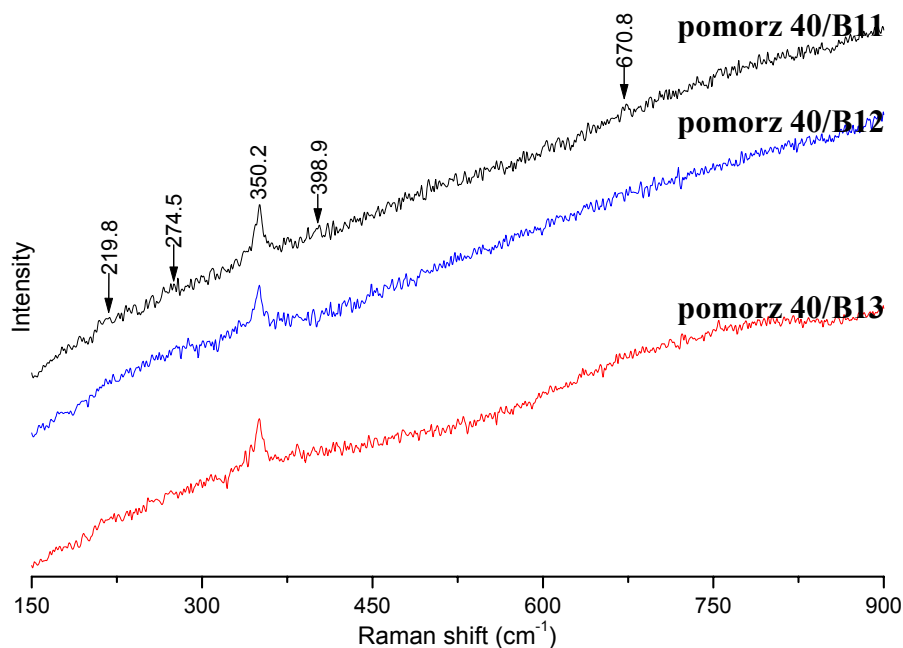


Fig. 58. Widmo ramanowskie sfalerytu, punkty: pomorz 40/B11, pomorz 40/B12, pomorz 40/B13; preparat Pomorz 40, kopalnia Pomorzany, pomiary wykonano w IFJ PAN, Kraków.

6.2.6. Ruda siarczkowa Zn-Pb, preparaty: Pomorz 2 i Pomorz 10, kopalnia Pomorzany

Badaniom poddano dodatkowo kolejne dwa preparaty: Pomorz 2 (**Fig. 59, a**) i Pomorz 10 (**Fig. 59, b**), aby sprawdzić czy oksysiarczki, jako grupa minerałów Tl- i As-nośnych, występują sporadycznie, czy też są pospolite w rudach górnośląskich. Dla obu preparatów, w obszarze A, przeprowadzono obserwacje mikroskopowe oraz pomiary spektrometrem Ramana.

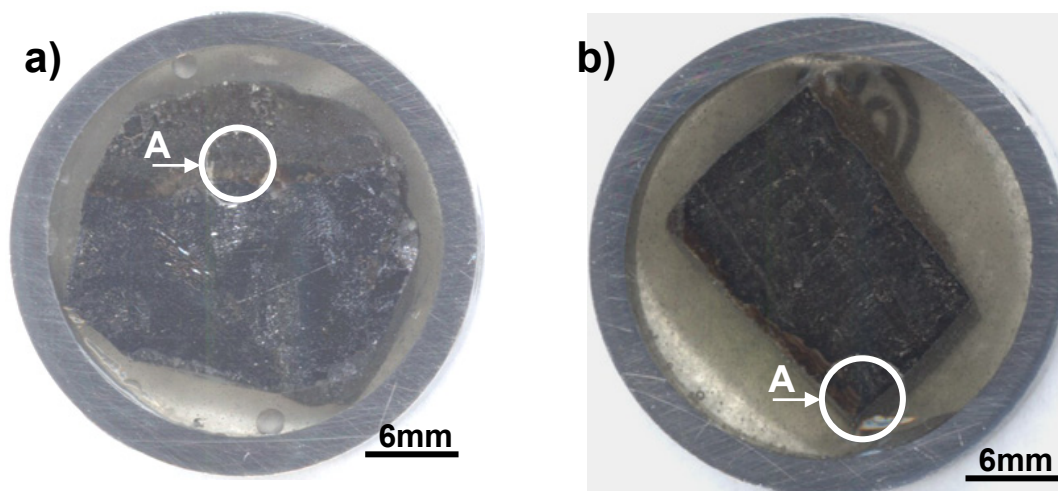


Fig. 59. Preparaty: a) Pomorz 2 oraz b) Pomorz 10, kopalnia Pomorzany; zdjęcie makro; A – obszar pomiarowy.

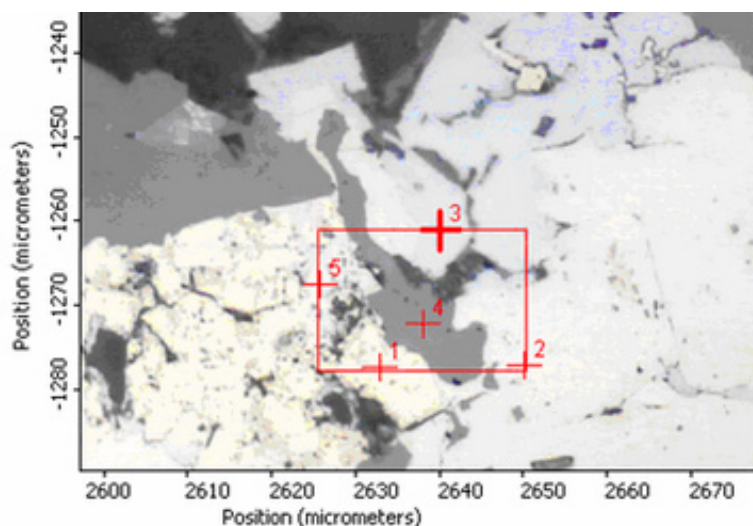


Fig. 60. Fotomikrografia w świetle odbitym pirytu (1), oksysiarczków (2, 5), galeny (3) oraz sfalerytu (4); preparat Pomorz 2, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy spektrometrem Ramana (1 - 6).

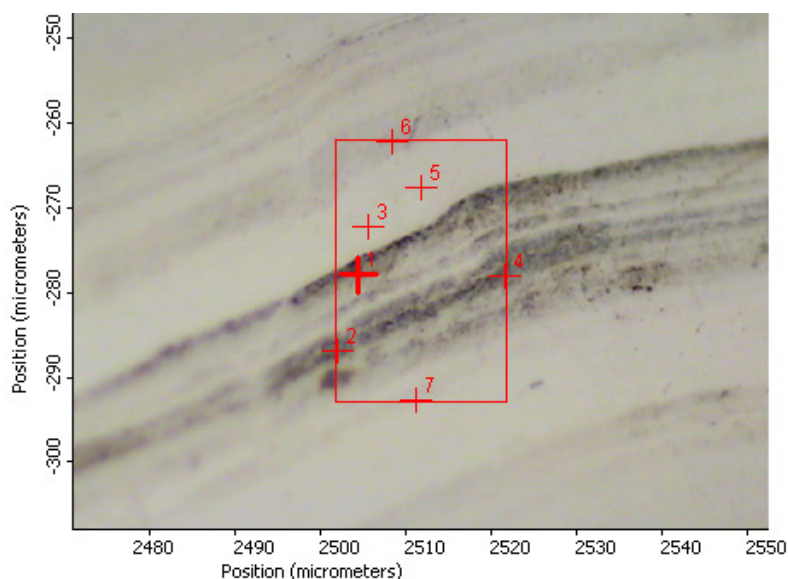


Fig. 61. Fotomikrografia w świetle odbitym pirytu (1, 2, 4, 6, 7) oraz oksysiarczków (3, 5); preparat Pomorz 10, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy spektrometrem Ramana (1 - 5).

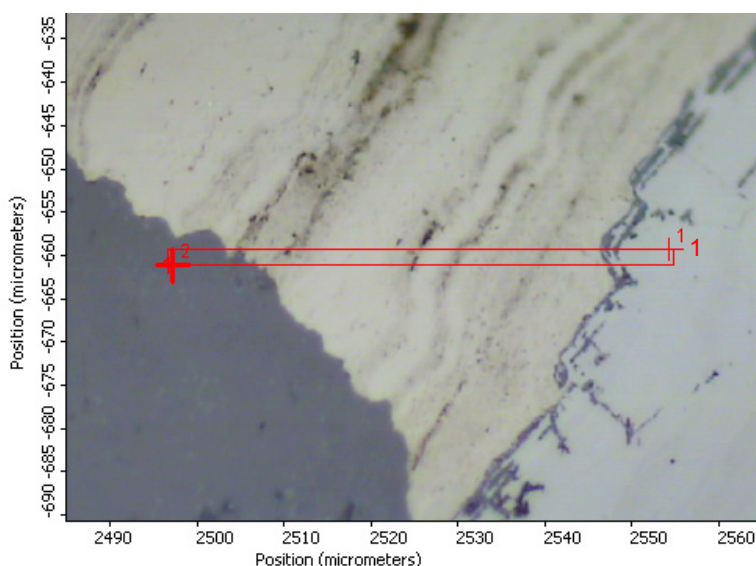


Fig. 62. Fotomikrografia w świetle odbitym markasytu (11) oraz sfalerytu (12); preparat Pomorz 10, kopalnia Pomorzany. Rozmieszczenie punktów analizy spektrometrem Ramana (11, 12).

Analiza preparatów pod mikroskopem w świetle odbitym (**Fig. 60, Fig. 61, Fig. 62**) wykazała, obok podstawowych minerałów rudnych, obecność oksysiarczków. W badanych preparatach, poza oksysiarczkami, obecny jest piryt, galena i sfaleryt (Pomorz 2) oraz piryt, markasyt i sfaleryt (Pomorz 10).

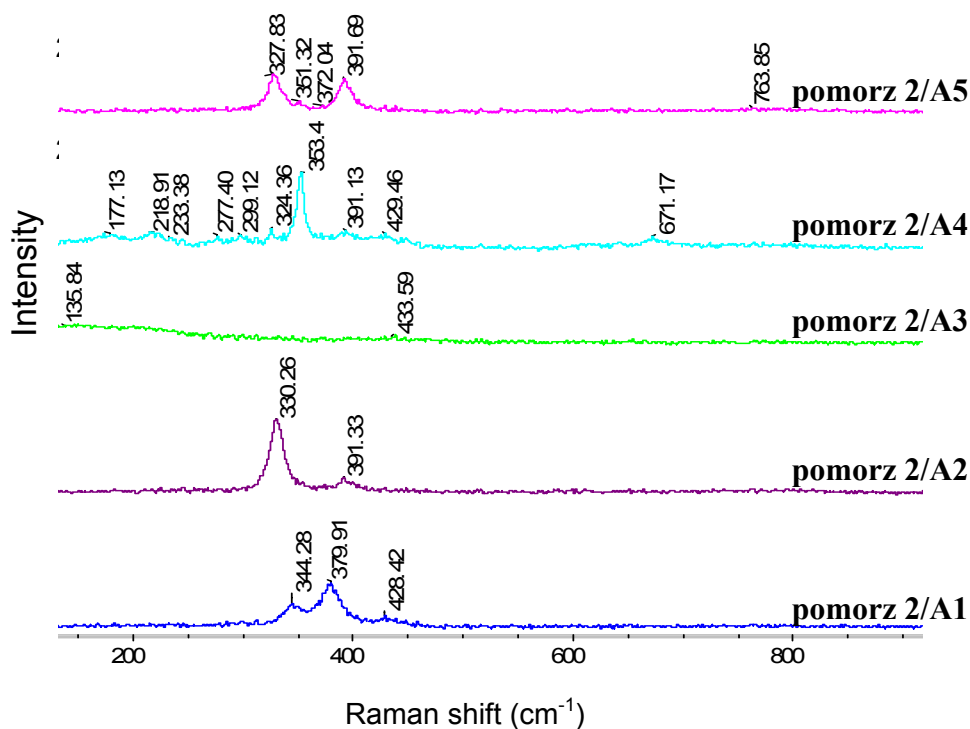


Fig. 63. Widma ramanowskie badanej rudy, punkty: pomorz 2/A1 – piryt, pomorz 2/A2, pomorz 2/A5 – oksysiarzeczek Fe, pomorz 2/A3 – PbS, pomorz 2/A4 – sfaleryt $Zn_{0.98}Fe_{0.02}S_{1.0}$; preparat Pomorz 2, kopalnia Pomorzany; pomiary wykonano w IFJ PAN, Kraków.

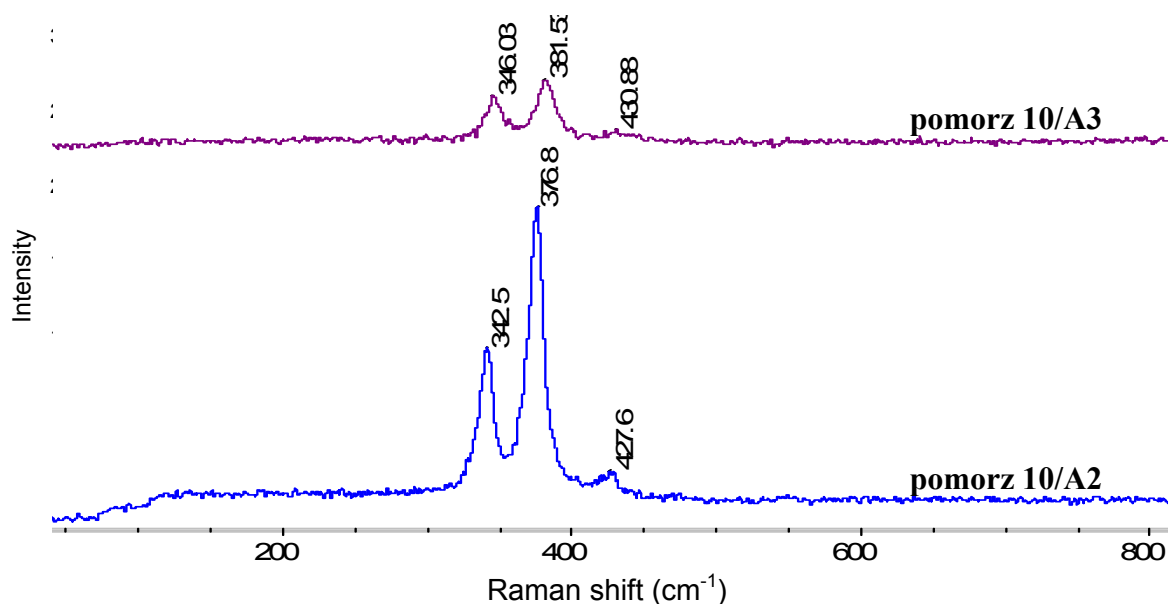


Fig. 64. Widma ramanowskie pirytu (pomorz 10/A2) oraz oksysiarczków (pomorz 10/A3), preparat Pomorz 10, kopalnia Pomorzany. Widma ramanowskie pozostałych punktów zostały celowo pominięte, ponieważ były identyczne z widmami: dla pirytu – punkty 1, 4, 6 i 7, dla oksysiarczków Fe – punkt 5. Pomiary wykonano w IFJ PAN, Kraków.

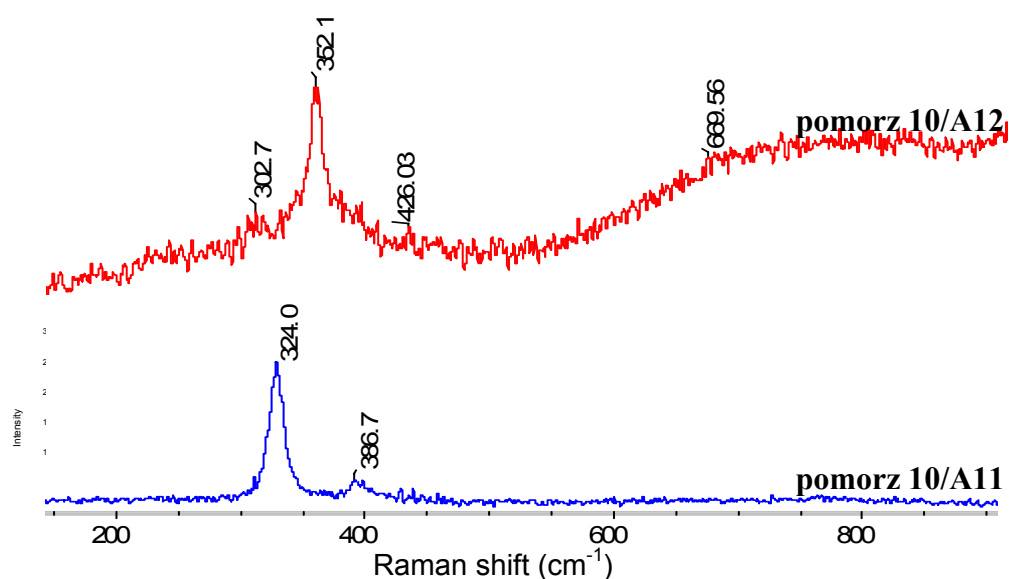


Fig. 65. Widma ramanowskie, preparat Pomorz 10, kopalnia Pomorzany; punkty: pomorz 10/A11 – markasyt, pomorz 10/A12 – sfaleryt; pomiary wykonano w IFJ PAN, Kraków.

Obserwacje mikroskopowe zostały potwierdzone wynikami z pomiarów spektroskopem Ramana (Fig. 63, Fig. 64, Fig. 65). Widma ramanowskie badanych siarczków cynku, ołowiu i żelaza są porównywalne z widmami standardowymi tychże siarczków (patrz: biblioteka widm; załącznik 3). Pozostałe widma nie wykazują podobieństwa do widma standardowego pirytu czy markasytu, badane piki o najwyższej intensywności są wyższe średnio o 5 cm^{-1} od standardu pirytu. Prawdopodobnie są to widma oksysiarczków żelaza.

6.2.7. Ruda siarczkowa Zn-Pb, preparat Pomorz 163, kopalnia Pomorzany

W badanym preparacie Pomorz 163 obecny jest sfaleryt z niewielką domieszką żelaza. Sfaleryt ten zawiera: 27.32 – 30.31 % wag. S, 60.53 – 65.05 % wag. Zn oraz 0.15 – 0.54 % wag. Cd, 0.02 – 0.90 % wag. Fe, ≤ 0.03 – 0.30 % wag. Si, ≤ 0.01 – 0.23 % wag. Ca. Z pierwiastków śladowych, interesujących dla tematu rozprawy, w sfalerycie występuje jedynie kadm o średniej koncentracji 0.37 % wag. Cd. Skład chemiczny sfalerytu przedstawiono w tabeli 23, natomiast na figurze 66 zobrazowano zależności procentowe pomiędzy pierwiastkami S-Zn-Fe.

Tabela 23. Skład chemiczny sfalerytu; preparat Pomorz 163, kopalnia Pomorzany (% wag.).

Punkt pomiaru	S	Zn	Cd	Fe	Si	Ca	Mn	Mg	Σ
A2	29.29	63.33	0.28	0.90	≤0.03	0.23	≤0.01	≤0.01	94.08
B1	27.32	63.46	0.30	0.32	≤0.03	0.23	≤0.01	≤0.01	91.68
B2	29.16	62.91	0.35	0.08	≤0.03	0.19	0.02	≤0.01	92.75
C1	29.04	62.73	0.15	0.15	0.04	0.20	≤0.01	≤0.01	29.45
C2	28.58	62.76	0.28	0.11	0.04	0.18	≤0.01	≤0.01	29.10
C3	29.27	62.75	0.38	0.14	0.04	0.16	≤0.01	≤0.01	92.76
C4	29.02	62.27	0.42	0.12	0.30	0.16	≤0.01	≤0.01	92.31
C5	28.87	61.93	0.44	0.13	0.04	0.14	≤0.01	≤0.01	91.57
C6	28.81	62.2	0.42	0.11	≤0.03	0.18	≤0.01	≤0.01	91.77
C7	27.41	60.53	0.39	0.10	0.04	0.13	≤0.01	≤0.01	88.62
C8	28.78	62.25	0.37	0.13	0.04	0.13	≤0.01	≤0.01	91.72
C9	29.35	62.58	0.37	0.15	≤0.03	0.10	≤0.01	≤0.01	92.60
C10	29.30	62.35	0.42	0.15	≤0.03	0.06	≤0.01	≤0.01	92.33
C11	29.50	62.83	0.54	0.12	≤0.03	0.02	≤0.01	≤0.01	93.06
C12	29.08	62.35	0.53	0.11	≤0.03	0.02	≤0.01	≤0.01	92.14
C13	28.90	62.68	≤0.03	0.11	≤0.03	≤0.01	≤0.01	≤0.01	91.78
C14	29.47	63.45	0.53	0.14	0.04	≤0.01	≤0.01	0.09	93.74
C15	29.19	62.69	0.46	0.15	0.04	≤0.01	≤0.01	≤0.01	92.56
C16	29.99	62.94	0.28	0.11	0.04	≤0.01	≤0.01	≤0.01	93.39
D1	29.18	62.48	0.36	0.02	≤0.03	≤0.01	≤0.01	≤0.01	92.10
D2	29.14	63.93	0.36	0.05	≤0.03	≤0.01	≤0.01	≤0.01	93.54
D3	28.57	63.36	0.42	0.03	≤0.03	≤0.01	≤0.01	≤0.01	92.44
D4	29.40	63.16	0.24	0.14	0.04	≤0.01	0.01	≤0.01	93.01
E1	29.54	63.67	0.40	0.10	≤0.03	≤0.01	≤0.01	≤0.01	93.77
E2	29.32	63.33	0.51	0.15	≤0.03	≤0.01	≤0.01	≤0.01	29.89
E3	29.28	63.67	0.33	0.12	≤0.03	≤0.01	≤0.01	≤0.01	29.67
E4	29.14	62.4	0.43	0.16	≤0.03	≤0.01	≤0.01	≤0.01	92.19
E5	29.39	63.34	0.40	0.17	0.04	≤0.01	≤0.01	≤0.01	93.37
F2	29.36	63.63	0.15	0.06	≤0.03	≤0.01	≤0.01	≤0.01	93.26
G2	30.31	65.05	0.30	0.16	0.06	≤0.01	≤0.01	≤0.01	95.91
min	27.32	60.53	0.15	0.02	≤0.03	≤0.01			
max	30.31	65.05	0.54	0.90	0.30	0.23			
średnia	29.10	62.90	0.37	0.15	0.06	0.14			
odch.stand.	±0.59	±0.79	±0.10	±0.15	±0.07	±0.07			

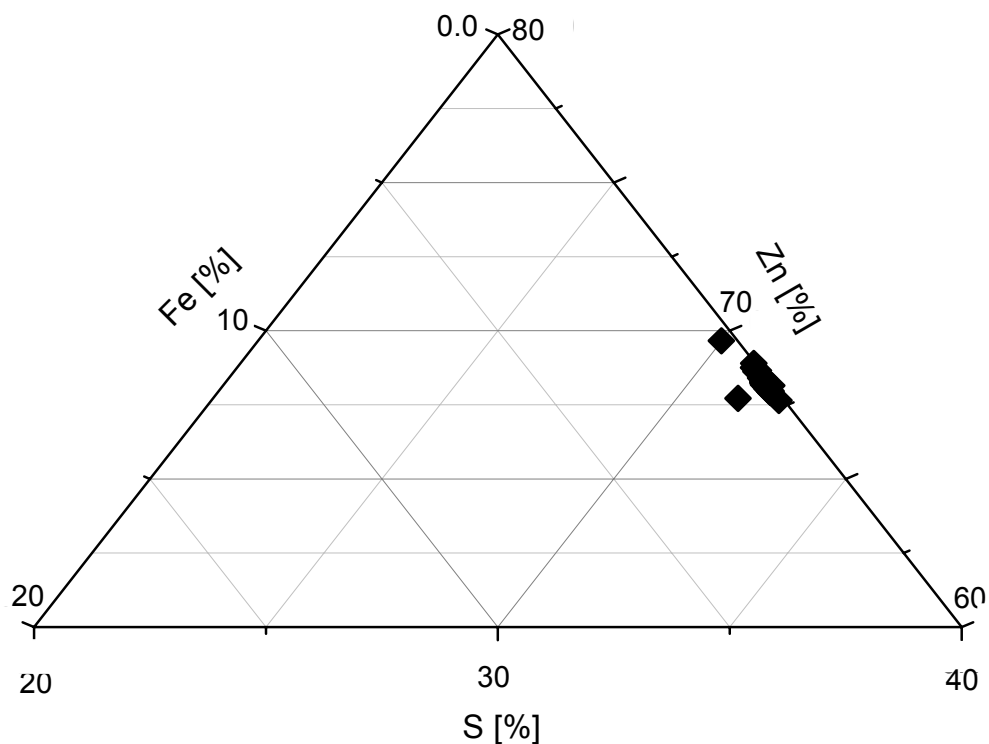


Fig. 66. Zależność pomiędzy S-Zn-Fe w sfalerycie; preparat Pomorz 163, kopalnia Pomorzany.

6.2.8. Ruda utleniona Zn-Pb, preparat Pomorz 169, kopalnia Pomorzany

Skład chemiczny węglanów cynku i żelaza w preparacie Pomorz 169 jest typowy dla smitsonitu i syderytu, i wynosi: 43.48 – 51.41 % wag. CO₃, 25.05 – 50.06 % wag. Zn, 0.20 – 20.51 % wag. Fe oraz 0.01 – 2.10 % wag. Mg, 0.06 – 2.25 % wag. Mn, ≤0.03 – 3.18 % wag. Ca. Badania chemiczne szeregu smitsonit-syderyt nie wykazały koncentracji talu i kadmu. Zaobserwowano jedynie niewielką koncentrację ołowiu w zakresie od ≤0.07 do 8.93 % wag. Pb. W punktach pomiarowych B7 i B8 zanotowano wtrącenie oksysiarczków Fe (**Tabela 25**), a przez to obecność arsenu (do 10.11 % wag. As). Oprócz węglanów Zn i Fe w badanym preparacie stwierdzono dolomit (punkty A8 i A9). Skład chemiczny szeregu smitsonit-syderyt przedstawiono w **tabeli 24**, natomiast na **figurze 67** zobrazowano zależności procentowe pomiędzy pierwiastkami Zn-Fe-Mg.

Tabela 24. Skład chemiczny szeregu smitsonit – syderyt; preparat Pomorz 169, kopalnia Pomorzany (% wag.).

Punkt pomiaru	CO₃	Zn	Fe	Mg	Mn	Ca	Pb	Si	S	Sr	Σ
A3	48.69	43.34	7.45	0.30	0.08	≤0.03	≤0.07	≤0.02	≤0.04	0.10	100.12
A3/1	48.96	44.87	5.18	0.76	0.31	≤0.03	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	100.29
A5	48.49	33.21	15.26	0.25	0.11	0.58	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	98.08
A5/1	48.28	37.65	9.78	0.72	0.74	0.41	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	97.76
A7	48.32	36.65	11.30	0.72	0.21	0.47	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	97.85
A8	62.85	2.30	6.00	9.01	0.75	20.88	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	101.97
A9	60.36	3.19	7.30	7.15	0.72	20.81	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	99.71
B1	46.51	33.21	12.08	0.38	0.30	0.10	5.61	0.28	≤0.04	≤0.05	98.56
B2	46.94	44.12	4.61	0.23	0.48	≤0.03	1.20	≤0.02	≤0.04	0.08	97.75
B3	48.17	41.36	7.23	0.58	0.82	≤0.03	0.31	≤0.02	≤0.04	≤0.05	98.61
B4	46.29	42.27	3.14	0.21	1.44	0.62	3.69	≤0.02	≤0.04	≤0.05	97.77
B5	47.33	44.86	1.61	0.54	1.70	0.48	1.22	≤0.02	≤0.04	0.11	97.92
B6	48.01	39.13	8.92	0.63	0.72	≤0.03	0.49	≤0.02	≤0.04	≤0.05	98.07
B6/1	48.57	49.09	0.75	0.89	0.45	≤0.03	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	99.99
B7	As 6.89	1.11	30.94	≤0.03	≤0.04	≤0.03	3.11	≤0.02	47.82	≤0.05	90.02
B8	As 10.11	1.32	30.94	≤0.03	≤0.04	≤0.03	4.11	≤0.02	34.90	≤0.05	81.52
B10	47.60	46.21	2.40	0.49	0.10	0.38	0.81	≤0.02	≤0.04	0.14	98.2
B16	48.16	33.37	12.85	0.42	0.69	0.98	1.55	≤0.02	≤0.04	≤0.05	98.14
B16/1	49.35	34.21	11.64	1.00	2.18	0.29	0.48	≤0.02	≤0.04	≤0.05	99.27
B17	47.47	40.11	5.61	0.54	0.88	1.18	1.78	≤0.02	≤0.04	0.09	97.73
B17/1	49.16	33.09	13.92	1.08	1.06	≤0.03	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	98.53
B18	48.73	32.98	15.25	0.68	0.18	≤0.03	0.71	≤0.02	≤0.04	≤0.05	98.68
C1	49.15	25.25	20.02	0.79	0.76	0.81	1.64	0.10	≤0.04	≤0.05	98.61
C2	49.46	44.51	2.27	1.26	1.95	0.61	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	100.25
C3	48.29	35.63	12.34	0.35	0.89	≤0.03	1.63	≤0.02	≤0.04	≤0.05	99.28
C1/1	48.40	34.99	11.33	0.82	1.91	≤0.03	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	97.67

Rajchel B. - Geochemia Tl, As, Cd, Pb w rudach oraz odpadach hutniczych Zn-Pb Górnego Śląska

C2/1	49.01	34.21	12.74	1.11	1.06	≤0.03	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	97.21
D1	46.88	40.44	4.50	0.50	1.80	0.82	1.65	0.41	≤0.04	≤0.05	96.18
D1/1	48.38	35.54	11.49	0.73	1.46	≤0.03	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	97.82
D3	47.47	42.86	3.64	0.43	1.44	0.45	3.11	≤0.02	≤0.04	≤0.05	99.52
D4	47.78	43.64	4.06	0.54	0.09	0.53	3.85	≤0.02	≤0.04	≤0.05	100.61
D4/1	48.19	50.06	0.20	0.73	0.19	≤0.03	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	99.59
D6	51.41	25.51	20.51	2.10	0.69	≤0.03	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	100.44
E1	46.48	27.91	12.24	0.13	0.23	3.18	7.86	0.18	≤0.04	0.12	98.37
E1/1	49.07	43.89	4.92	0.73	1.40	≤0.03	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	100.23
E2	43.48	32.14	12.54	0.13	0.06	≤0.03	8.93	≤0.02	1.40	0.15	98.89
E3	47.84	46.51	2.83	0.29	0.40	≤0.03	1.23	≤0.02	≤0.03	≤0.05	99.24
E3/1	49.20	45.29	3.66	0.83	1.51	≤0.03	≤0.07	≤0.02	≤0.03	≤0.05	100.7
E5	47.17	41.84	4.18	0.36	2.25	0.49	0.69	0.51	≤0.04	≤0.05	96.7
E5/1	48.40	48.56	1.91	0.66	0.12	≤0.03	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	99.18
E7	48.36	33.64	14.61	0.51	0.47	≤0.03	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	97.81
E8	48.65	48.56	1.65	0.84	0.19	≤0.03	≤0.07	≤0.02	≤0.04	≤0.05	100.1
E9	46.70	48.56	1.37	0.10	0.15	≤0.03	0.84	≤0.02	≤0.04	≤0.05	97.87
F1	49.24	29.92	14.92	1.20	2.04	≤0.03	1.91	≤0.02	≤0.04	≤0.05	99.38
F2	47.40	40.57	5.33	0.34	1.98	0.62	1.73	≤0.02	≤0.04	≤0.05	98.09
F3	48.74	32.97	13.06	0.94	0.72	0.78	1.15	≤0.02	≤0.04	≤0.05	98.89
min^{*)}	43.48	25.25	0.20	0.10	0.06	≤0.03	≤0.07				
max^{*)}	51.41	50.06	20.51	2.10	2.25	3.18	8.93				
średnia^{*)}	48.10	39.11	8.22	0.64	0.86	0.73	2.25				
odch.stand.^{*)}	±1.23	±6.68	±5.50	±0.38	±0.69	±0.64	±2.27				

*) policzono dla szeregu smitsonit-syderyt

Tabela 25. Skład chemiczny wtrąceń oksyściarczki Fe w rudzie węglanowej (% wag./mol); preparat 169, kopalnia Pomorzany.

Punkt pomiaru	S	Fe	As	Pb	Zn	O _{różnica}	wzór chemiczny
B7	47.82	30.94	6.89	3.11	1.11	9.98	$(\text{Fe}_{1.11}, \text{Pb}_{0.03})_{1.14}(\text{S}_{3.00} \text{As}_{0.18})_{3.18}\text{O}_{1.25}$
	3.0000	1.1105	0.1847	0.0302	0.0343	1.2537	
B8	34.90	30.94	10.11	4.11	1.32	18.48	$(\text{Fe}_{1.01}, \text{Pb}_{0.03})_{1.04}(\text{S}_{2.00} \text{As}_{0.25})_{2.25}\text{O}_{2.11}$
	2.0000	1.0111	0.2467	0.0363	0.0372	2.1137	

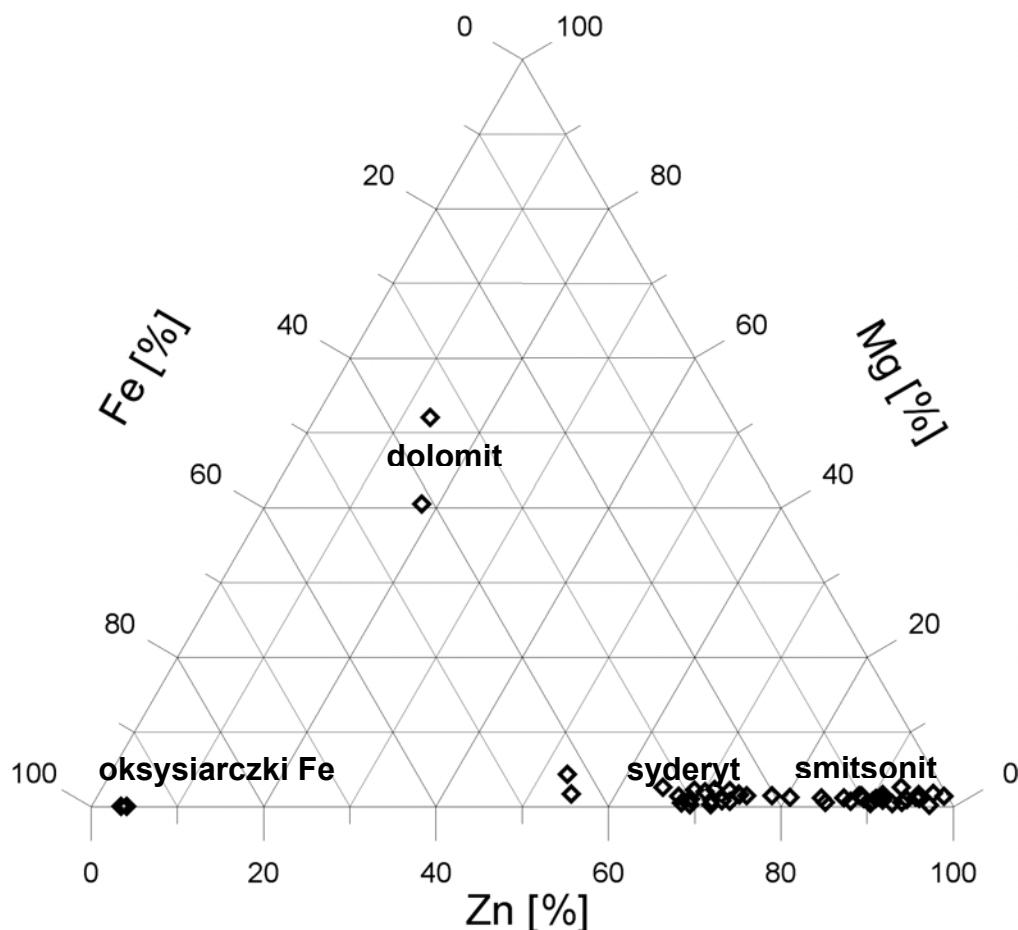


Fig. 67. Zależność pomiędzy Zn-Fe-Mg w smitsonicie-syderycie; preparat Pomorz 169, kopalnia Pomorzany.

6.2.9. Ruda utleniona Zn-Pb, preparat Pomorz 171, kopalnia Pomorzany

W preparacie Pomorz 171 obecny jest dolomit o następującym składzie chemicznym: 37.72 – 65.12 % wag. CO_3 , 19.04 – 23.83 % wag. Ca, 2.31 – 12.80 % wag. Mg oraz ≤ 0.04 – 0.74 % wag. Mn, ≤ 0.04 – 2.04 % wag. Zn. Dolomit ma podwyższoną koncentrację żelaza – do 7.69 % wag. Fe (Fe-dolomit), nie zawiera pierwiastków śladowych, takich jak: Tl, As czy Cd, a Pb występuje w nim sporadycznie w ilości od ≤ 0.05 – 8.43 % wag. Pb. Skład chemiczny dolomitu przedstawiono w tabeli 26. Graficzny obraz (Fig. 68 i 69) zależności

procentowe pomiędzy pierwiastkami Ca-Fe-Zn i Mg-Fe-Zn potwierdza obecność Fe-dolomitu.

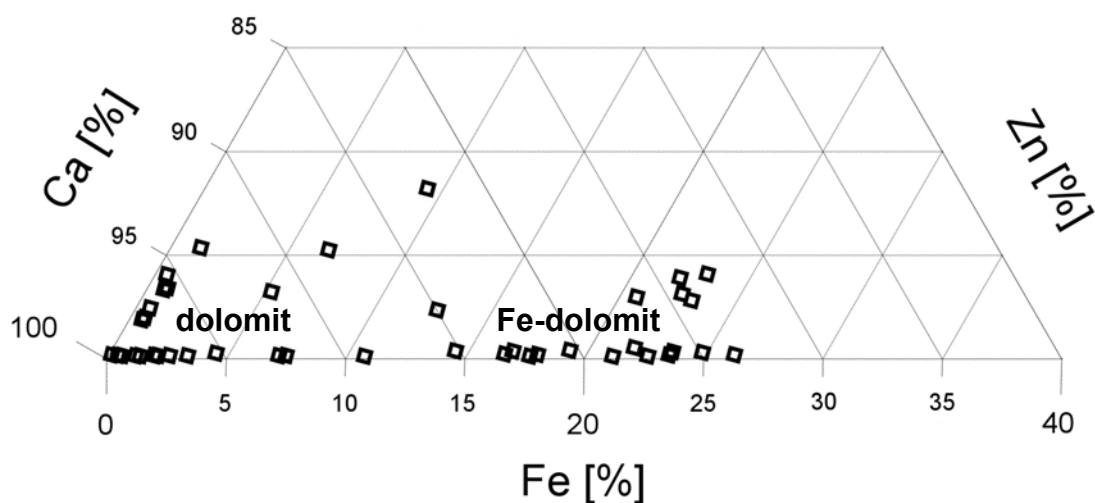


Fig. 68. Zależność pomiędzy Ca-Fe-Zn w dolomicie; preparat Pomorz 171, kopalnia Pomorzany.

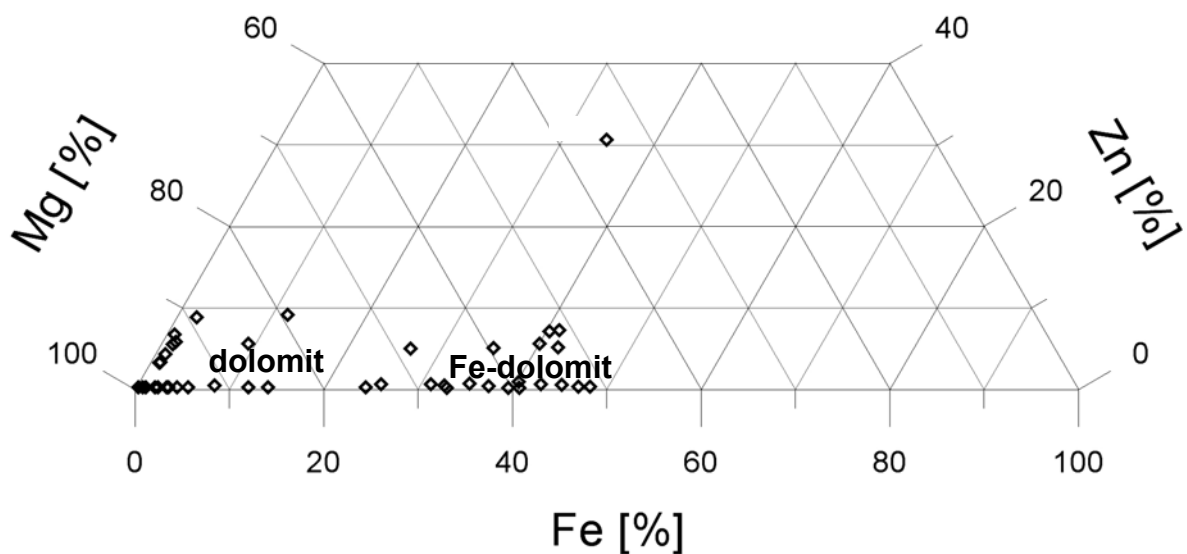


Fig. 69. Zależność pomiędzy Mg-Fe-Zn w dolomicie; preparat Pomorz 171, kopalnia Pomorzany.

Tabela 26. Skład chemiczny dolomitu; preparat Pomorz 171, kopalnia Pomorzany (% wag.).

Punkt pomiaru	CO₃	Ca	Mg	Fe	Mn	Zn	Pb	Si	S	Sr	Σ
A1	60.88	22.81	8.36	5.00	0.61	0.06	≤ 0.05	0.09	≤ 0.04	≤ 0.02	97.92
A2	62.66	21.60	8.68	7.69	0.53	0.06	≤ 0.05	≤ 0.03	≤ 0.04	≤ 0.02	101.36
A3	60.24	22.51	7.44	6.92	0.60	0.06	0.10	≤ 0.03	≤ 0.04	≤ 0.02	97.96
A4	62.04	21.68	9.70	4.41	0.62	0.10	≤ 0.05	≤ 0.03	0.07	≤ 0.02	88.99
A5	62.68	21.72	10.52	3.68	0.13	0.10	≤ 0.05	0.24	0.07	≤ 0.02	88.45
A6	60.99	21.28	9.30	5.08	0.52	0.11	0.15	0.10	0.49	≤ 0.02	98.04
A7	60.16	20.89	8.39	6.92	0.57	0.09	0.11	≤ 0.03	≤ 0.04	≤ 0.02	97.22
A8	59.49	20.91	8.60	5.88	0.40	0.15	≤ 0.05	0.30	0.20	0.09	96.07
A9	64.81	22.80	11.89	1.06	0.11	0.07	≤ 0.05	≤ 0.03	≤ 0.04	≤ 0.02	100.88
A10	62.22	22.11	9.65	4.75	0.18	≤ 0.04	≤ 0.05	≤ 0.03	≤ 0.04	≤ 0.02	99.09
A11	64.32	21.89	12.48	0.29	0.39	≤ 0.04	≤ 0.05	≤ 0.03	≤ 0.04	≤ 0.02	99.55
A12	61.46	22.48	9.21	4.47	0.18	0.07	≤ 0.05	0.10	≤ 0.04	≤ 0.02	98.08
A13	60.24	20.91	8.60	6.47	0.60	0.10	≤ 0.05	0.40	≤ 0.04	≤ 0.02	97.43
A14	61.53	23.83	8.90	2.87	0.53	≤ 0.04	0.79	0.35	0.29	≤ 0.02	99.15
B1	37.72	20.44	2.31	2.31	0.23	2.04	≤ 0.05	12.53	1.75	0.12	79.5
B9	53.90	20.26	7.73	3.02	0.17	0.57	1.33	11.42	≤ 0.04	0.22	79.51
B2	60.59	20.91	8.91	6.12	0.61	≤ 0.04	0.15	≤ 0.03	≤ 0.04	≤ 0.02	88.50
B3	61.12	21.78	8.94	5.84	0.16	≤ 0.04	≤ 0.05	0.16	≤ 0.04	≤ 0.02	98.16
B4	64.62	21.63	12.31	1.66	0.06	≤ 0.04	≤ 0.05	≤ 0.03	≤ 0.04	≤ 0.02	100.46
B5	62.08	20.93	12.42	0.08	≤ 0.04	≤ 0.04	≤ 0.05	2.03	≤ 0.04	≤ 0.02	97.73
B7	63.23	21.89	12.15	0.43	≤ 0.04	≤ 0.04	≤ 0.05	0.15	≤ 0.04	≤ 0.02	98.05
B8	63.84	22.08	12.36	0.25	≤ 0.04	≤ 0.04	≤ 0.05	0.15	≤ 0.04	≤ 0.02	98.88
C1	≤ 0.05	≤ 0.03	≤ 0.01	0.06	≤ 0.04	0.95	≤ 0.05	46.11	≤ 0.02	≤ 0.02	47.11

Rajchel B. - Geochemia Tl, As, Cd, Pb w rudach oraz odpadach hutniczych Zn-Pb Górnego Śląska

C2	63.16	21.63	11.64	1.25	≤ 0.04	0.77	≤ 0.05	0.15	≤ 0.04	≤ 0.02	98.77
C4	64.68	21.87	12.52	0.19	0.0909	0.79	≤ 0.05	0.27	≤ 0.04	≤ 0.02	100.54
C5	63.50	21.96	12.14	0.13	≤ 0.04	0.56	≤ 0.05	0.25	≤ 0.04	≤ 0.02	98.7
C6	64.30	21.99	12.50	0.12	≤ 0.04	0.43	≤ 0.05	0.27	≤ 0.04	≤ 0.02	99.76
C7	64.08	21.81	12.51	0.13	≤ 0.04	0.45	≤ 0.05	0.30	≤ 0.04	≤ 0.02	86.63
D1	61.04	20.69	8.54	6.57	0.74	1.17	0.14	0.31	≤ 0.04	≤ 0.02	90.42
D2	60.32	20.76	8.52	6.29	0.54	0.88	0.14	0.08	≤ 0.04	≤ 0.02	97.61
D3	60.50	21.15	8.22	6.60	0.65	0.81	≤ 0.05	≤ 0.03	≤ 0.04	≤ 0.02	98.08
D4	59.99	21.33	7.92	6.36	0.57	1.13	≤ 0.05	0.25	≤ 0.04	≤ 0.02	97.68
D5	64.90	21.70	12.51	0.29	0.06	1.25	≤ 0.05	0.18	≤ 0.04	≤ 0.02	101.01
D6	64.13	21.54	12.53	0.11	≤ 0.04	0.92	≤ 0.05	0.58	≤ 0.04	≤ 0.02	99.96
D7	65.12	21.84	12.78	0.17	≤ 0.04	0.76	≤ 0.05	0.31	≤ 0.04	≤ 0.02	101.14
D8	62.76	21.54	11.14	1.63	0.07	1.29	≤ 0.05	1.27	≤ 0.04	≤ 0.02	99.83
D9	62.26	20.88	9.50	5.66	0.62	0.82	0.15	0.42	≤ 0.04	≤ 0.02	100.38
F1	65.04	21.89	12.63	0.57	0.44	≤ 0.04	≤ 0.05	0.10	≤ 0.04	≤ 0.02	100.83
F2	64.91	21.70	12.80	0.74	≤ 0.04	≤ 0.04	0.10	0.35	≤ 0.04	≤ 0.02	100.76
F3	63.91	21.18	12.53	0.41	≤ 0.04	≤ 0.04	2.91	≤ 0.03	≤ 0.04	≤ 0.02	101.1
F4	61.60	19.04	12.38	≤ 0.02	≤ 0.04	≤ 0.04	8.43	≤ 0.03	≤ 0.04	0.22	89.42
G1	64.21	21.35	12.80	0.45	0.15	≤ 0.04	≤ 0.05	0.29	≤ 0.04	≤ 0.02	86.32
G2	63.22	21.89	12.11	0.12	0.39	≤ 0.04	≤ 0.05	≤ 0.03	≤ 0.04	≤ 0.02	97.92
G3	61.85	21.88	10.86	1.76	0.31	≤ 0.04	0.16	0.26	≤ 0.04	≤ 0.02	97.19
min	37.72	19.04	2.31	≤ 0.02	≤ 0.04	≤ 0.04	≤ 0.05				
max	65.12	23.83	12.80	7.69	0.74	2.04	8.43				
średnia	61.77	21.56	10.42	2.90	0.38	0.59	1.13				
odch.stand.	±4.32	±0.78	±2.24	±2.68	±0.22	±0.51	±2.34				

6.3. Geochemia Pb, Cd, As, Tl w rudach – podsumowanie

W złożach rud Zn-Pb Górnego Śląska obecnych jest wiele pierwiastków w ponadklarkowych koncentracjach w porównaniu do tła geochemicznego wg Wedepohla (1995). Pierwiastki te tworzą własne fazy mineralne lub wchodzą w inne minerały jako domieszki.

Ołów, obok cynku i żelaza, stanowi główny składnik złóż rud górnośląskich. Tworzy on własne minerały, z których najbardziej znany i niejednokrotnie opisywany w literaturze naukowej jest siarczek ołowiu – galena. Natomiast jako domieszka gromadzi się w sfalerycie oraz siarczkach i oksysiarczkach żelaza, a także w węglanach: dolomicie, smitsonicie i syderycie. W przeprowadzonych badaniach zanotowano znikomą zawartość ołowiu w ZnS, która znajduje się na poziomie granicy oznaczalności metodą SEM, to jest ≤ 0.04 % Pb, maksymalnie do 3.18 %. Średnia koncentracja Pb w pirycie wynosi 0.50 %, w markasycie – 0.74 %, natomiast w oksysiarczkach Fe – 1.93 %, maksymalnie nawet do 4.2 %. Węglany zawierają średnio 1.13 % Pb (dolomit) oraz 2.25 % Pb (smitsonit-syderyt). Ze względu na znaczną różnicę promieni jonowych wykluczone są podstawienia izomorficzne ołowiu (133 pm) w siarczkach cynku (74 pm) i żelaza (64 pm), jednak inaczej jest w przypadku oksysiarczków (patrz: **rozdział 9**).

Kadm w złożach Górnego Śląska występuje tylko z siarczkiem cynku. Maksymalna koncentracja kadmu zanotowana w trakcie prowadzonych badań wyniosła 2.11 %, średnio 1.22 %. Podczas procesu przerobczego rudy Zn-Pb kadm w całości przechodzi do odpadów stanowiąc poważne zagrożenie dla środowiska.

Arsen i tal w rudach Zn-Pb występują wspólnie, dlatego też odpowiednim będzie również wspólne ich omówienie. Pierwiastki te gromadzą się w minerałach rudnych jako domieszki. Z powyższych badań wynika, że największe ilości Tl i As kumulują się w siarczkach żelaza, z wyższą zawartością tych pierwiastków w pirycie w porównaniu do markasytu. Mniejsze koncentracje Tl i As notuje się dla siarczków cynku i ołowiu. Sfaleryt zawiera średnio 0.53 % As, natomiast Tl mierzono, lecz nie wykryto. Podobnie w galenie – tal i arsen oraz tal w pirycie i markasycie nie zostały wykryte, prawdopodobnie ze względu na niską czułość urządzeń pomiarowych (SEM, mikrosonda). Według danych Harańczyka (1965) w sfalerycie znajduje się średnio 355.0 ppm Tl, w galenie - 51.0 ppm Tl oraz 574.0 ppm As, zaś w pirycie - 1308 ppm Tl i markasycie – 265 ppm Tl. Zmierzona średnia koncentracja arsenu w pirycie wynosi 0.40 %, a w markasycie – 0.29 %. Być może występują również w śladowych ilościach w postaci własnych minerałów, takich jak: lorandyt - $TlAs_2$,

hutchinsonit - $(\text{Pb,Tl})_2\text{As}_5\text{S}_9$ czy raguinit - TlFeS_2 , chociaż przeprowadzone badania nie wykazały ich obecności.

Stwierdzono natomiast, że głównymi nośnikami Tl i As są oksysiarczki - związki o wiele bardziej złożone od bardzo dobrze rozpoznanego sfalerytu, markasytu, pirytu czy galeny (patrz: **rozdział 9**). Oksysiarczki to nowa grupa minerałów zawierająca w swoim składzie chemicznym żelazo, tlen, siarkę oraz szereg pierwiastków występujących w mniejszych ilościach. W przypadku złóż górnośląskich pierwiastkami tymi są ołów, arsen i tal. Analiza widm ramanowskich oksysiarczków nie wykazała podobieństwa z widmami standardowymi minerałów rudnych złóż Zn-Pb. Występują natomiast korelacje pomiędzy poszczególnymi punktami pomiarowymi, zarówno podczas obserwacji punktów analizy mikroskopem w świetle odbitym oraz przy porównaniu widm ramanowskich, jak również po wykonanej, w tych punktach, analizie ilościowej. Koncentracja Tl i As w oksysiarczkach dochodzi do 0.67 % Tl (średnio 0.48 %) i 0.55 % As (średnio 0.26 %). Oksysiarczki Fe, Pb, As, (Tl) są łatwo rozpuszczalne w wodzie, będą zatem równie łatwo wymywane ze złóż rud Zn-Pb do gleby i cieków zanieczyszczając te komponenty środowiska. Arsen nie jest odzyskiwany podczas przeróbki rudy. Tal, chociaż występuje w śladowych ilościach, ze względu na swoje własności może być niebezpieczny dla środowiska. Obydwa te toksyczne pierwiastki przechodzą w całości do odpadów. Przeprowadzone badania rud Zn-Pb metodami spektroskopii Ramana i mikrosondą elektronową potwierdziły, że badane oksysiarczki to nowa grupa minerałów.

Reasumując, omawiane pierwiastki - Pb, Cd, As, Tl - związane są przede wszystkim z oksysiarczkami oraz z minerałami siarczkowymi rud Zn-Pb, natomiast w węglanach (dolomit, syderyt, smitsonit) stwierdzono jedynie obecność ołowiu oraz nielicznych wrostków oksysiarczków Fe w szeregu smitsonit-syderyt.

7. Wyniki badań odpadów hutniczych i dyskusja

W celu określenia geochemii Tl, As, Cd, Pb w odpadach hutniczych z przemysłu Zn-Pb przeprowadzono szereg badań na odpowiednio przygotowanych (**rozdział 4.2.2**) próbkach odpadów. Szczegółowe badania spektroskopowe odpadów wykonano na wybranych (ciekawych i wartościowych) preparatach (**Tabela 27**). Uzyskane wyniki badań przedstawiono w niniejszym rozdziale.

7.1. Zestawienie wyników badań odpadów hutniczych

Wydobywana w kopalniach ruda poddawana jest procesowi przeróbczemu, którego produktem końcowym są koncentraty blendy cynkowej i galeny, kamień dolomitowy, żużle z procesu przewalowego i odpady flotacyjne. W odpadach z przemysłu Zn-Pb występuje wiele pierwiastków towarzyszących m.in. Fe, As, Cd, Tl. Zawartość tych pierwiastków jest uwarunkowana składem chemicznym surowców wsadowych, a także przebiegiem procesu technologicznego. Kumulują się one głównie w minerałach kruszcowych, węglanach i wtórnych fazach mineralnych. Pierwsze i drugie wchodzi w skład odpadów flotacyjnych, natomiast te ostatnie powstają w procesie hutniczym. Niektóre z żużli hutniczych magazynowane są na hałdzie wraz z odpadem poflotacyjnym, dlatego przeprowadzono badania głównie na żużlach hutniczych, ale również na odpadzie flotacyjnym.

Wyniki przeprowadzonych badań geochemii Tl, As, Cd i Pb w odpadach hutniczych oraz dodatkowo w osadzie poflotacyjnym przedstawiono według kolejno zastosowanych metod badawczych, a więc: mikroskopii do światła odbitego, analizy chemicznej (ICP-MS, AAS), dyfrakcji rentgenowskiej oraz statystycznej analizy czynnikowej.

Tabela 27. Wykaz badanych próbek odpadów oraz zastosowanych metod pomiarowych.

Rodzaj i numer próbki		Mikroskopia w świetle odbitym	ICP-MS, AAS	XRD
żużel – hałda świeża	1a [*])		+	
	1b [*])			
żużel – hałda świeża	brak			
	2b	+		
żużel – hałda świeża	brak			
	3b	+		
żużel – hałda świeża	5a		+	
	5b			
żużel – hałda świeża	6a		+	+
	6b			
żużel – hałda świeża	7a		+	
	7b			
żużel – hałda świeża	8a		+	+
	8b	+		
żużel – hałda świeża	9a		+	+
	9b	+		
żużel – hałda świeża	10a		+	
	10b			
żużel – hałda świeża	11a		+	
	11b			
żużel – hałda stara	12a		+	
	12b			

Rodzaj i numer próbki		Mikroskopia w świetle odbitym	ICP-MS, AAS	XRD
żużel – hałda stara	13a		+	+
	13b	+		
żużel – hałda stara	14a		+	
	14b	+		
żużel – hałda stara	15a		+	
	15b			
żużel – hałda stara	16a		+	+
	16b			
żużel – hałda stara	17		+	
staw osadnikowy 3a	18		+	
staw osadnikowy 3a	19a	+	+	
	brak			
szlam z węzła mycia gazu prażalnicy - „szlam Pb”	20		+	+

*) a – frakcja odpadów < 2 mm; b – frakcja odpadów > 2 mm.

7.2. Obserwacje mikroskopowe odpadów w świetle odbitym

Fotomikrografie składu mineralnego odpadów hutniczych i flotacyjnych z przemysłu Zn-Pb wykonane podczas obserwacji mikroskopowych w świetle odbitym wraz z opisami zaprezentowano poniżej (Fig. 70 – Fig. 80).

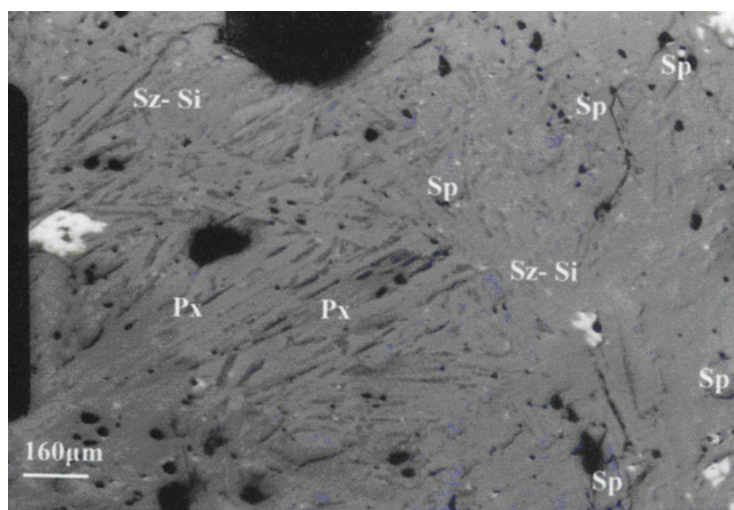


Fig. 70. Fotomikrografia w świetle odbitym faz mineralnych żużli z hałdy świeżej, preparat 2b. Wydzielenia spineli (Sp; jasnoszary, izometryczny) i piroksenów (Px; zielonawoszary, pręcikowy) w szklawie krzemianowej (Sz-Si).

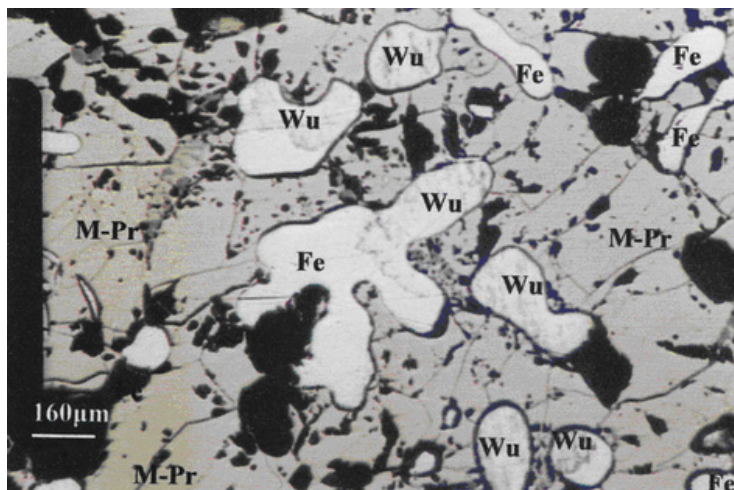


Fig. 71. Fotomikrografia w świetle odbitym faz mineralnych żużli z haldy świeżej, preparat 3b. Amebowate wydzielenia metalicznego żelaza (Fe; biały) z ciemnymi wydzielieniami wüstytu (Wu) w matrycy pirotyny (M-Pr; jasnobrazowy). Widoczne również drobne wydzielienia magnetytu w pirotynie.

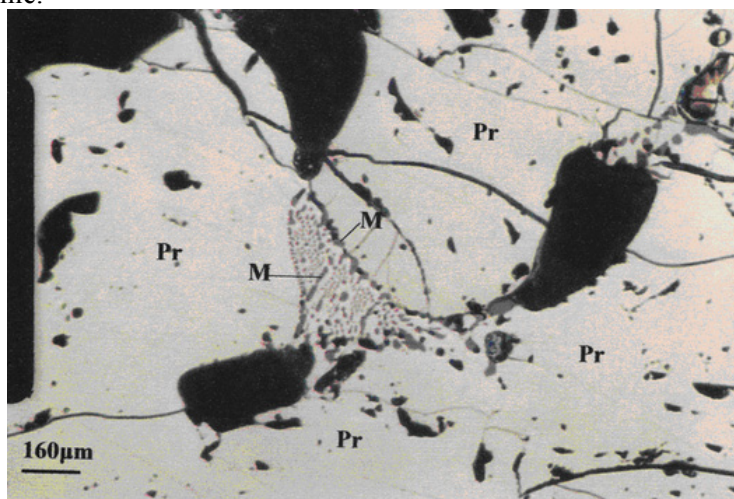


Fig. 72. Fotomikrografia w świetle odbitym faz mineralnych żużli z haldy świeżej, preparat 3b. Wydzielenia magnetytu (M) w pirotynie (Pr).

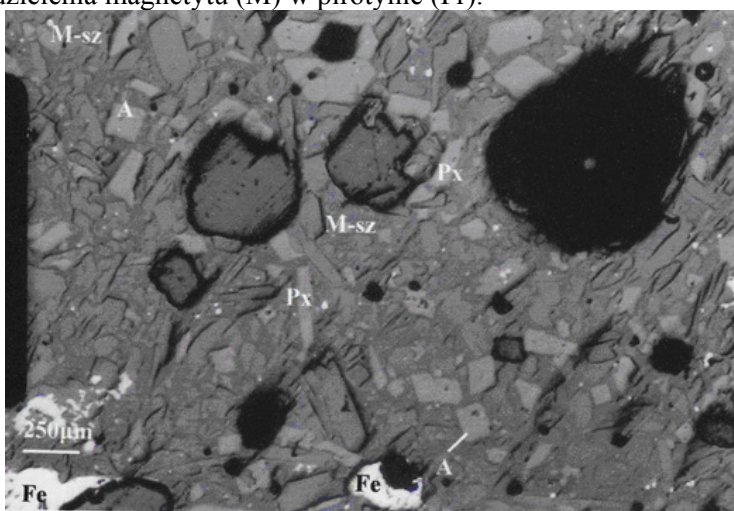


Fig. 73. Fotomikrografia w świetle odbitym faz mineralnych żużli z haldy świeżej, preparat 8b. Wydzielenia piroksenów (Px) i amfiboli (A) w matrycy szkliva (M-sz). Widoczne również metaliczne żelazo (Fe; biały).

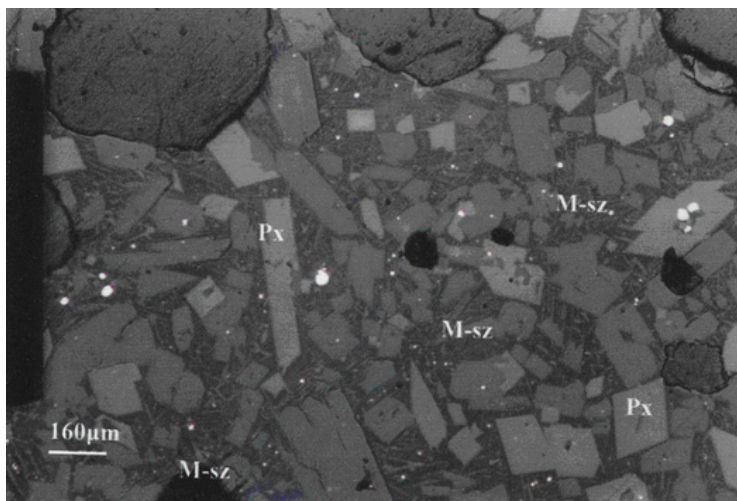


Fig. 74. Fotomikrografia w świetle odbitym faz mineralnych żużli z haldy świeżej, preparat 8b. Pirokseny (Px) w matrycy szkliva (M-sz) w żużlu. Szklivo ulega rekrytalizacji widocznej jako wydzielenia igiełek piroksenów.

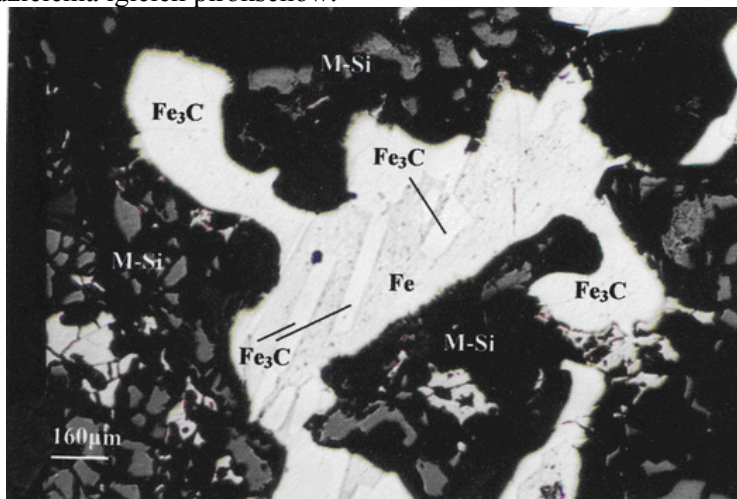


Fig. 75. Fotomikrografia w świetle odbitym faz mineralnych żużli z haldy świeżej, preparat 9b. Wydzielenia cohenitu (Fe₃C; biały) w metalicznym żelazie (Fe; ciemniejszy). Matrycę stanowią krzemiany (M-Si).

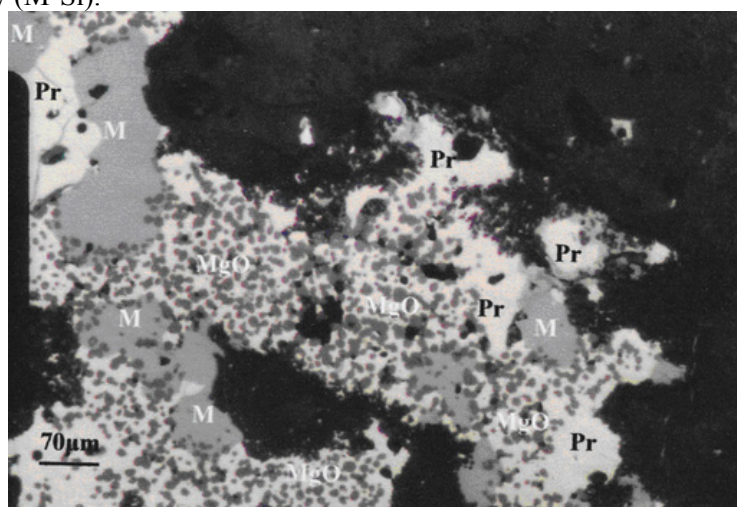


Fig. 76. Fotomikrografia w świetle odbitym faz mineralnych żużli z haldy starej, preparat 13b. Izometryczne wydzielenia peryklazu (MgO) w pirotynie (Pr; żółty) z powodu zastępowania spineli Mg, Al i Fe przez pirotyn. Widoczne również, aczkolwiek w mniejszym stopniu, wydzielenia peryklazu w magnetycie (M; szary).

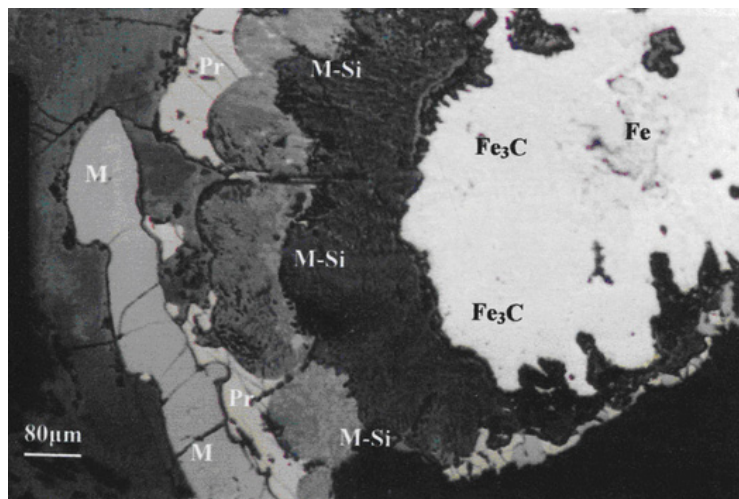


Fig. 77. Fotomikrografia w świetle odbitym faz mineralnych żużli z haldy starej, preparat 14b. Wydzielenia magnetytu (M; jasnoszaro-brunatny), pirotynu (Pr; jasnobrązowy), matrycy krzemianowej (M-Si; szary), cohenitu (Fe₃C; biały) i metalicznego żelaza (Fe; biały z ciemniejszym odcieniem).

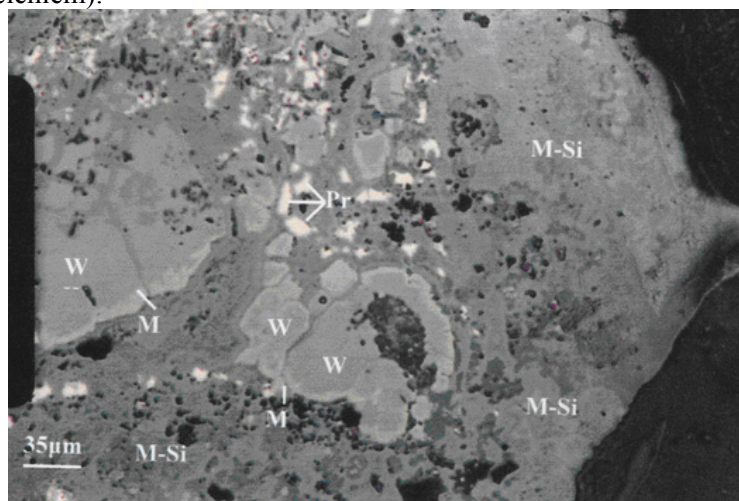


Fig. 78. Fotomikrografia w świetle odbitym faz mineralnych żużli z haldy starej, preparat 14b. Wüstyt (W; szaro-beżowy) otoczony przez magnetyt (M; jasnobeżowy), lokalnie przerośnięty z pirotynem (Pr; żółto-beżowy) w matrycy krzemianowej (M-Si; szary).

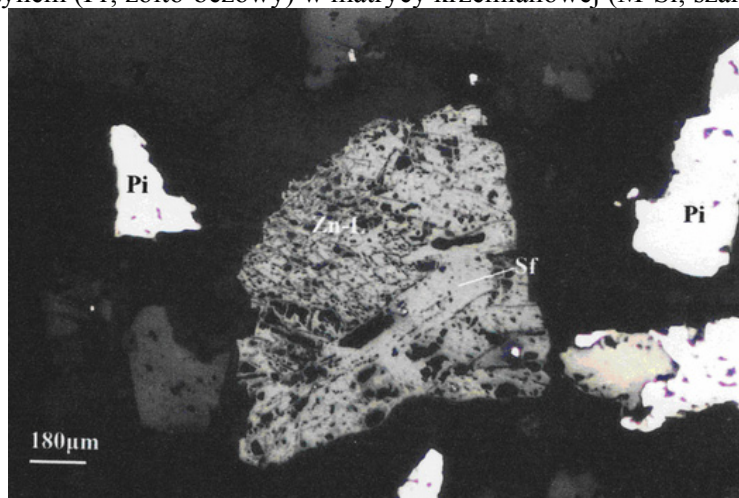


Fig. 79. Fotomikrografia w świetle odbitym faz mineralnych w odpadzie flotacyjnym, preparat 19a. Sfaleryt (Sf) zastępowany przez Zn-limonit (Zn-L). Widoczne są również ziarna pirytu (Pi; biały).

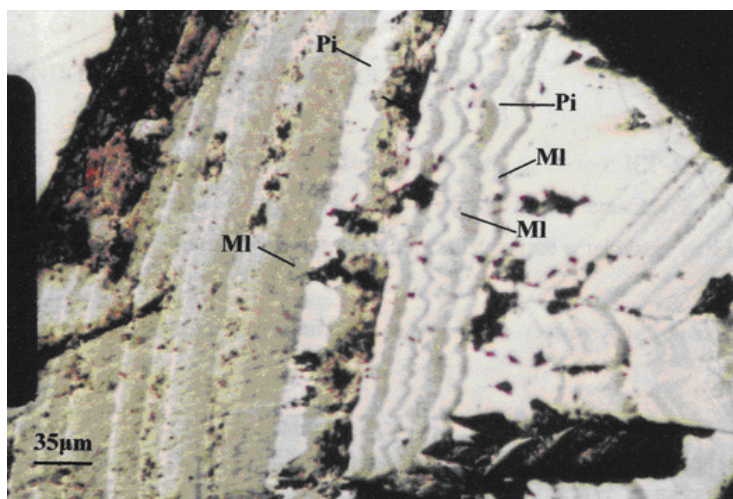


Fig. 80. Fotomikrografia w świetle odbitym faz mineralnych w odpadzie flotacyjnym, preparat 19a. Wydzielenia zonalnego pirytu (Pi; żółty) oraz melnikowitu (M; szarżółtawy). Im ciemniejszy melnikowit tym wyższa wartościowość siarki. Fragmenty dolomitu niekiedy z rozproszonymi ziarnami ZnS. Ziarna pirytu i markasytu czasem prawie całkowicie zwiertzałe. Niektóre zony FeS₂ zawierają dobrze wykształcony melnikowit. Kwarc powszechnie obecny. Wolne klasty ZnS czasem całkowicie utlenione. Galena występuje rzadko, tylko jako wtrącenia w ZnS i FeS₂.

7.3. Analiza chemiczna odpadów

Odpady hutnicze składają się głównie z żużli, których wielkość ziaren waha się od cm do dm. Niekiedy powierzchnia żużli może być powlekana przez gips. Są one bardzo porowate i mineralogicznie bardzo złożone. Przeprowadzona analiza chemiczna (**Tabela 28**) wykazała, że żużle z hałdy świeżej (żużel świeży) zawierają (% wag.): 12.39 – 30.83 Fe, 1.60 – 16.56 Ca, 3.46 – 8.59 S, 3.88 – 7.70 Al, 2.29 – 3.83 Zn, 0.18 – 3.25 Mg, 1.05 – 4.16 Mn oraz (ppm) 16 172 – 59 700 Pb, 428 – 1 760 As, 14 – 78 Tl, 8 – 284 Cd, a także (ppm) 1269 – 9835 Cu, 27 – 654 Cr. Natomiast żużle z hałdy starej (żużel stary) zawierają (% wag.): 0.71 – 16.65 Fe, 13.67 – 28.05 Ca, 0.61 – 19.39 S, 3.0.89 – 9.84 Al, 0.69 – 3.15 Zn, 1.15 – 8.23 Mg, 0.03 – 1.38 Mn oraz (ppm) 1 130 – 18 849 Pb, 368 – 1912 As, 3 – 101 Tl, 16 – 1059 Cd, a także (ppm) 55 – 770 Cu, 10 – 36 Cr.

Tabela 28. Koncentracja pierwiastków w odpadach hutniczych i flotacyjnych z przemysłu Zn-Pb, Górny Śląsk (% wag.).

Rodzaj odpadu	Próbka	Fe	Ca	S	Al	Zn	Mg	Mn	Pb	As	Tl	Cd	Cu	Cr
Żużel świeży	1a	30.4032	5.3137	3.4606	7.2626	2.9384	0.8616	3.8367	1.6172	0.1379	0.0015	0.0008	0.4941	0.0092
	1a d	30.8266	13.3124	8.5834	7.1524	2.9646	2.0155	3.7929	1.6229	0.1339	0.0014	0.0008	0.7085	0.0092
	5a	22.6650	12.5313	8.5922	5.9378	3.6853	2.7169	2.0636	2.9668	0.1396	0.0025	0.0016	0.4440	0.0082
	6a	21.7480	10.1318	6.9985	4.6461	3.8284	2.3623	1.7904	2.7545	0.1161	0.0024	0.0017	0.3924	0.0069
	7a	26.2131	16.5557	7.6950	6.1693	2.8219	3.2542	3.5201	5.9700	0.1760	0.0051	0.0018	0.3187	0.0654
	8a	12.3932	1.6011	6.5762	4.0930	3.0216	0.1834	1.0535	2.4651	0.0428	0.0037	0.0256	0.9835	0.0057
	9a	18.4740	9.3848	7.8039	3.8835	2.3081	1.8679	1.5175	3.0519	0.0929	0.0032	0.0284	0.3175	0.0044
	10a	28.8515	3.9510	4.3751	6.3823	2.6300	1.0932	3.6597	2.2242	0.1532	0.0078	0.0106	0.1269	0.0027
	11a	26.7822	13.0010	8.0432	7.6953	2.2860	2.0296	4.1636	2.0031	0.1733	0.0018	0.0011	0.3694	0.0088
Żużel stary	12a	16.6514	16.5145	0.9035	7.2437	1.5375	7.4445	1.2248	1.0782	0.0886	0.0014	0.0067	0.0524	0.0027
	12a d	16.0937	16.1918	0.8548	7.1195	1.5830	7.1451	1.2146	1.1676	0.1015	0.0016	0.0073	0.0524	0.0022
	13a	12.1326	13.6660	0.6207	6.4488	3.1489	5.8197	1.3761	1.5953	0.1912	0.0033	0.0136	0.0770	0.0021
	14a	12.4715	16.5234	0.7835	9.8376	1.7383	5.5147	1.0688	1.8849	0.0881	0.0048	0.0353	0.0636	0.0036
	15a	12.7682	17.4148	0.6101	9.5497	1.6954	6.0904	1.2420	1.0700	0.0996	0.0026	0.0118	0.0572	0.0023
	16a	9.1863	20.0973	1.5380	8.1667	0.6851	8.2267	0.9300	0.1130	0.0601	0.0003	0.0016	0.0407	0.0036
	17 ^{*)}	0.7092	28.0488	19.3977	0.8857	2.4099	1.1510	0.0278	0.8698	0.0368	0.0101	0.1059	0.0055	0.0010
Odpad flotacyjny	18	7.3232	18.4245	6.4943	2.0520	1.2698	6.6908	0.2834	4.2665	0.0664	0.0077	0.0078	0.0181	0.0019
	19a	6.2579	17.5053	7.3195	0.3116	1.6881	7.0589	0.2400	0.7976	0.0459	0.0050	0.0076	0.0011	0.0002
Szlam Pb	20	8.7729	0.5495	12.3305	0.9751	3.7986	0.4552	0.0117	16.8419	0.0470	0.2988	0.2393	0.0232	0.0017
Podstawowa charakterystyka statystyczna – żużel świeży	min	12.3932	1.6011	3.4606	3.8835	2.2860	0.1834	1.0535	1.6172	0.0428	0.0014	0.0008	0.1269	0.0027
	max	30.8266	16.5557	8.5922	7.6953	3.8284	3.2542	4.1636	5.9700	0.1760	0.0078	0.0284	0.9835	0.0654
	\bar{x}	24.2619	9.5314	6.9031	5.9136	2.9427	1.8205	2.8220	2.7417	0.1295	0.0033	0.0080	0.4617	0.0134
	σ	±6.0753	±4.9608	±1.8294	±1.4079	±0.5349	±0.9595	±1.1953	±1.3217	±0.0416	±0.0021	±0.0112	±0.2503	±0.0196
Podstawowa charakterystyka statystyczna – żużel stary	min	9.1863	13.6660	0.6101	6.4488	0.6851	5.5147	0.9300	0.1130	0.0601	0.0003	0.0016	0.0407	0.0021
	max	16.6514	20.0973	1.5380	9.8376	3.1489	8.2267	1.3761	1.8849	0.1912	0.0048	0.0353	0.0770	0.0036
	\bar{x}	13.2173	16.7346	0.8851	8.0610	1.7314	6.7069	1.1761	1.1515	0.1049	0.0023	0.0127	0.0572	0.0028
	σ	±2.7659	±2.0772	±0.3416	±1.3811	±0.7956	±1.0615	±0.1551	±0.6043	±0.0448	±0.0016	±0.0118	±0.0123	±0.0007
Granica oznaczalności [ppm]		0.06 AAS	0.08 AAS	0.5 ICP-MS	0.39 AAS	0.01 AAS	0.003 AAS	0.03 AAS	0.10 AAS	0.00002 ICP-MS	0.00002 ICP-MS	0.0001 ICP-MS	0.035 AAS	0.05 AAS

d – próbka dublowana; – wartości maksymalne przedmiotowych pierwiastków pracy doktorskiej;

*) – próbka nie została uwzględniona w charakterystyce statystycznej żużli, ponieważ jest to inny rodzaj odpadu (prawdopodobnie gips), a ujęcie tej próbki jako próbki żużla fałszowałoby wyniki obliczeń statystycznych

W żuźlach, pochodzących z hałdy świeżej, pierwiastkiem z najwyższą koncentracją jest żelazo - średnio 24.26 % wag. Fe (**Tabela 28**). Taka zawartość żelaza znajduje odzwierciedlenie w składzie mineralnym żuźli, gdzie główną fazą mineralną są krzemiany – przede wszystkim pirokseny (**Fig. 74**). Poza krzemianami żelazo występuje jako metaliczne Fe (**Fig. 73**), węgiel żelaza - Fe_3C (**Fig. 75**), magnetyt – $FeFe_2O_4$ (**Fig. 72**) oraz wüstył – FeO (**Fig. 71**). Drugim co do ilości metalem w omawianych żuźlach jest wapń, którego podwyższona zawartość (średnio 9.53 % wag. Ca) spowodowana jest obecnością szkliwa i piroksenów. Kolejnym pierwiastkiem występującym w znaczącej ilości jest siarka (średnio 6.90 % wag.), której udział świadczy o obecności w żuźlach pirotynu ($Fe_{1-x}S$), sfalerytu i wurcytu (ZnS) oraz galeny (PbS). Zawartość glinu (średnio 5.91 % wag. Al) wskazuje na obecność w żuźlach krzemianów (glinokrzemianów). W mniejszych ilościach obecny jest cynk, magnez oraz mangan. Średnia ich zawartość wynosi, odpowiednio (% wag.): 2.94, 1.82 oraz 2.82. Obok Zn, Mg i Mn występują również śladowe zawartości miedzi i chromu (średnio: 4617 ppm Cu, 134 ppm Cr), które mogą świadczyć o obecności spineli Zn, Mg, Mn i Cr (**Fig. 70**) oraz chalkopirytu. Zawartość Cd, Pb, As i Tl zostanie omówiona oddzielnie. Udział procentowy wybranych pierwiastków wchodzących w skład faz mineralnych żuźli z hałdy świeżej zobrazowano na **figurze 81**.

W żuźlach pochodzących z hałdy starej (**Tabela 28**) odnotowano niemal o połowę mniejszą zawartość żelaza (średnia ilość - 13.22 % wag. Fe) w porównaniu do żuźli z hałdy świeżej. Mimo tego spadku koncentracji żelazo jest nadal obecne w postaci magnetytu, pirotynu, węglika oraz jako metaliczne Fe (**Fig. 77**). Znacznemu zmniejszeniu uległo również stężenie siarki (średnia ilość – 0.89 % wag. S), cynku (średnia ilość – 1.73 % wag. Zn), a także manganu (średnia ilość – 1.18 % wag. Mn), miedzi (średnia ilość – 572 ppm Cu) oraz chromu (średnia ilość – 28 ppm Cr). Spadek koncentracji powyższych pierwiastków związany jest prawdopodobnie z zachodzącym na hałdzie procesem utleniania siarczków oraz wymywania do środowiska łatwo rozpuszczalnych form tych metali. Natomiast podwyższona, w porównaniu do żuźli z hałdy świeżej, zawartość wapnia (średnia ilość - 16.73 % wag. Ca), magnezu (średnia ilość – 6.71 % wag. Mg) oraz glinu (średnia ilość – 8.06 % wag. Al) związana jest z obecnością w żuźlach krzemianów, które zazwyczaj stanowią matrycę (**Fig. 78**) oraz kalcytu wtórnego powstałego z rekrytalizacji (patrz: dyfrakcja rentgenowska; **Fig. 92, 93**). Ich obecność może alkalizować środowisko i sprzyjać wiązaniu metali ciężkich w trwałe fazy mineralne, co jest korzystne dla otaczającego środowiska. Magnez występuje dodatkowo w postaci monotlenku – MgO (**Fig. 76**). Z kolei próbka nr 17a, pochodząca z niezidentyfikowanego nasypu w pobliżu hałdy starej, zawierająca wysokie

koncentracje wapnia i siarki, to prawdopodobnie gips odpadowy $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Zawartość Cd, Pb, As i Tl zostanie omówiona oddzielnie. Udział procentowy wybranych pierwiastków wchodzących w skład faz mineralnych żużli z hałdy starej zobrazowano na **figurze 82**.

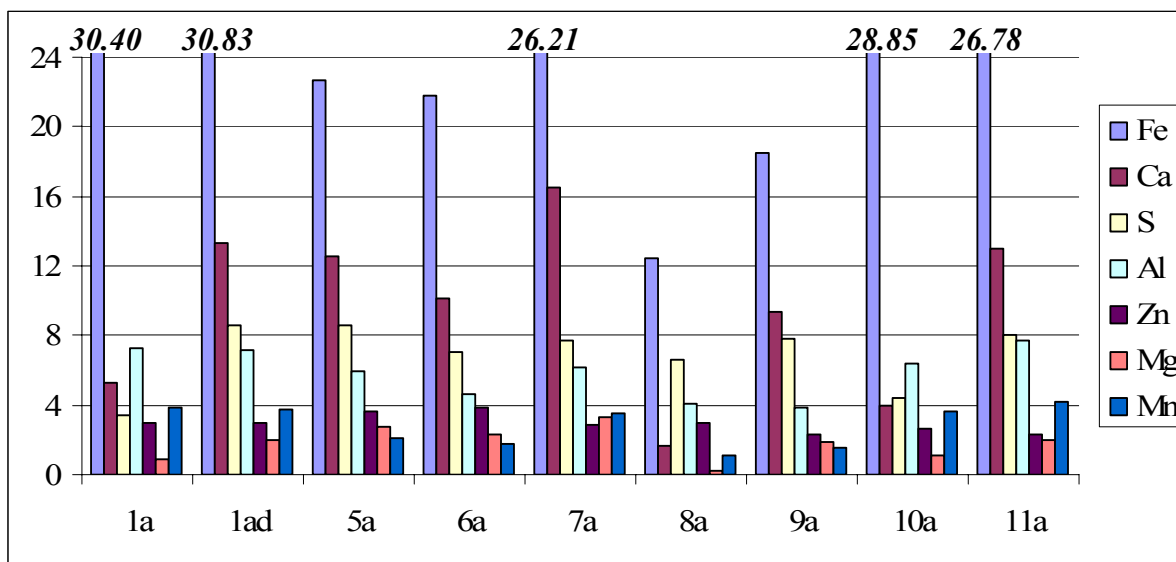


Fig. 81. Porównanie koncentracji Fe, Ca, S, Al, Zn, Mg i Mn w żużlach z hałdy świeżej [% wag.].

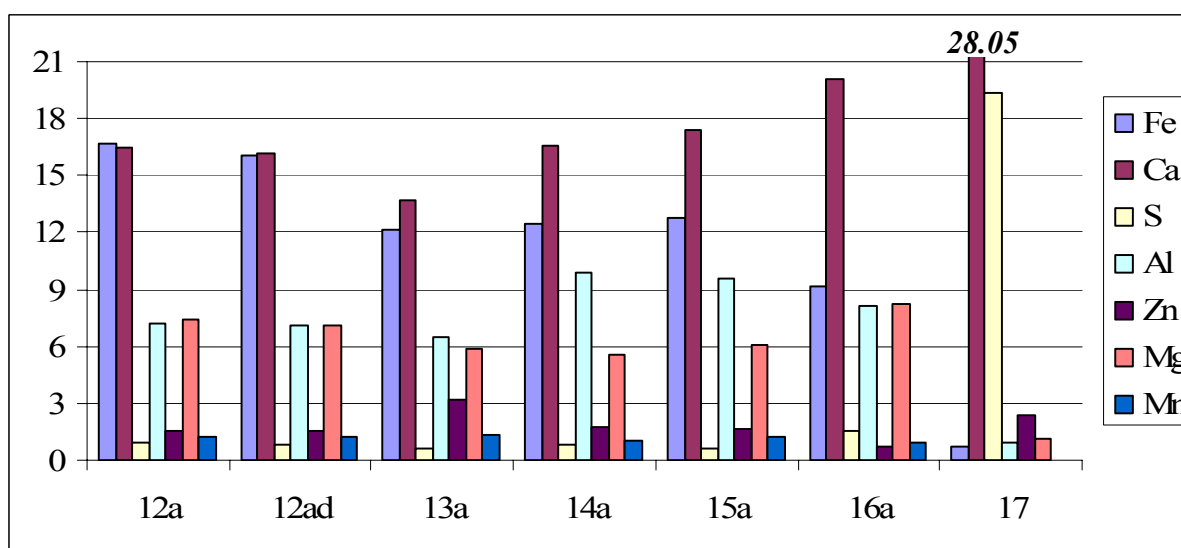


Fig. 82. Porównanie koncentracji Fe, Ca, S, Al, Zn, Mg i Mn w żużlach z hałdy starej [% wag.].

W odpadzie flotacyjnym pochodzącym ze stawu osadnikowego 3a (**Tabela 28**) występują wysokie koncentracje wapnia (do 18.42 % wag. Ca) i nieco mniejsze magnezu (do 7.06 % wag. Mg). Pierwiastki te wchodzą w skład głównej fazy mineralnej odpadu flotacyjnego – dolomitu, którego zawartość szacuje się na około 70 % całkowitej ilości

odpadu. W dolomicie widoczna jest także niewielka domieszka manganu (do 0.28 % wag. Mn). Obecność żelaza (do 7.32 % wag. Fe), ołowiu (do 4.27 % wag. Pb), cynku (do 1.69 % wag. Zn) i siarki (do 7.32 % wag. S) świadczy o występowaniu siarczków Fe, Pb i Zn, głównie melnikowitu (oksysiarczek) i pirytu (**Fig. 80**) oraz galeny i sfalerytu, ale także Zn-limonitu, który zastępuje ZnS (**Fig. 79**). Zawartość Cd, As i Tl zostanie omówiona oddzielnie.

W szlamie (**Tabela 28**) pochodzącym z węzła mycia gazów prażalniczych, tzw. „szlam Pb”, koncentrują się, zgodnie z oczekiwaniami, głównie ołów (16.84 % wag. Pb) i siarka (12.33 % wag. S) prawdopodobnie w postaci siarczanu - anglezyt. Kolejnymi co do ilości pierwiastkami są żelazo (8.78 % wag. Fe) i cynk (3.80 % wag.). Nośnikami żelaza są przeważnie tlenki, krzemiany (pirokseny Fe) i węgliki Fe. Cynk występuje w postaci wurcytu oraz jako domieszka w krzemianach Mg, Ca i Fe. Pierwiastki takie, jak: Al, Ca, Mg, Mn, obecne w mniejszych ilościach, tworzą krzemiany. Zawartość Cd, As i Tl zostanie omówiona oddzielnie. Udział procentowy wybranych pierwiastków wchodzących w skład faz mineralnych odpadu flotacyjnego i szlamu Pb zobrażowano na **figurze 83**.

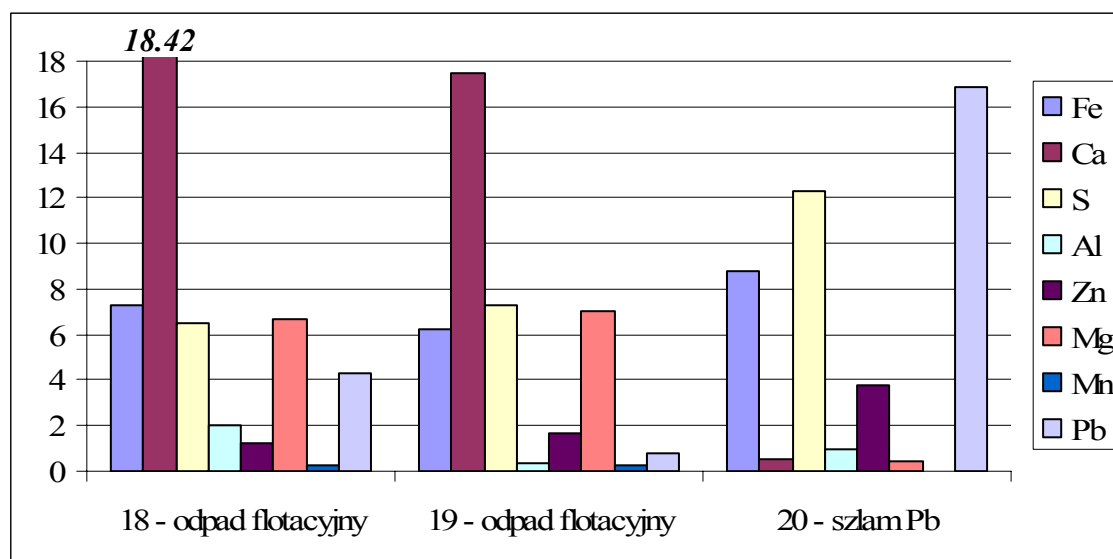


Fig. 83. Porównanie koncentracji Fe, Ca, S, Al, Zn, Mg, Mn i Pb w odpadach flotacyjnych i szlamie Pb [% wag.].

7.3.1. Ołów w odpadach

Zawartość ołowiu w badanych próbkach żużli hutniczych wynosi średnio 1.95 % wag. Pb. Pomimo niskiej rozpuszczalności ołowiu obserwuje się spadek koncentracji ołowiu (**Tabela 28, Fig. 84**) w żużlach z hałdy starej (maksymalna zawartość – 1.89 % wag., średnio – 1.15 % wag. Pb) w porównaniu do jego koncentracji w żużlach z hałdy świeżej (maksymalna zawartość – 5.97 % wag., średnio – 2.74 % wag. Pb). Rozbieżność tą można

wytłumaczyć tym, że Pb w początkowej fazie składowania żużli zasadowych (a takie tutaj są badane) jest pierwiastkiem dość mobilnym. Najwyższą zawartość ołowiu, zawiera jednak szlam powstający przy produkcji ołowiu na etapie oczyszczania gazu prażalniczego, co skomentowano powyżej.

W odpadach z przemysłu Zn-Pb ołów występuje głównie jako galena, ale także jako ołów metaliczny. Galena obecna jest przeważnie w postaci wrostków w FeS, natomiast ołów metalicznych w formie bardzo małych inkluzji w siarczках.

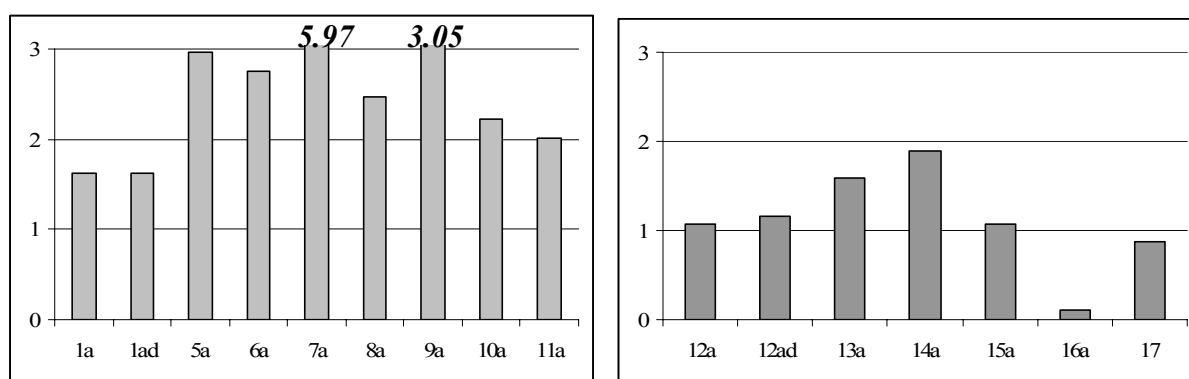


Fig. 84. Porównanie zawartości ołowiu w żużlach z hałdy świeżej (1a-11a) i starej (12a-17) [% wag.].

7.3.2. Kadm w odpadach

Koncentracja kadmu w badanych próbkach żużli hutniczych jest stosunkowo niska i wynosi średnio 0.01 % wag. Cd. Średnia ilość kadmu w żużlach „świeżych” wynosi 0.008 % wag. Cd i jest niższa niż jego zawartość w żużlach „starych”, która z kolei wynosi 0.013 % wag. Cd (**Fig. 85**). Wzrost ilości łatwo rozpuszczalnego kadmu w żużlach dłużej składowanych może być spowodowany obecnością w nich kalcytu wtórnego, ale również wystąpieniem błędów podczas analizy? Natomiast gips odpadowy (próbka 17) zawiera zwiększoną ilość kadmu, która wynosi 0.11 % wag. W odpadach flotacyjnych kadm występuje w ilościach porównywalnych (około 0.008 % wag. Cd) do kadmu w żużlach z hałdy świeżej. Jednak najwyższe koncentracje kadmu zanotowano w próbce szlamu z mycia węzła gazu prażalniczego. Szlam ten zawiera 0.24 % wag. Cd (**Tabela 28, Fig. 88**).

Kadm w odpadach z przemysłu Zn-Pb występuje głównie w formie domieszek w ołowiu metalicznym, w anglezycie (dotyczy szlamu Pb) i w sfalerycie. Stosunkowo niska zawartość kadmu w odpadach hutniczych związana jest z jego dużą mobilnością w środowisku. Kadm jest uruchamiany do wód podziemnych i powierzchniowych stanowiąc ich poważne zanieczyszczenie.

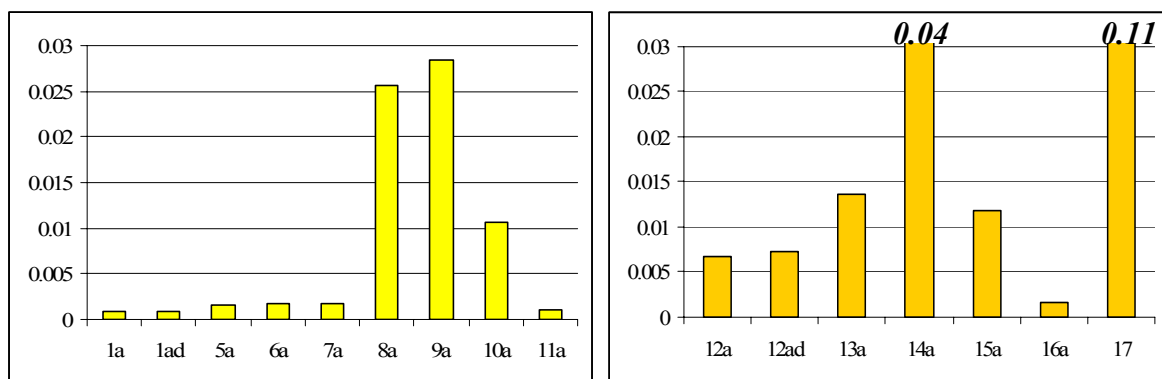


Fig. 85. Porównanie zawartości kadmu w żuźlach z hałdy świeżej (1a-11a) i starej (12a-17) [% wag.].

7.3.3. Arsen w odpadach

Koncentracja arsenu w badanych próbkach żużli hutniczych wynosi średnio 0.12 % wag. As. W obu rodzajach żużli zawartości tego pierwiastka są porównywalne, aczkolwiek w żuźlach z hałdy starszej są nieznacznie niższe (**Fig. 86**), co związane jest z łatwo zachodzącymi procesami uwalniania arsenu ze składowanych odpadów. W żuźlach z hałdy świeżej zawartość arsenu wynosi średnio 0.13 % wag., natomiast z hałdy starej – średnio 0.11 % wag. As (**Tabela 28**). Z kolei w odpadach flotacyjnych obserwuje się niższe ilości arsenu (średnia koncentracja wynosi 0.06 % wag. As) niż w żuźlach, co również potwierdza łatwą rozpuszczalność tego pierwiastka i przechodzenie do środowiska glebowego czy wodnego. Koncentracja ta jest zbliżona do koncentracji arsenu w próbce szlamu Pb, w której odnotowano 0.05 % wag. As. Natomiast porównując pierwiastki ze sobą, zaobserwowano 10-krotnie większe zawartości arsenu niż kadmu i talu w odpadach flotacyjnych (**Fig. 88**).

W odpadach hutniczych z przemysłu Zn-Pb arsen występuje głównie jako domieszka w krzemianach Fe, w siarczku Fe, Zn i Pb oraz w tlenkach Fe, Mg i Ca.

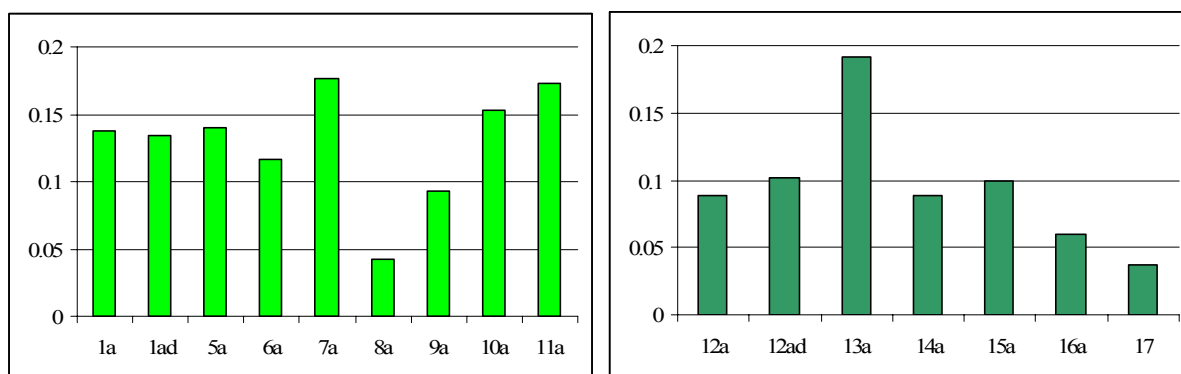


Fig. 86. Porównanie zawartości arsenu w żuźlach z hałdy świeżej (1a-11a) i starej (12a-17) [% wag.].

7.3.4. Tal w odpadach

Koncentracja talu w odpadach hutniczych waha się w szerokich granicach od 0.0003 % wag. Tl w żużlach do 0.3 % wag. Tl w szlamie Pb (**Tabela 28**). W żużlach z hałdy świeżej ilość talu jest nieznacznie wyższa (maksymalnie do 0.008 % wag., średnio – 0.003 % wag. Tl) niż w żużlach z hałdy starej (maksymalnie do 0.005 % wag., średnio – 0.002 % wag. Tl) (**Fig. 87**). Podobną zawartość talu obserwuje się w odpadach ze stawów osadnikowych (średnio 0.006 % wag. Tl). Te niskie koncentracje talu zarówno w żużlach, jak i odpadach flotacyjnych, związane są, podobnie jak w przypadku arsenu, z procesami wymywania tego pierwiastka do gleby i wód. Podwyższoną zawartość (0.01 % wag.) talu zanotowano w odpadowym gipsie (próbka 17; **Fig. 87**). Natomiast niepokojąco wysoką (0.3 % wag. Tl) koncentrację tego toksycznego pierwiastka stwierdzono w próbce szlamu z węzła mycia gazu prażalniczego. Ze względu na tak znaczną ilość talu, przy dopuszczalnej zawartości w ściekach – 0.0001 % wag. Tl (wg Dz.U. z 28.07.2004), konieczne jest przeprowadzenie dodatkowych badań szlamu Pb.

Tal w odpadach hutniczych z przemysłu Zn-Pb występuje głównie w formie domieszki w anglezycie (w szlamie Pb) oraz w krzemianach Fe i tlenkach Fe, Mg, Ca. W odpadach flotacyjnych obecność Tl może być związana z występowaniem w tych odpadach metastabilnego melnikowitu (**Fig. 80**), który definiowany jest jako związek zonalny złożony z siarczynów, tiosiarczanów oraz ditionatów Fe, Pb, As, Tl i inne (Kucha i in., 1989, Kucha i Viaene, 1993). Melnikowit ulega procesom utlenienia znacznie szybciej niż towarzyszący piryt i markasyt, dlatego Tl i As będą łatwiej uruchamiane z górnych partii stawów osadnikowych blisko strefy aeracji, niż w dolnych partiach stawów, gdzie pH jest wyższe.

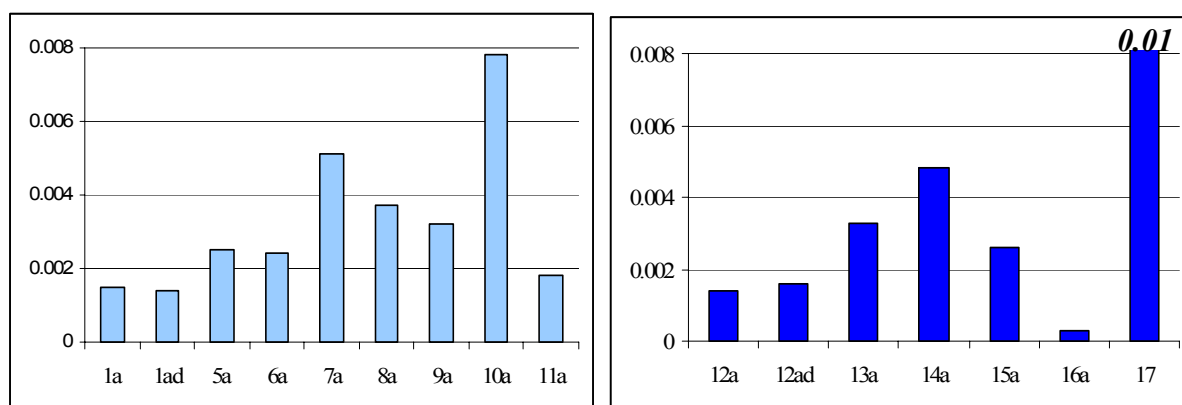


Fig. 87. Porównanie zawartości talu w żużlach z hałdy świeżej (1a-11a) i starej (12a-17) [% wag.].

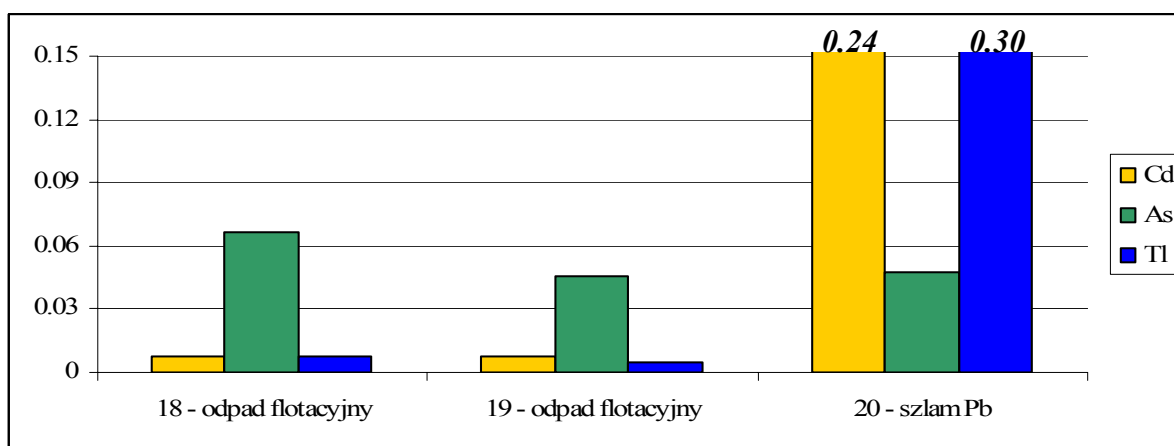


Fig. 88. Porównanie zawartości Cd, As i Tl w odpadach flotacyjnych i szlamie Pb [% wag.].

7.4. Dyfrakcja rentgenowska odpadów hutniczych

Po uzyskaniu wyników z analizy metodami ICP-MS i AAS, na próbkach o najwyższej zawartości talu i arsenu przeprowadzono badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej w celu ustalenia głównych faz mineralnych żużli.

Analizie zostały poddane trzy próbki z hałdy świeżej (próbki nr: 6a, 8a, 9a – odpowiednio **figury nr: 89, 90, 91**), dwie próbki z hałdy starej (13a, 16a – odpowiednio **figury: 92, 93**) oraz jedna próbka szlamu z węzła mycia gazu prażalniczego (20 – **figura 94**).

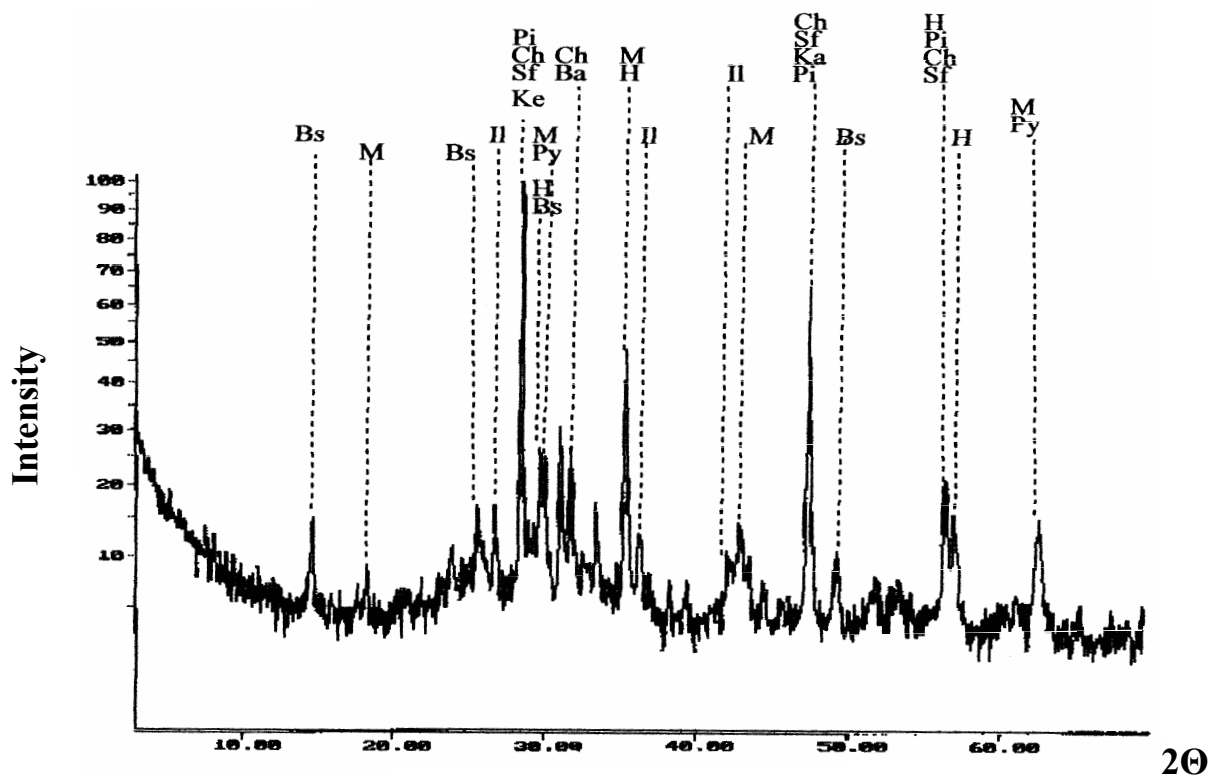


Fig. 89. Dyfraktogram rentgenowski żużla z hałdy świeżej (preparat 6a).

Objaśnienia: Bs – bassanit, H – hedenbergit, Il – illit, Ke – kaersutyt, M – magnetyt, Py – pirotyt, Pi – piryt, Ch – Cohenit, Sf – sfaleryt, Ka – kalcyt.

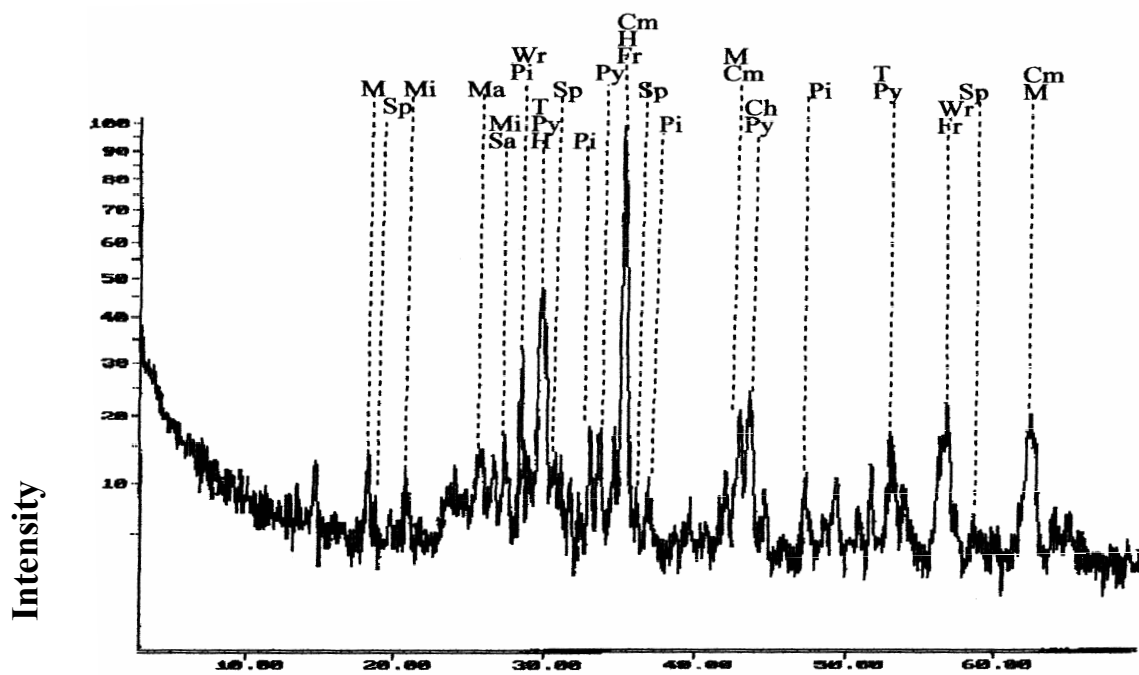


Fig. 90. Dyfraktogram rentgenowski żużla z haldy świeżej (preparat 8a).

Objaśnienia: Ch – cohenit, Cm – chromit, Fr – franklinit, H – hedenbergit, M – magnetyt, Ma – markasyt, Mi – mikroklin, Sa – sanidyn, Sp – spinel, Pi – piryty, Py – pirotyn, T – troilit, Wr – wurecyt.

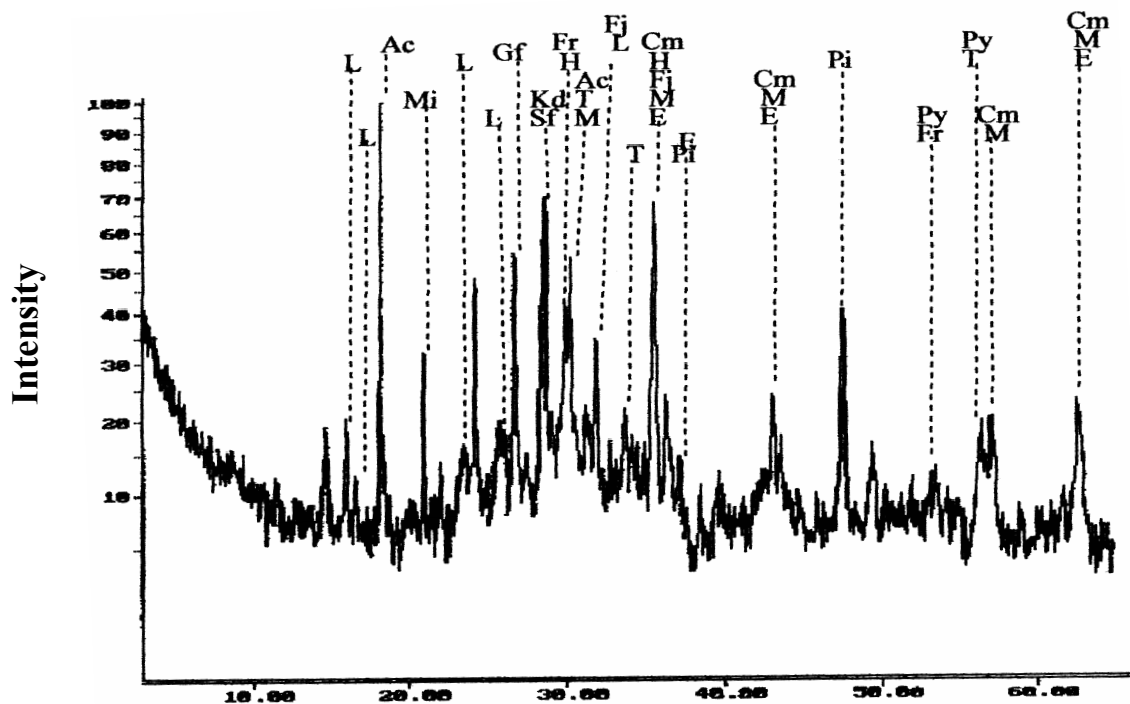
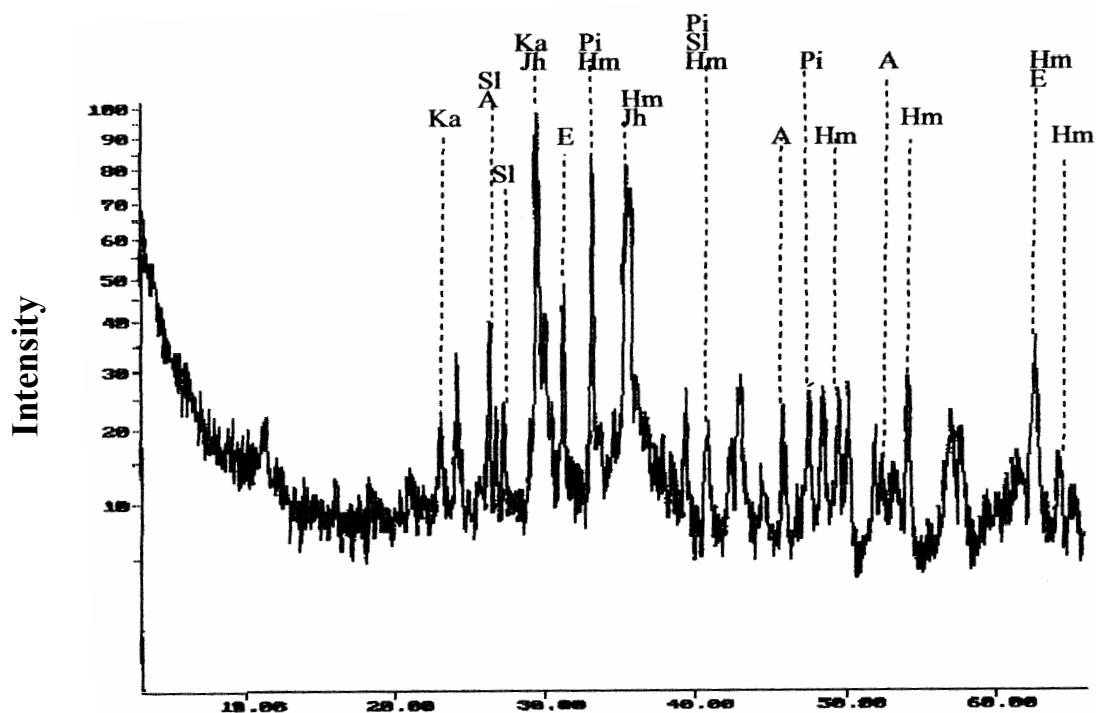


Fig. 91. Dyfraktogram rentgenowski żużla z haldy świeżej (preparat 9a).

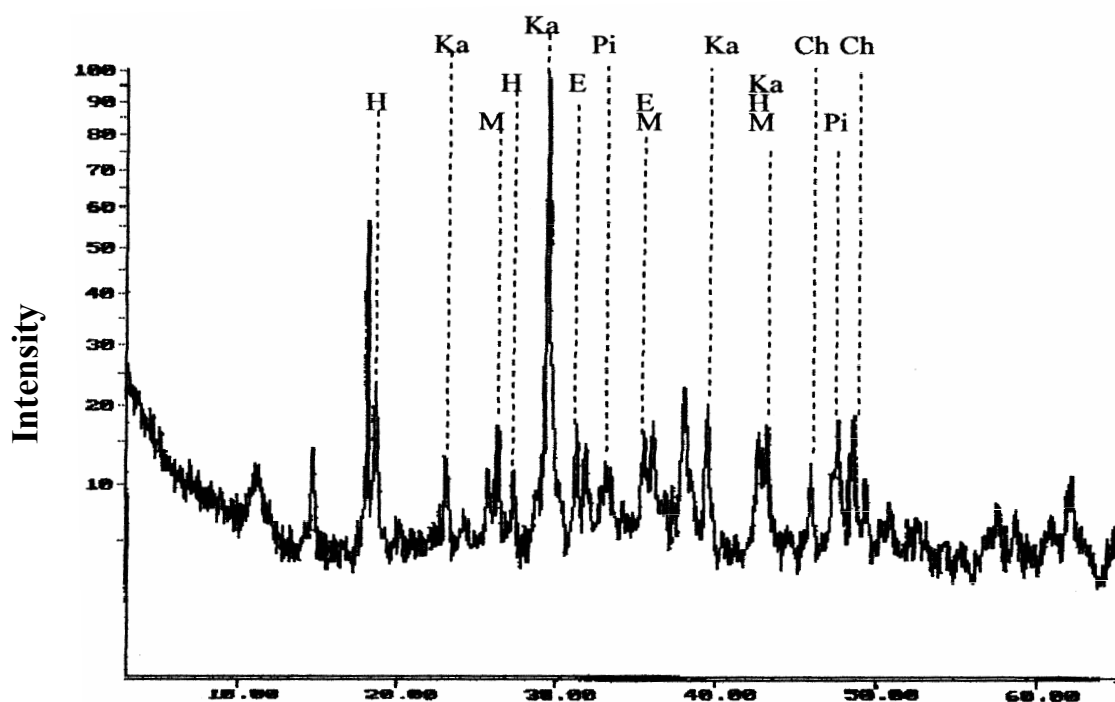
Objaśnienia: Ac – aktynolit, Cm – chromit, E – enstatyt, Fj – fajalit, Fr – franklinit, Gf – grafit, H – hedenbergit, Kd – kordieryt, L – leucyt, M – magnetyt, Mi – mikroklin, Pi – piryty, Py – pirotyn, Sf – sfaleryt, T – troilit.



20

Fig. 92. Dyfraktogram rentgenowski żuźla z haldy starej (preparat 13a).

Objaśnienia: A – aragonit, E – enstatyt, Hm – hematyt, Jh – johannsenit, Ka – kalcyt, Pi – piryt, Sl – sillimanit.



20

Fig. 93. Dyfraktogram rentgenowski żuźla z haldy starej (preparat 16a).

Objaśnienia: Ch – cohenit, E – enstatyt, H – hedenbergit, Ka – kalcyt, M – magnetyt, Pi – piryt.

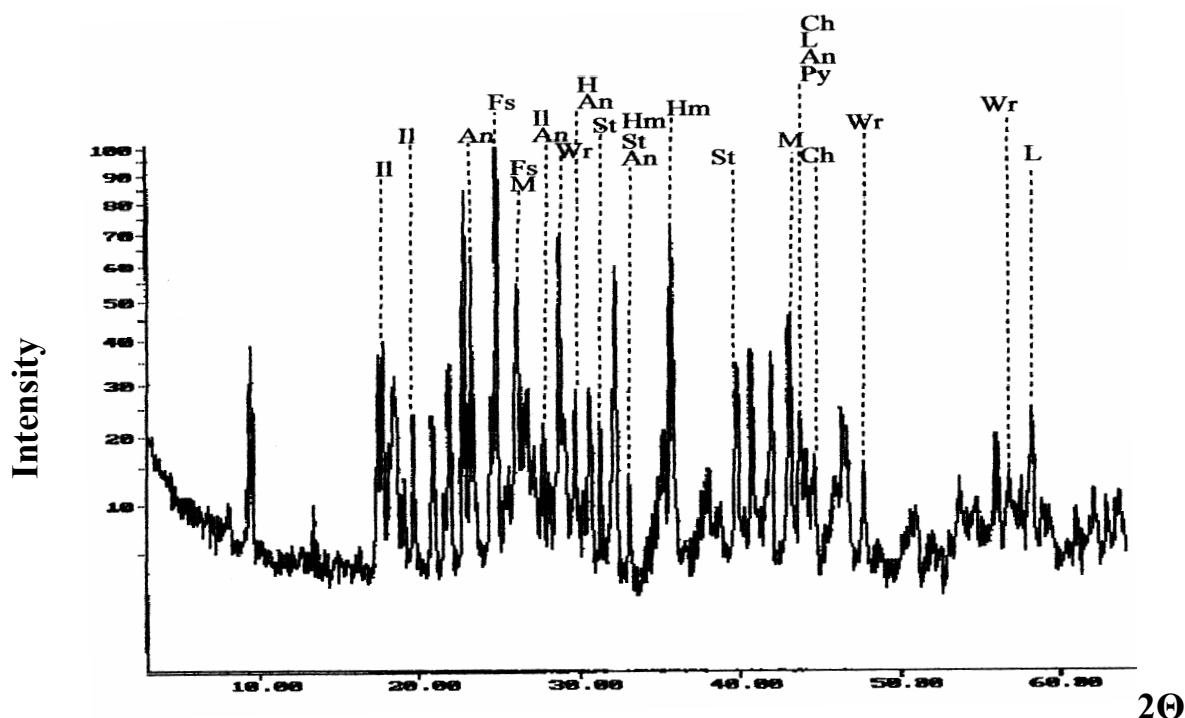


Fig. 94. Dyfraktogram rentgenowski szlamu Pb (preparat 20).

Objaśnienia: An – anglezyt, Ch – cohenit, Fs – ferropyrosmalit, H – hedenbergit, Hm – hematyt, Il – illit, L – leucyt, M – magnetyt, Py – pirotyt, St – staurolit, Wr – wurcyt.

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano dyfraktogramy, które obrazują zawartość następujących faz mineralnych w poszczególnych próbkach:

- W żuźlach pochodzących z hałdy świeżej główne fazy to: magnetyt – FeFe_2O_4 , piryt – FeS_2 , hedenbergit – $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{SiO}_3)_2$ i pirotyt – Fe_{1-x}S . Oprócz faz wymienionych powyżej w próbce żuźlu 6a występuje zwiększona ilość bassanitu – $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, sfalerytu – ZnS i cohenitu – Fe_3C , natomiast próbka żuźlu 8a i 9a zawiera podwyższoną zawartość spineli (reprezentowanych przez magnezjoferyt – MgFe_2O_4). Dodatkowo w próbce 9a obecna jest wysoka ilość krzemianów (reprezentant - leucyt – KAlSi_2O_6).
- W żuźlach pochodzących z hałdy starej głównymi fazami są: kalcyt wtórny – CaCO_3 powstały z rekrystalizacji, krzemiany (reprezentowane przez enstatyt – $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$) oraz piryt – FeS_2 . Ponadto w próbce 13a w dużej ilości występuje hematyt – Fe_2O_3 i aragonit wtórny – CaCO_3 , natomiast w próbce 16a obecny jest hedenbergit – $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{SiO}_3)_2$.
- Szlam pochodzący z węzła mycia gazu prażalniczego charakteryzuje się wysoką zawartością anglezytu – PbSO_4 , illitu – $\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2$, wurcytu – ZnS , staurolitu – $(\text{Fe}, \text{Mg})_4\text{Al}_{18}\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_{48}$ oraz leucytu – KAlSi_2O_6 .

W celu dokładniejszego rozpoznania poszczególnych faz mineralnych żuźli konieczne jest wykonanie dyfrakcji elektronowej przy użyciu TEM.

7.5. Analiza czynnikowa uzyskanych wyników koncentracji pierwiastków w odpadach

W celu ustalenia ilościowych zależności pomiędzy pierwiastkami w analizowanych próbkach odpadów hutniczych (**Tabela 28**) wykonano analizę czynnikową. Podstawową ideą analizy czynnikowej jest łączenie dwóch lub więcej skorelowanych zmiennych (tutaj: pierwiastków) w jeden czynnik (tutaj: fazę mineralną).

Zadane parametry wyjściowe do analizy czynnikowej przedstawiają się następująco:

- zmienne [% wag.]: Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, S, Tl, Zn;
- liczba obserwacji: 16;
- rotacja czynnikowa: Varimax znormalizowana;
- metoda wyodrębnienia: czynniki główne;
- liczba wyodrębnionych czynników: 4.

Podstawowe parametry analizy czynnikowej dla wprowadzonych danych przedstawiono w **tabeli 29**. W drugiej kolumnie tej tabeli widoczna jest wariancja nowych kolejno wyodrębnionych czynników. Zgodnie z oczekiwaniem suma wartości własnych jest równa liczbie zmiennych. W trzeciej kolumnie wartości te wyrażone są jako procent całkowitej wariancji. Przykładowo czynnik pierwszy wyjaśnia 37 % wariancji, czynnik drugi – 29 % itd. Kolumna czwarta zawiera wyodrębnioną wariancję skumulowaną.

Matryca uzyskana po rotacji Varimax (**Tabela 29**) wyróżniła łącznie cztery czynniki główne: trzy czynniki o wartości własnej większej od 1 oraz jeden czynnik, o wartości własnej niewiele mniejszej od 1 (dokładnie 0.9144), lecz równie istotny dla interpretacji wyników. Czynniki te odpowiadają za 87 % korelacji w obrębie zbioru danych. Pozostałe 13 % to korelacja zmiennych nie mających znaczenia statystycznego.

Tabela 29. Podstawowe parametry analizy czynnikowej dla wprowadzonych danych (**Tab. 28**).

Wartość	Wartość własna	% całk. wariancji	Skumul. %
1	4.8319	37.1690	37.1690
2	3.8155	29.3500	66.5180
3	1.7030	13.1000	79.6180
4	0.9144	7.0340	86.6520
5	0.6572	5.0560	91.7080
6	0.5587	4.2980	96.0050
7	0.2429	1.8690	97.8740
8	0.1174	0.9030	98.7770
9	0.0798	0.6140	99.3910
10	0.0445	0.3420	99.7340
11	0.0324	0.2490	99.9830
12	0.0014	0.0110	99.9940
13	0.0008	0.0060	100.0000

Tabela 30. Ładunki czynnikowe po rotacji Varimax.

Zmienna	Czynnik 1	Czynnik 2	Czynnik 3	Czynnik 4
Al	-0.7944	-0.2952	0.3136	-0.1008
As	-0.1399	-0.0218	0.8715	0.2713
Ca	0.1940	-0.7959	-0.3340	0.0897
Cd	0.7943	-0.2648	-0.4578	-0.1803
Cr	0.0261	-0.0368	0.2322	0.9467
Cu	0.0090	0.9333	0.0149	0.1780
Fe	-0.1991	0.4258	0.8079	0.1914
Mg	-0.6536	-0.6677	-0.2749	-0.0460
Mn	-0.0830	0.2987	0.8719	0.1919
Pb	0.1665	0.2689	0.2750	0.8568
S	0.8717	0.1712	-0.0883	0.1589
Tl	0.8633	-0.2376	0.0070	0.0476
Zn	0.3936	0.6212	0.3399	0.2223
	siarczki/ siarczany	węgliki Fe, Fe-metaliczne	krzemiany	tlenki

Po wykonaniu analizy czynnikowej, posiłkując się wynikami z obserwacji pod mikroskopem do światła odbitego oraz z dyfrakcji rentgenowskiej, wyodrębnione cztery czynniki (**Tabela 30**) zinterpretowano odpowiednio jako:

- Czynnik 1 – siarczki/siarczany (np. sfaleryt – ZnS);
- Czynnik 2 – węgliki Fe i Fe-metaliczne (np. cohenit – Fe₃C);
- Czynnik 3 – krzemiany (głównie pirokseny Fe);
- Czynnik 4 – tlenki (spinele, np. chromit - FeCr₂O₄, hematyt – Fe₂O₃, magnetyt – FeFe₂O₄).

Należy zaznaczyć, że pewne trudności interpretacyjne wynikają z braku analizy takich pierwiastków, jak: krzem (brak całkowitego wyodrębnienia spineli oraz krzemianów) oraz siarka siarczkowa i siarka siarczanowa (brak pełnego wyróżnienia siarczków i siarczanów). Węgiel, ze względu na wysoką domieszkę antracytu i grafitu, również nie został oznaczony, co nie pozwoliło dokładnie wyróżnić pierwiastków akumulowanych przez węgiel.

Pomimo powyższych braków analiza czynnikowa wykazała, że siarczki/siarczany (czynnik 1) kontrolują 2.8 % Pb, 63.1 % Cd oraz 74.5 % Tl. Węgliki Fe i Fe-metaliczne (czynnik 2) kontrolują jedynie Pb (7.2 %), krzemiany (czynnik 3) – 7.5 % Pb oraz 75.9 % As, natomiast tlenki (czynnik 4) – 73.4 % Pb oraz 7.4 % As. Dane te są danymi ilościowymi dotyczącymi geochemii Pb, Cd, As i Tl w żużlach.

7.6. Geochemia Pb, Cd, As, Tl w odpadach hutniczych – podsumowanie

Odpady hutnicze z przemysłu Zn-Pb składają się przede wszystkim z żużli zawierających następujące fazy mineralne: głównie krzemiany Fe oraz Ca, Mg, Mn i Zn (hedenbergit, leucyt, enstatyt, illit, straurolit); spinele Cr, Mg, Mn i Fe (chromit, magnetyt, magnezjoferyt); tlenki Fe, Mg, Mn i Zn (wüstyt, peryklaz); fazy metaliczne Pb; siarczki Fe, Pb i Zn (pirotyn, chalkopiryt, sfaleryt, wurcyt) oraz węgliki (cohenit). Do odpadów hutniczych należy również zaliczyć szlam pochodzący z mycia gazu prażalniczego, powstający przy produkcji ołowiu i zawierający głównie anglezyt ($PbSO_4$).

Ołów w odpadach hutniczych występuje głównie jako galena w postaci wrostków w FeS oraz jako metaliczny ołów w postaci drobnych inkluzji w siarczках. Kadm obecny jest przede wszystkim w formie domieszek w ołowiu metalicznym, w anglezycie (w szlamie Pb) i w sfalerycie. Arsen występuje głównie jako domieszka w krzemianach Fe, w siarczках Fe, Zn i Pb oraz w tlenkach Fe, Mg i Ca. Tal koncentruje się w znacznych ilościach w formie domieszki w anglezycie (w szlamie Pb), a także obecny jest w krzemianach Fe i tlenkach Fe, Mg, Ca, natomiast w odpadach flotacyjnych tal związany jest z metastabilnym melnikowitem. Pierwiastki te, szczególnie kadm, arsen i tal, a także inne metale ciężkie oraz siarka obecne w fazach mineralnych żużli hutniczych występujących na hałdzie, z uwagi na swoją aktywność geochemiczną, ulegają mobilizacji pod wpływem wody opadowej, a także kwaśnych deszczy i mogą stanowić zagrożenia dla środowiska, zwłaszcza wód gruntowych występujących w najbliższym otoczeniu hałdy.

Rozpuszczanie faz mineralnych za pomocą roztworów chlorkowo-siarczanowych w żużlach składowanych na hałdach kontrolowana jest przez pH roztworu, które zależy od proporcji pomiędzy ilością węglanów i pirytu. Roztwory o niższym pH, w miejscach gdzie w odpadach piryt jest w przewadze, są zdolne do rozpuszczania zarówno siarczków, jak i krzemianów. Zaproponowano (Kucha i Jędrzejczyk, 1995), aby w procesie flotacji uzyskiwać osobny koncentrat pirytowy i składować go oddzielnie. Taki sposób składowania odpadów powinien uczynić je znacznie bezpieczniejszymi dla środowiska.

Niewielkie zawartości talu, arsenu i kadmu w żużlach hutniczych utrudniają jednoznaczne określenie form występowania tych pierwiastków. Próby dokładnego ustalenia faz kadmo-, arseno- i talonośnych na obecnym etapie badań okazały się nie do końca możliwe. Konieczne są dalsze szczegółowe badania, m. in. metodą dyfrakcji elektronowej.

8. Zmienność koncentracji pierwiastków w wodzie technologicznej z procesu flotacyjnego wzbogacania siarczków Zn i Pb

Wydział Przeróbki Mechanicznej „Olkusz-Pomorzany” zajmuje się przeróbką mieszanki siarczkowej rudy zawierająca ok. 4.0-4.5 % Zn (blendy cynkowa) i 1.0-1.5 % Pb (galena). Pobór próbek wody obejmował etap mielenia i klasyfikacji rudy, flotacji, zagęszczania oraz filtrowania (Fig. 95, obszar poboru zaznaczony przerywaną linią). Pobrano również próbkę wody obiegowej oraz odpadu końcowego. Dokładny opis procesu flotacyjnego wzbogacania siarczków cynku i ołowiu w WPM „Olkusz-Pomorzany” zamieszczono w załączniku 5.

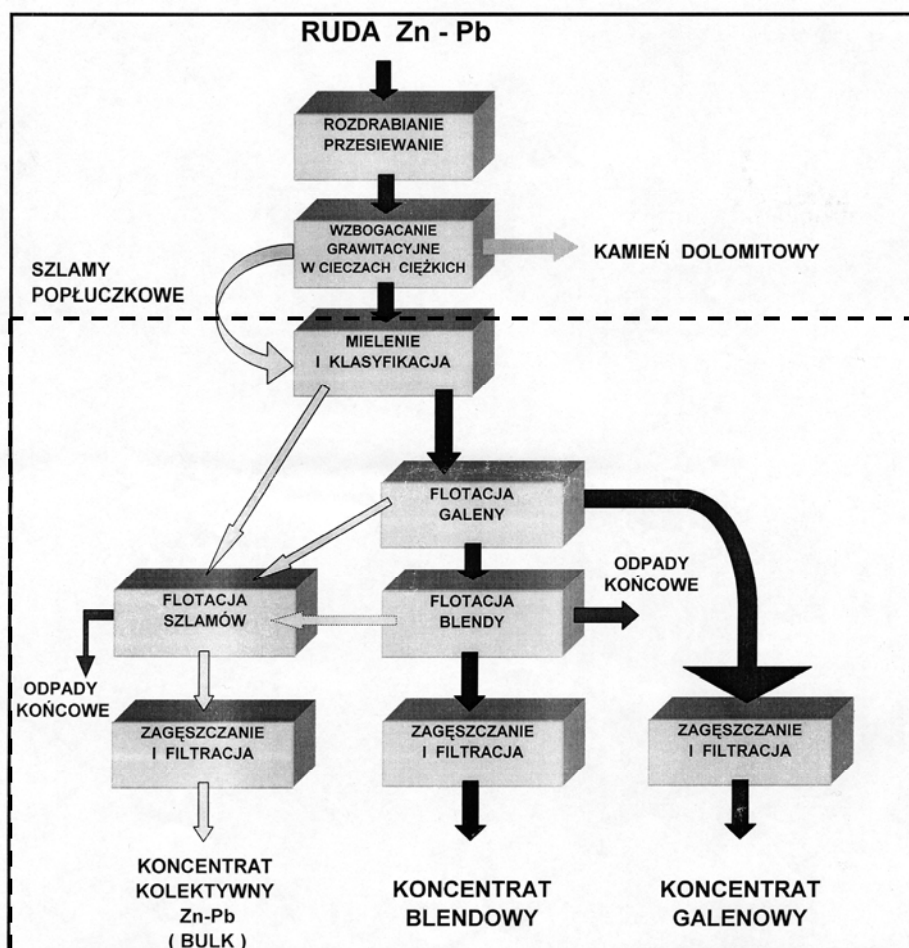


Fig. 95. Schemat blokowy DMP „Olkusz-Pomorzany” (wg ZGH Bolesław, 2004).

Tabela 31. Koncentracja pierwiastków, pH i Eh w wodzie technologicznej z procesu flotacyjnego wzbogacania rud Zn i Pb WPM „Olkusz-Pomorzany”.

Etap przeróbki rud	Punkt poboru wody technologicznej	Nr próbki	Zn	Pb	Fe	Cd	As	Tl	pH	Eh [mV], temp.10 ⁰ C
			[mg/dm ³]							
mielenie i klasyfikacja rudy	wylew z klasyfikatora1	1	0.739	2.524	0.1240	0.0218	0.0800	0.0502	7.54	215
	wylew z klasyfikatora2	2	3.715	0.599	0.0960	0.0059	0.0366	0.0306	7.31	223
	wylew z klasyfikatora3	3	0.525	1.086	0.1200	0.0098	0.0541	0.0484	7.21	226
	przelew z klasyfikatora1	4	0.707	0.387	0.1240	0.0029	0.0332	0.0264	7.34	217
	przelew z klasyfikatora2	5	3.906	18.570	0.3130	0.0877	0.1276	0.0353	7.16	228
	przelew z klasyfikatora3	6	10.204	17.460	0.1650	0.0617	0.1243	0.0425	7.24	227
	wylew z hydrocyklonu (h-c)	7	0.627	0.848	0.1860	0.0086	0.0492	0.0938	7.54	219
	nadawa na flotację = przelew h-c1	8	2.200	12.520	0.3610	0.0367	0.0744	0.0210	7.46	220
nadawa na flotację = przelew h-c2	16	1.149	1.983	0.4260	0.0204	0.0718	0.1037	7.45	216	
flotacja, zagęszczanie i filtracja PbS	koncentrat po flotacji głównej PbS	9	0.620	7.452	0.2410	0.0071	0.1000	0.1441	7.68	221
	nadawa/koncentrat PbS po flotacji czyszczącej	23	4.081	5.109	0.6150	0.0039	0.0569	0.0183	7.74	218
	przelew z zagęszczacza PbS do stawu osadowego	22	3.747	2.695	0.5700	0.0136	0.0773	0.1776	7.54	237
	nadawa na filtrację PbS	19	1.265	0.812	0.4980	0.0088	0.0236	0.0358	7.84	216
	pofiltrat PbS	15	0.692	1.081	0.3610	0.0012	0.0340	0.0492	7.61	216
flotacja, zagęszczanie i filtracja ZnS	koncentrat po flotacji głównej ZnS	10	2.000	5.171	0.2890	0.1263	0.0392	0.1217	7.33	230
	nadawa/koncentrat ZnS po flotacji czyszczącej	24	1.301	2.024	0.6500	0.0877	0.0655	0.2827	7.41	212
	przelew z zagęszczacza ZnS do stawu osadowego	21	1.101	0.941	0.5330	0.0143	0.0324	0.1015	7.52	227
	nadawa na filtrację ZnS 1	17	0.765	0.718	0.4260	0.0408	0.0289	0.1286	7.70	221
	nadawa na filtrację ZnS 2	18	2.055	9.844	0.5050	0.0356	0.1098	0.0295	7.44	215
	pofiltrat ZnS	14	0.812	1.142	0.3300	0.0709	0.0278	0.1326	7.30	217
klasyfikacja, flotacja, zagęszczanie i filtracja szlamów	przelew h-c szlamy - nadawa na flotację	25	3.309	1.047	0.6390	0.0652	0.0487	0.2240	7.57	221
	wylew h-c szlamy	26	2.650	0.859	0.6760	0.0500	0.0349	0.1785	7.62	220
	flotacja szlamów	12	0.493	0.560	0.3090	0.0471	0.0340	0.1845	6.67	217
	koncentrat kolektywny - nadawa na filtrację	20	0.909	0.625	0.5160	0.0181	0.0241	0.0689	7.67	220
	koncentrat kolektywny - pofiltrat	13	1.326	4.388	0.3530	0.1269	0.0466	0.0946	7.78	218
	odpad końcowy	11	5.198	0.513	0.9800	0.0408	0.0194	0.0776	7.00	235
	woda obiegowa	27	0.000	0.789	0.6150	0.0401	0.0480	0.0122	7.92	220
Najwyższa Dopuszczalna Wartość (NDW) wg Dz.U. z 28.07.2004			2.0	0.5	10.0	0.4	0.1	1.0	6.5-9	

Koncentrację pierwiastków w wodzie technologicznej z procesu flotacyjnego wzbogacania rud Zn i Pb WPM „Olkusz-Pomorzany” oraz parametry fizyko-chemiczne tej wody zaprezentowano w **tabeli 31**. Stężenia pierwiastków przekraczające ich najwyższe dopuszczalne wartości wyróżniono kolorem czerwonym.

Z przeprowadzonych analiz chemicznych wody technologicznej wynika, że koncentracja pierwiastków na kolejnych etapach procesu flotacyjnego wzbogacania rud Zn-Pb jest zróżnicowana i w szerokim zakresie. Obserwuje się podwyższone stężenia składników użytecznych: ołowiu i cynku (**Fig. 96**). Koncentracja ołowiu przekracza nawet kilkadziesiąt razy najwyższą dopuszczalną wartość Pb wprowadzanych ze ściekami do wód lub do ziemi (wg Dz. U., 28.07.2004) na wszystkich (oprócz przelewu jednego z klasyfikatorów, co można traktować jako błąd pomiarowy) punktach poboru próbek. Stężenie Pb maksymalnie dochodzi do 18.57 mg/dm³ (przelewy z klasyfikatorów), a w wodzie obiegowej wynosi 0.79 mg/dm³, przy NDW równym 0.5 mg/dm³. Natomiast stężenie cynku, chociaż niższe, również przekracza dopuszczalne normy. Maksymalną koncentrację Zn, wynoszącą 10.20 mg/dm³, notuje się w wodzie z przelewów z klasyfikatorów, jak również w odpadzie końcowym – ok. 5.20 mg/dm³, przy NDW równej 2.0 mg/dm³. Analiza nie wykazała niepokojących ilości żelaza w badanej wodzie technologicznej (**Fig. 98**).

W przypadku pierwiastków śladowych (**Fig. 97**) nie obserwuje się przekroczenia dopuszczalnych norm [w mg/dm³] dla talu (maksymalnie 0.22 w nadawie na flotację szlamów, NDW = 1.0) i kadmu (maksymalnie ok. 0.13 w koncentracie po flotacji ZnS, NDW = 0.4), natomiast dla arsenu stwierdza się nieznacznie podwyższone wartości w kilku punktach poboru, m. in. w wodzie z przelewów z klasyfikatorów (ok. 0.13) oraz w nadawie na filtrację ZnS (ok. 0.11, NDW = 0.1). Niskie zawartości Tl, Cd i As związane są prawdopodobnie z panującymi warunkami Eh i pH (**Tabela 31**) regulowanymi przez dodawane podczas procesu flotacyjnego odpowiednie substancje, m. in. tlenek wapnia (**załącznik 4**). Pierwiastki te, wraz z koncentratami galeny i blendy, częściowo przechodzą do kolejnego etapu produkcji cynku i ołowiu – procesu hutniczego.

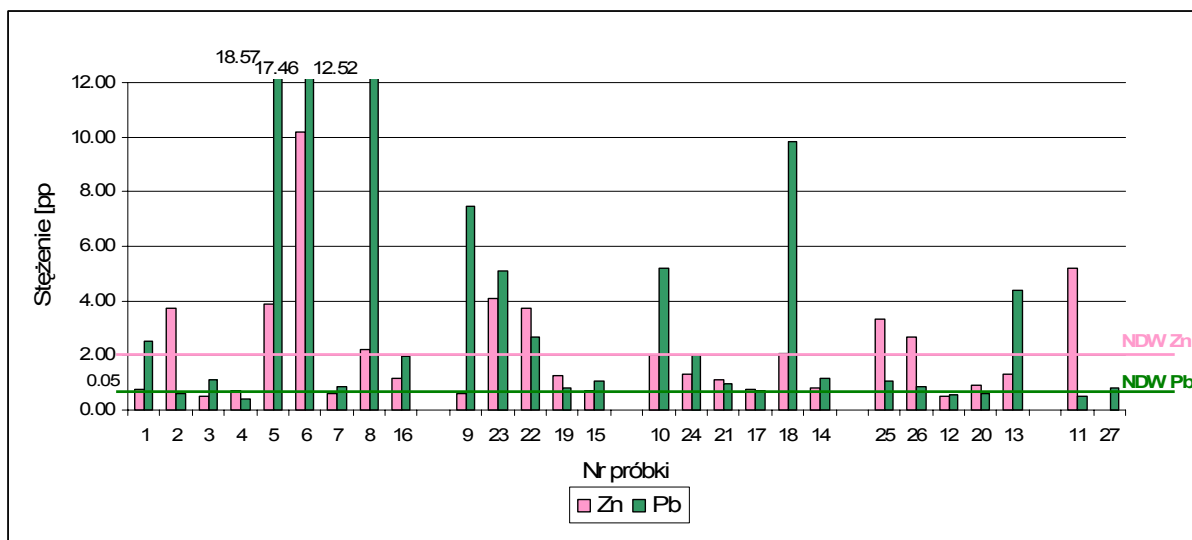


Fig. 96. Porównanie stężeń głównych pierwiastków rudy: Zn i Pb w wodzie technologicznej.

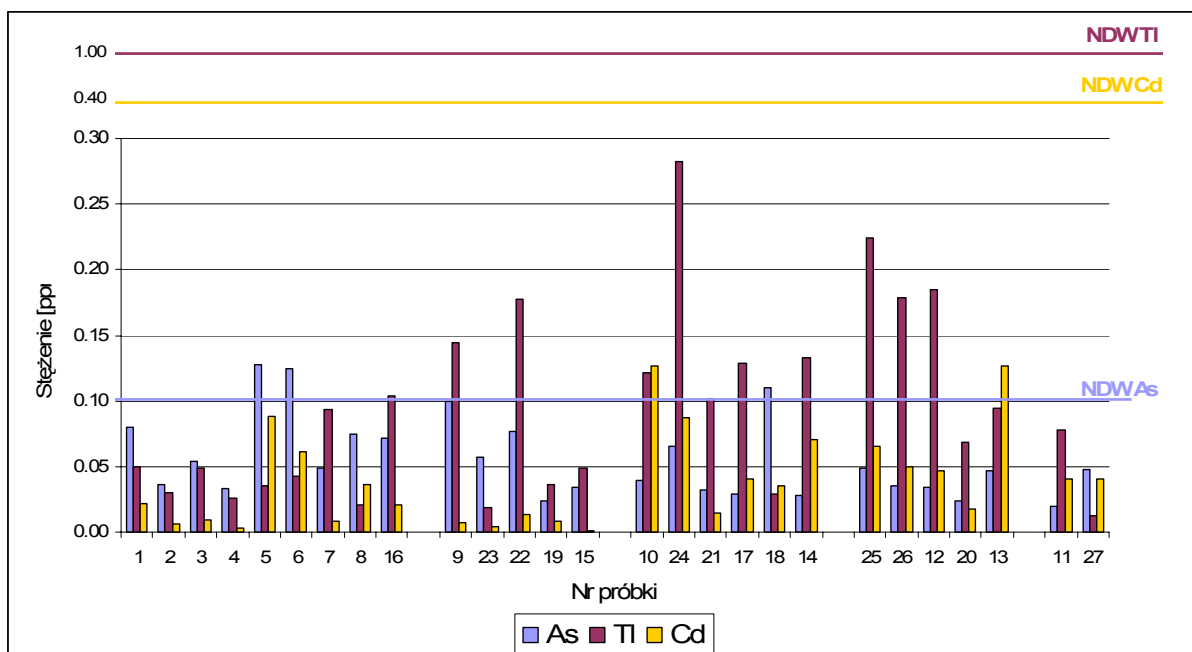


Fig. 97. Porównanie stężeń pierwiastków śladowych: As, Tl i Cd w wodzie technologicznej.

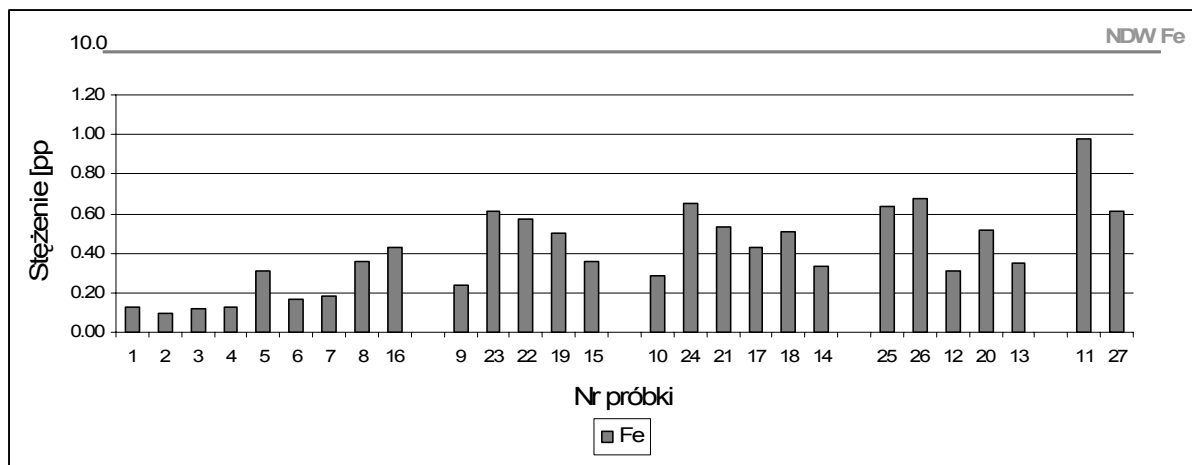


Fig. 98. Stężenie Fe w wodzie technologicznej.

Podsumowując można stwierdzić, że najwyższe koncentracje pierwiastków w wodzie technologicznej związane są z etapem klasyfikacji (przelewy z klasyfikatorów) rud Zn-Pb oraz z przeróbką wytworzonych szlamów. Powyższe wyniki badań są dodatkowym punktem pracy. Został tutaj jedynie zasygnalizowany problem migracji pierwiastków toksycznych do środowiska również z procesu flotacyjnego wzbogacania rud. W celu otrzymania precyzyjniejszych wyników i oszacowania ewentualnych błędów analizy należałoby pobrać dodatkowe serie próbek wody technologicznej.

9. Oksysiarczki jako nowa grupa minerałów w złożach rud Zn-Pb

Siarka występuje w minerałach w siedmiu głównych wartościowościach: -2, -1, 0, +2, +3, +4 oraz +6, ale również posiada wartościowości pośrednie pomiędzy -1 i 0 w polisiarczках oraz pomiędzy +1.67 i +5 w politionianach (Valensi i in., 1963). Monosiarczki takie jak ZnS i PbS są typowym przykładem związków zawierających siarkę -2. Najbardziej rozpowszechnionymi dwusiarczками są FeS₂ (regularny i ortorombowy) ze średnią wartościowością siarki równą -1. Siarka rodzima ma wartościowość 0. Wartościowość +2 występuje w sulfoxylanach, natomiast +3 – w subsulfitach (podsiarczynach) (Valensi i in., 1963), jak np. w (Fe, Pb)S₂O₄ – naturalny związek udokumentowany za pomocą metody spektroskopii rentgenowskiej (Kucha i Viaene, 1993). Siarczyny takie jak: PbSO₃ (scotlandite; Paar i in., 1984), (Fe,Pb)SO₃ (Kucha i Viaene, 1993), ZnSO₃ (Kucha i Stumpf, 1992) i BaSO₃ (Braithwaite i in., 1993) posiadają siarkę o wartościowości +4. Wartościowość siarki +6 występuje powszechnie w siarczanach. Wartościowość wyższą niż +6 rozpoznano w monopersulfitach (M²⁺SO₅; S⁸⁺) i dwupersulfitach (M²⁺S₂O₈; S⁷⁺) (Valensi i in., 1963).

Przy badaniu wartościowości siarki zalecane jest zmierzenie energii linii K α i K β siarki oraz skanowanie linii S K β . Wartościowość siarki może być określona z przesunięć energetycznych linii S K α i S K β zależnych od wartościowości używając metody fluorescencji rentgenowskiej XRF (Faesler i Goehring, 1952; Lehr i in., 1980), ale również poprzez ilościowy pomiar za pomocą mikrosondy elektronowej - EMPA (Kucha i in., 1989). Emisja energii S K α i S K β jest zależna od wartościowości. Dla linii S K α różnica energii pomiędzy siarczkiem (S²⁻) a siarczanem (S⁶⁺) zmierzona za pomocą XRF wynosiła 1.33 eV (Faesler i Goehring, 1952), 1.37 eV (Lehr i in., 1980) oraz 1.43 eV z pomiarów mikrosondą (Kucha i in., 1989). Natomiast w przypadku linii S K β różnica energii wynosiła 2 eV przy pomiarze XRF (Jenkins i de Vries, 1975) oraz 1.78 eV z pomiarów EMPA (Kucha i in., 1989). Struktura linii S K β ukazuje satelity siarki o charakterystycznych wartościowościach

(Faesler i Schmid, 1954): po obu stronach głównego piksu – pik siarki siarczynowej K β , natomiast po stronie niższej energii pik siarki siarczanowej K β . Tiosiarczan posiada satelitę podobną do S⁶⁺, ale o intensywności o połowę niższej niż w siarczanie (Kucha i in., 1989). Uwzględniając przesunięcia energetyczne linii S K α i S K β zależne od wartościowości, można ilościowo oznaczyć wartościowość S w mikroobszarze (Kucha i in., 1989).

W związkach chemicznych obecność siarki o różnych, mieszanych i pośrednich wartościowościach jest powszechna. Siarka taka występuje przykładowo w: a) poliosiarczankach posiadających dwie wartościowości siarki -2 i 0, o średniej wartościowości zmieniającej się od -1 do 0; b) politionianach o ogólnym wzorze chemicznym M²⁺S_nO₆, gdzie n = 2 do 6, a średnia wartościowość zmienia się od +5 do +1.33; c) tiosiarczankach posiadających jedną siarkę -2 i jedną +6, o średniej wartościowości +2. PbS₂O₃ pochodzący z Ballinalack (Kucha, 1988) jest przykładem naturalnych wystąpień tiosiarczanków. Innym, naturalnie występującym minerałem o mieszanej wartościowości siarki jest viaeneite, którego uproszczony wzór chemiczny ma postać (Fe,Pb)₄S₈O. Ołów jest zawsze obecny w viaeneite oraz w innych związkach posiadających dwie wartościowości siarki w ilości powyżej 3 - 4 % wag. (Kucha i Viaene, 1993). To oznacza, że ołów może stabilizować strukturę omawianych związków.

W złożach rud Zn-Pb zaobserwowano również obecność grupy minerałów o pośrednich i mieszanych wartościowościach siarki. Poniżej przedstawiono wyniki szeregu pomiarów wykonanych na preparacie rudy Pomorz 3 w celu określenia wartościowości siarki w minerałach złóż górnośląskich zawierających zwiększone koncentracje Pb, As i Tl. W badanym preparacie za pomocą mikrosondy elektronowej z kryształem PET zmierzono energię linii K α i K β siarki i pomniejszono ją o wartość energii standardu FeS₂, obliczono odchylenie standardowe oraz z wykresu zależność przesunięcia energetycznego S K α i S K β od wartościowości (Kucha i in., 1989; Kucha i Rajchel, 2004) odczytano wartościowości siarki analizowanych związków (**Tabela 32**, **Fig. 99**, **Fig. 100**). Następnie skanowano widmo linii K β siarki z wyszczególnieniem charakterystycznych satelitów siarki i ołowiu (**Fig. 101**). Dla czytelniejszego przedstawienia omawianego zagadnienia jeszcze raz przytoczono wyniki pomiaru koncentracji pierwiastków w badanym preparacie (**Tabela 33**). W **tabeli 34** zaprezentowano ostatecznie wyznaczone wartościowości siarki w badanych minerałach.

9.1. Wartościowość siarki w nowej grupie mineralów

Pomiaru energii linii S K β jest mniej dokładny niż linii S K α (Tabela 32), dlatego przy określeniu wartościowości S istotniejsze znaczenie mają wyniki pomiarów energii linii K α siarki. Dla linii S K α różnica energii pomiędzy wartościowością siarki -0.7 a +1.0 wyniosła 0.38 eV, przy maksymalnym odchyleniu standardowym ± 0.109 , natomiast dla linii S K β różnica energii pomiędzy wartościowością siarki -0.2 a +5.5 wyniosła 1.08 eV, przy maksymalnym odchyleniu ± 0.327 (Tabela 32). Aczkolwiek, z linii S K β można odczytać kilka ważnych informacji, których nie posiada linia S K α , m. in.:

1. przesunięcie energetyczne między skrajnymi wartościami siarki jest większe (Tabela 32);
2. siarka +6 ma jednego satelitę, natomiast siarka +4 posiada dwa satelity po obu stronach głównego pików (Fig. 101).

Zawartość ołowiu powyżej 2 % wag. wpływa na główny pik S K β , gdzie obok satelitów siarki widoczny jest pik linii M β ołowiu (Fig. 101). Odnotowano również obecność dwóch różnych wartościowości S w jednym związku chemicznym.

Tabela 32. Wartościowość siarki dla zmierzonych energii linii S K α i S K β ; energię policzono jako różnicę ze standardem FeS₂; preparat Pomorz 3, kopalnia Pomorzany.

Punkt pomiaru	Wartościowość siarki	S K α [Δ eV]	δ	Wartościowość siarki	S K β [Δ eV]	δ
Pomorz 3/A1	-0.7	0.02	± 0.078	-0.1	0.34	± 0.208
	+1.0	0.40	± 0.109	-0.1	0.34	± 0.175
Pomorz 3/A2	+1.0	0.40	± 0.059	-0.4	0.23	± 0.176
	+0.3	0.19	± 0.050	+1.1	0.47	± 0.162
Pomorz 3/A5	+0.6	0.28	± 0.050	-0.1	0.34	± 0.169
	+0.3	0.19	± 0.050	+2.2	0.68	± 0.162
Pomorz 3/A6	+0.4	0.25	± 0.063	+2.7	0.68	± 0.259
	-0.3	0.08	± 0.048	+2.0	0.55	± 0.143
Pomorz 3/A7	+0.5	0.25	± 0.083	-0.2	0.29	± 0.327
	+0.3	0.17	± 0.078	+5.5	1.37	± 0.241

δ – odchylenie standardowe

W każdym punkcie pomiarowym preparatu zmierzono kilkakrotnie (średnio 5 razy) energię emisji siarki K α i K β . W punktach, w których zaobserwowano znaczne różnice energii wydzielono dwie grupy energii i dla nich, po pomniejszeniu o wartość wzorca markasytu, z wykresów energetycznych S K α i S K β odczytano wartościowości siarki (Kucha i in., 1989). Przykładowe wykresy rozkładu energii emisji siarki K α z wyznaczeniem wartościowości S dla punktu pomiarowego A1 oraz K β dla punktu pomiarowego A2 w preparacie Pomorz 3 przedstawiono na figurach 99 i 100.

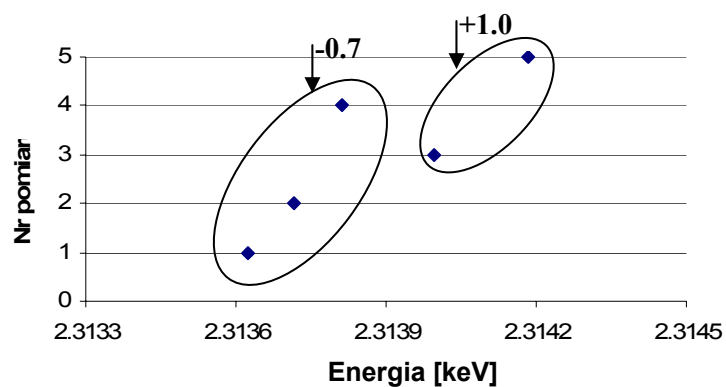


Fig. 99. Rozkład energii emisji siarki K α z wyznaczeniem wartościowości S, punkt pomiarowy Pomorz 3/A1.

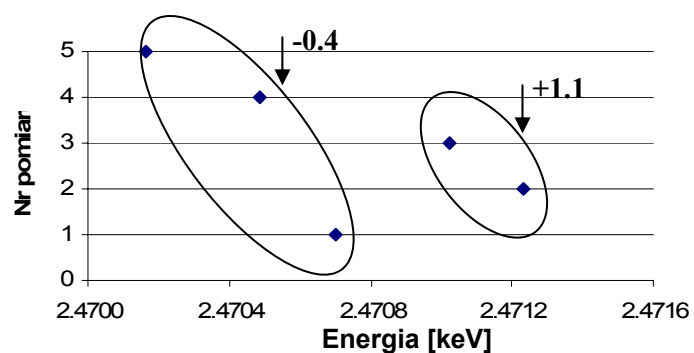


Fig. 100. Rozkład energii emisji siarki K β z wyznaczeniem wartościowości S, punkt pomiarowy Pomorz 3/A2.

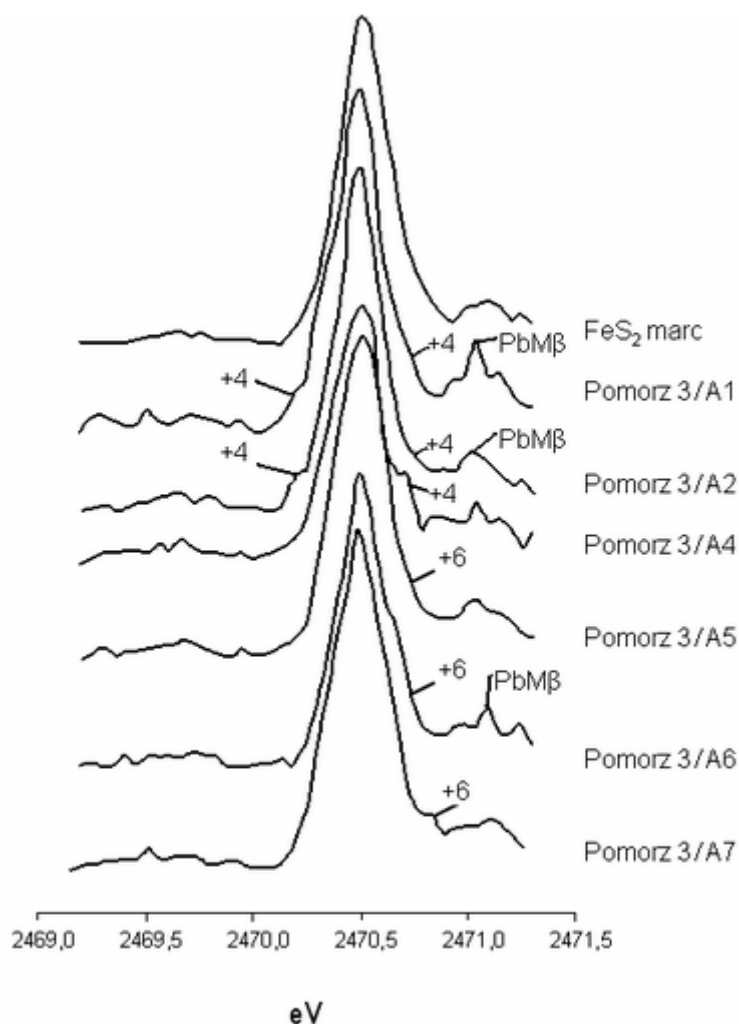


Fig. 101. Obrazowanie linii S K β w badanych rudach ukazujące satelity siarki o charakterystycznych wartościowościach: +4 i +6 oraz dodatkowo satelity ołowiu linii M β ; preparat Pomorz 3, kopalnia Pomorzany.

9.2. Własności optyczne oksysiarczków

Związkom zawierającym dwie siarki, o mieszanych i pośrednich wartościowościach, oraz tlen nadano nazwę „oksyesiarczki” (Kucha i in., 1989; Kucha i Stumpfl, 1992; Kucha i in., 1996; Kucha i in., 1994). Powierzchnia oksyesiarczków jest niejednorodna, o kolorze od żółtawego do brązowego. Ziarna oksyesiarczków mają rozmiary do 500 μm i stanowią wrostki w innych oksyesiarczkach lub siarczach. W oksyesiarczkach nie obserwuje się reliktów bakterii, co może sugerować abiotyczną, stopniową redukcję siarczanów, przypuszczalnie przez rozpuszczoną materię organiczną. Natomiast ich zdolność refleksyjna w powietrzu waha się od 35 do 12 % i jest ona kontrolowana przez wartościowość siarki: wyższa wartościowość - niższa zdolność refleksyjna. Własności fizyczne oraz chemiczne oksyesiarczków zostały wystarczająco obszernie zmierzone i opisane, dlatego też Komisja IMA uznała niektóre z nich za nowe minerały.

9.3. Skład chemiczny oksysiarczków

Oksysiarczki powstają w czasie precypitacji z roztworów zawierających rozpuszczone kompleksy siarki o różnych wartościowościach. Często powstaje pirit niestechiometryczny (**Tabela 33**). Typowo oksysiarczki powstają podczas pierwotnego wytrącania osadów jako związki o zonalnych teksturach opisanych w melnikowicie (Kucha i in., 1989).

Oksysiarczki Fe utworzone są z drobnych pasemek i inkluzji różnych związków o różnej wartościowości siarki i z różną zawartością tlenu (Kucha i in., 1989). Wartościowość S w tych minerałach zmienia się od -1 do +4. Oksysiarczki składają się z S, Fe i O jako głównych pierwiastków oraz znacznych domieszek Zn, Pb, As i Tl. Siarka zastępowana jest przez arsen, a niedobór żelaza związany jest ze wzrostem talu i ołowiu (**Tabela 33**).

Na podstawie składu chemicznego (**Tabela 33**) oraz satelitów siarki (**Fig. 101**) wyliczono wartościowość siarki (**Tabela 34**) i wyznaczono empiryczne wzory oksysiarczków (**Tabela 33**). Wyliczona wartościowość S (**Tabela 34**) wskazuje na obecność dwóch grup oksysiarczków. Pierwsza grupa zawierająca siarkę siarczkową (S_2^{2-}) i siarkę siarczynową (S^{+4}), natomiast druga obok siarki siarczkowej (S_2^{2-}) zawiera siarkę siarczanową (S^{+6}) (**Tabela 34**). Wartościowość siarki, wyznaczona za pomocą przesunięcia energetycznego głównie linii S K α (uwzględniając poziom odchylenia standardowego), koreluje się z wartościowością siarki wyliczoną ze składu chemicznego (WSC) (**Tabela 34**).

Tabela 33. Skład chemiczny oksysiarczków występujących w FeS₂, preparat Pomorz 3, kopalnia Pomorzany (% wag./mol).

Punkt pomiaru	S	Fe	As	Zn	Pb	Tl	O _{różnica}	Wzór empiryczny
Pomorz 3/A1	33.88 1.0588	42.11 0.7520	1.25 0.0060	0.72 0.0110	0.23 0.0031	0.61 0.0030	21.20 1.3250	Fe _{0.75} [(S ₂ ²⁻) _{0.3239} (SO ₃ ²⁻) _{0.4417}]
Pomorz 3/A2	42.30 1.3194	40.68 0.7284	1.21 0.0058	0.17 0.0026	0.30 0.0040	0.41 0.0020	14.93 0.9331	Fe _{0.73} [(S ₂ ²⁻) _{0.2657} (SO ₃ ²⁻) _{0.4627}]
Pomorz 3/A5	46.39 1.4470	43.66 0.7817	3.09 0.0149	0.23 0.0035	0.05 0.0003	≤0.05	6.53 0.4081	Fe _{0.78} [(S ₂ ²⁻) _{0.4054} (SO ₄ ²⁻) _{0.3763}]
Pomorz 3/A6	40.81 1.2729	47.24 0.8458	1.24 0.0060	0.68 0.0104	0.55 0.0073	0.67 0.0033	8.81 0.5506	Fe _{0.85} [(S ₂ ²⁻) _{0.4752} (SO ₄ ²⁻) _{0.3706}]
Pomorz 3/A7	49.22 1.5352	45.94 0.8226	1.41 0.0068	0.26 0.0040	0.33 0.0044	0.28 0.0014	2.56 0.1600	Fe _{0.82} [(S ₂ ²⁻) _{0.4250} (SO ₄ ²⁻) _{0.3976}]

Tabela 34. Wartościowość siarki wyznaczona w związkach o pośrednich i mieszanych wartościowościach S za pomocą przesunięcia energetycznego linii S K α i S K β (Tabela 32) oraz przez porównanie wartościowości odczytanej z satelitów S (Fig. 101) z wartościowością wyliczoną ze składu chemicznego (WSC) (Tabela 33).

Punkt pomiaru	$\Delta S K\alpha$ (eV)	Wartościowość	$\Delta S K\beta$ (eV)	Wartościowość	Satelity	Wartościowość ze składu chemicznego (WSC)	S ⁶⁺	S ⁴⁺	S ₂ ²⁻
Pomorz 3/A1	0.02	-0.7	0.34	-0.1	+4, Pb M β	+0.35		0.4261	0.3239
	0.40	+1.0	0.34	-0.1					
Pomorz 3/A2	0.40	+1.0	0.23	-0.4	+4, Pb M β	+0.44		0.4627	0.2657
	0.19	+0.3	0.47	+1.1					
Pomorz 3/A5	0.28	+0.6	0.34	-0.1	+6, Pb M β	+0.48	0.3763		0.4054
	0.19	+0.3	0.68	+2.2					
Pomorz 3/A6	0.25	+0.4	0.68	+2.7	+6, Pb M β	+0.42	0.3706		0.4752
	0.08	-0.3	0.55	+2.0					
Pomorz 3/A7	0.25	+0.5	0.29	-0.2	+6, Pb M β	+0.51	0.3976		0.4250
	0.17	+0.3	1.37	+5.5					

9.4. Identyfikacja krystalograficzna nowego minerału oksyściarczkowego

W celu identyfikacji struktury krystalograficznej minerału z grupy oksyściarczków (Fig. 102) przeprowadzono dyfrakcję rentgenowską (XRD) w kamerze Gandolfiego oraz dyfrakcję elektronową za pomocą mikroskopu elektronowego transmisyjnego (TEM). Zasadność użycia kombinacji tych dwóch technik pomiarowych prezentowano już w literaturze naukowej (Kucha i in., 1995). Wcześniej wykonano analizę chemiczną badanej próbki (Tabela 35) za pomocą mikrosondy elektronowej i ustalono wzór chemiczny minerału jako: $(Fe_{1.7852}Pb_{0.0945}Zn_{0.0762}Ni_{0.0031}Mn_{0.0008})_{1.9598}S_1O_{5.0107}$ (wzór dokładny) lub $(Fe_{1.8}Pb_{0.1}Zn_{0.1})_2S_1O_5$ (wzór uproszczony).

Dyfraktogram $(Fe_{1.8}Pb_{0.1}Zn_{0.1})_2S_1O_5$ otrzymany w kamerze Gandolfiego złożony jest z 39 refleksów (Tabela 36), z których większość posiada dobrą ostrość i wystarczającą intensywność, aby można było je dokładnie zmierzyć. Otrzymane wyniki wskazują, że jest to układ ortorombowy o następujących parametrach komórki elementarnej (Å): $a_0 = 9.050 \pm 0.014$, $b_0 = 9.577 \pm 0.097$, $c_0 = 5.980 \pm 0.059$. Pomiar odległości międzyplaszczynowych (d) przy użyciu kamery Gandolfiego obarczone zostały następującymi błędami (Å): refleksy od 1 do 9 ± 0.02 , refleksy od 10 do 37 ± 0.006 , refleksy 38 i 39 ± 0.0045 (Tabela 36).

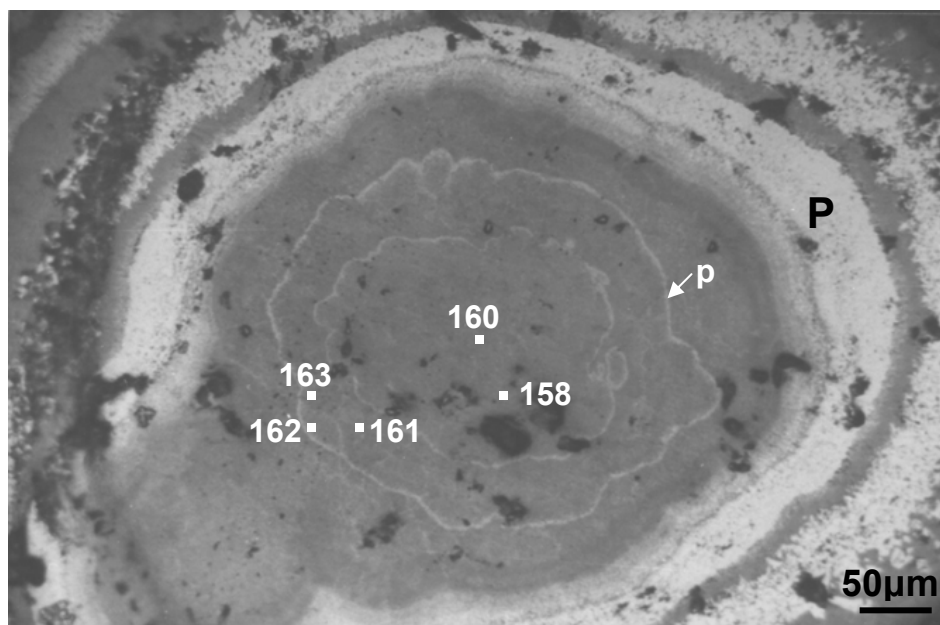


Fig. 102. Fotomikrografia w świetle odbitym gronowatego $(\text{Fe}_{1.8}\text{Pb}_{0.1}\text{Zn}_{0.1})_2\text{S}_1\text{O}_5$ (szary, o) przerośniętego drobnymi pasemkami pirytu (biały, p) i otoczony szerszymi pasmami pirytu na obrzeżach (P); preparat 141/1, kopalnia Orzeł Biały. Punkty: 158, 160-163 - rozmieszczenie punktów analizy chemicznej.

Tabela 35. Skład chemiczny badanego minerału; preparat 141/1, kopalnia Orzeł Biały (% wag. /mol).

Punkt pomiaru	Fe	S	Pb	As	Zn	Mn	Ni	Oróżnica
151	41.373	12.44	7.539	2.291	2.109	0.0350	0.1070	34.106
	0.7388	0.3888	0.0364	0.0305	0.0324	0.0006	0.0018	2.1316
152	39.72	12.61	11.12	2.18	1.87	0.0160	0.0510	32.434
	0.7094	0.3940	0.0537	0.0290	0.0288	0.0003	0.0009	2.0271
153	40.65	10.73	9.42	2.09	1.97	0.0250	0.0810	35.038
	0.7259	0.3353	0.0455	0.0279	0.0302	0.0005	0.0014	2.1899
154	41.69	12.02	9.00	2.16	2.01	0.0150	0.1060	32.994
	0.7445	0.3755	0.0435	0.0288	0.0310	0.0003	0.0018	2.0621
155	41.91	15.80	6.77	2.35	1.76	0.0000	0.0630	31.352
	0.7484	0.4937	0.0327	0.0313	0.0270	0.0000	0.0011	1.9595
156	43.47	13.07	6.12	2.45	2.22	0.0280	0.0830	32.569
	0.7763	0.4084	0.0295	0.0326	0.0341	0.0005	0.0014	2.0356
157	42.88	13.30	7.44	2.35	1.98	0.0100	0.0910	31.959
	0.7656	0.4156	0.0360	0.0313	0.0304	0.0002	0.0016	1.9974
158	43.47	10.92	5.29	1.94	2.14	0.0260	0.0490	36.169
	0.7763	0.3413	0.0255	0.0258	0.0329	0.0005	0.0008	2.2606
160	38.34	10.91	13.56	1.55	1.90	0.0440	0.0330	33.659
	0.6847	0.3411	0.0655	0.0207	0.0292	0.0008	0.0006	2.1037
161	41.73	13.01	7.79	1.92	2.31	0.0300	0.0360	33.173
	0.7452	0.4066	0.0376	0.0255	0.0355	0.0005	0.0006	2.0733
162	41.13	12.78	8.68	1.85	2.25	0.0000	0.0610	33.247
	0.7344	0.3993	0.0420	0.0247	0.0346	0.0000	0.0010	2.0779
163	44.00	11.84	5.17	2.06	2.27	0.0100	0.0400	34.566
	0.7856	0.3699	0.0250	0.0275	0.0350	0.0002	0.0007	2.1604
Średnia zawartość	41.70 0.7446	12.45 0.3891	8.16 0.0394	2.10 0.0280	2.06 0.0318	0.02 0.0004	0.07 0.0011	33.44 2.0899
Wzór chemiczny minerału: - dokładny - $(\text{Fe}_{1.7852}\text{Pb}_{0.0945}\text{Zn}_{0.0762}\text{Ni}_{0.0031}\text{Mn}_{0.0008})_{1.9598}\text{S}_1\text{O}_{5.0107}$ - uproszczony - $(\text{Fe}_{1.8}\text{Pb}_{0.1}\text{Zn}_{0.1})_2\text{S}_1\text{O}_5$								

Tabela 36. Wartości odległości międzypłaszczyznowych (d) zmierzone* (dyfrakcja XRD w kamerze Gandolfiego) i wyliczone (na podstawie dyfrakcji TEM) dla oksysiarczku o uproszczonym wzorze chemicznym $(\text{Fe}_{1.8}\text{Pb}_{0.1}\text{Zn}_{0.1})_2\text{S}_1\text{O}_5$; preparat 141/1, kopalnia Orzeł Biały.

Lp.	Intensywność	d zmierzone [Å]	d wyliczone [Å]	hkl	
1	3	5.01	5.06	011	
2	2	4.51	4.53	200	
3	10	4.23	4.23	120	
4	2 db	3.84	3.91	4.09	210
				3.74	021
5	1	3.63	3.61	201	
6	1	3.43	3.45	121	
7	3	3.35	3.38	211	
8	1	3.20	3.19	030	
9	3	3.01	2.99	002	
10	10	2.712	2.722	112	
11	1	2.519	2.536	022	
12	8	2.440	2.442	122	
13	2	2.262	2.263	400	
14	5	2.217	2.212	222	
15	3	2.067	2.073	312	
16	2	2.023	2.046	420	
17	1 db	1.971	1.979	1.993	003
				1.966	232
18	4	1.922	1.936	421	
19	2	1.809	1.803	123	
20	1	1.790	1.792	213	
21	3	1.725	1.727	242	
22	2	1.694	1.705	223	
23	5	1.639	1.639	313	
24	1	1.611	1.596	440	
25	4	1.567	1.571	323	
26	4	1.459	1.475	333	
27	1	1.429	1.427	024	
28	2	1.400	1.404	214	
29	2	1.366	1.366	343	
30	2	1.313	1.327	513	
31	2	1.248	1.247	404	
32	1	1.219	1.221	244	
33	2	1.184	1.197	015	
34	1	1.157	1.162	434	
35	1	1.133	1.131	254	
36	4	1.046	1.050	335	
37	3	1.007	1.008	345	
38	2	0.9895	0.9967	515	
39	3	0.9608	0.9616	355	

* – zmierzone wartości d nieskorygowane o skurcz kliszy

db – podwójny

Wskaźnikowanie obrazów dyfrakcji elektronowej badanej substancji przy nieznanymi rozmiarach komórki elementarnej jest bardzo trudnym zadaniem ze względu na większą liczbę niewiadomych niż ilości równań, które można ułożyć by rozwiązać układ. Problem ten możliwy jest do rozwiązania, jeśli dysponujemy elektronogramami pasa 100, 010 i 001. W takim przypadku parametry a , b , c mogą być zmierzone bezpośrednio z obrazu dyfrakcji elektronowej, z wyjątkiem układu trójskośnego.

W trakcie akwizycji dyfrakcji elektronowych wykonanych zostało 21 elektronogramów, na których zmierzono odległości i kąty między płaszczyznami. Kolejnym etapem było wytypowanie czterech dyfrakcji czterokrotnych mogących pochodzić z pasa 100, 010 i 001, oraz sześciu dyfrakcji sześciokrotnych mogących należeć do pasa 110, 101 i 011. Ten zestaw dyfrakcji posłużył do weryfikacji i wskaźnikowania dyfraktogramów oraz wyboru układu krystalograficznego. Następnie wykonano wskaźnikowanie elektronogramów stosując parametry komórki elementarnej otrzymane z dyfrakcji rentgenowskiej w kamerze Gandolfiego. Poniżej przedstawiono cztery elektronogramy (Fig. 103 - 106) zawierające wyszczególnione pasy płaszczyzn sieciowych. Trzy pierwsze elektronogramy obrazują podstawowe kierunki orientacji struktury dyfrakcyjnej: [011], [101], [110], natomiast czwarty - orientację [311].

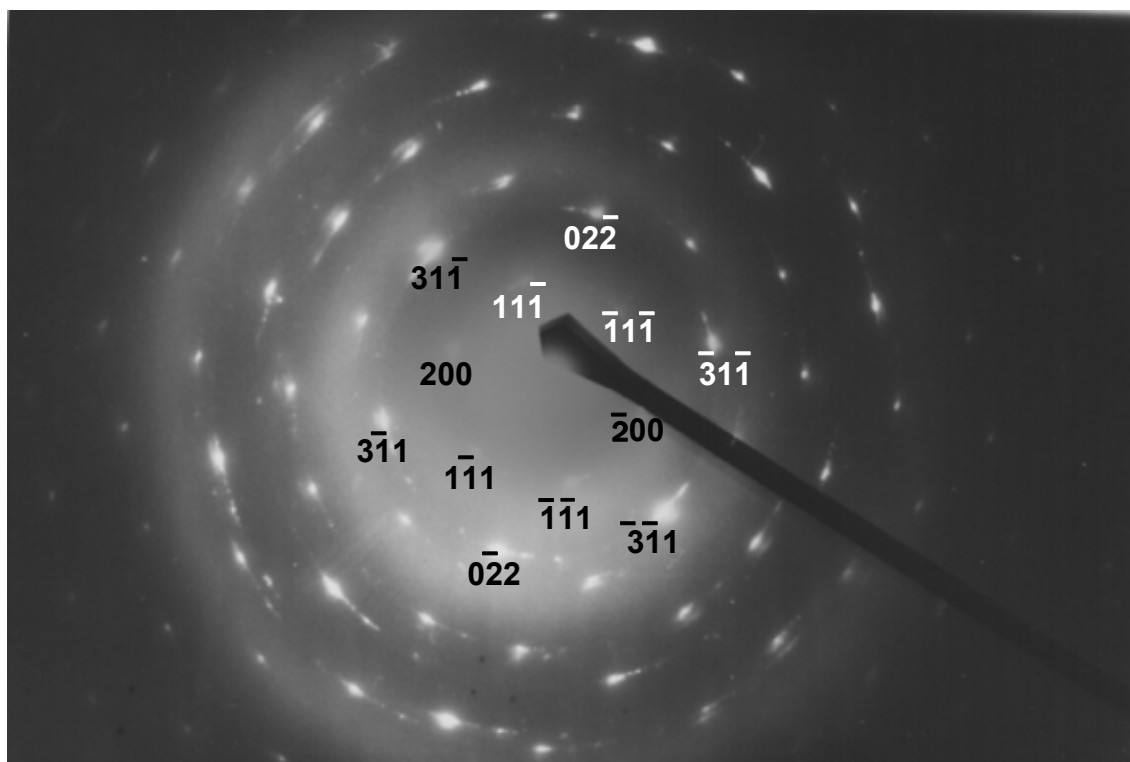


Fig. 103. Obraz dyfrakcji elektronowej $(\text{Fe}_{1.8}\text{Pb}_{0.1}\text{Zn}_{0.1})_2\text{S}_1\text{O}_5$, orientacja [011]; preparat 141/1; elektronogram nr 46 19775.

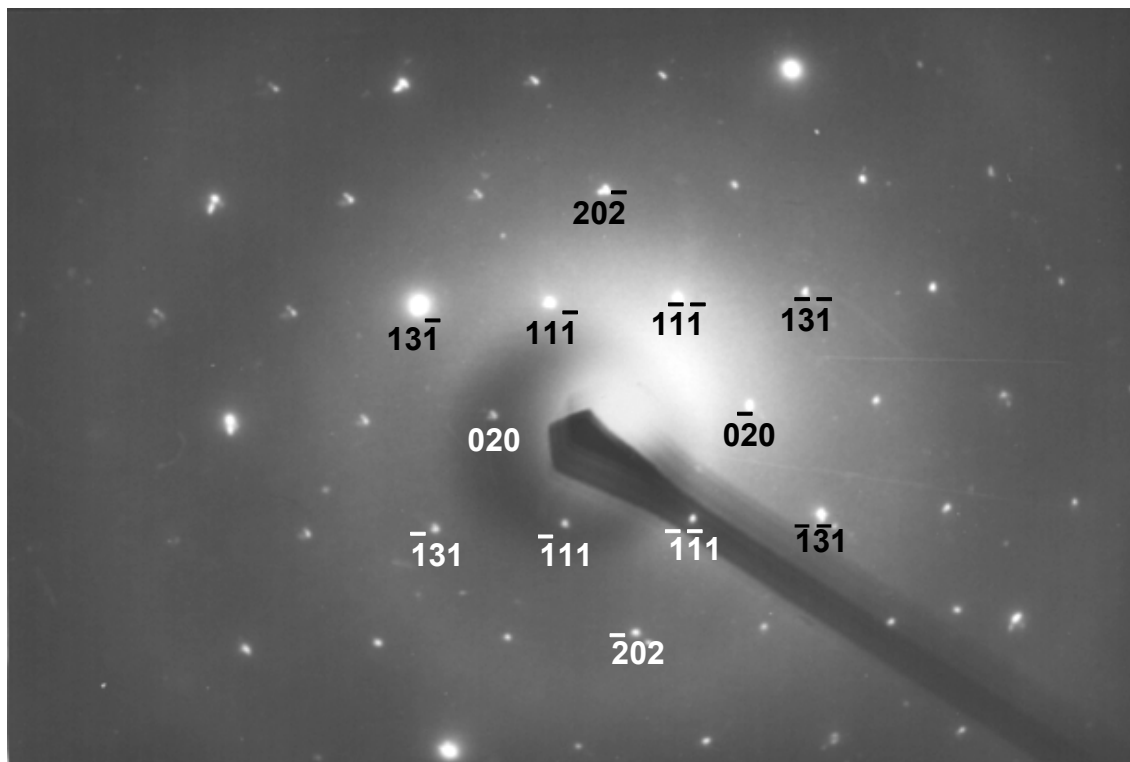


Fig. 104. Obraz dyfrakcji elektronowej $(\text{Fe}_{1.8}\text{Pb}_{0.1}\text{Zn}_{0.1})_2\text{S}_1\text{O}_5$, orientacja $[101]$; preparat 141/1; elektronogram nr 46 19869.

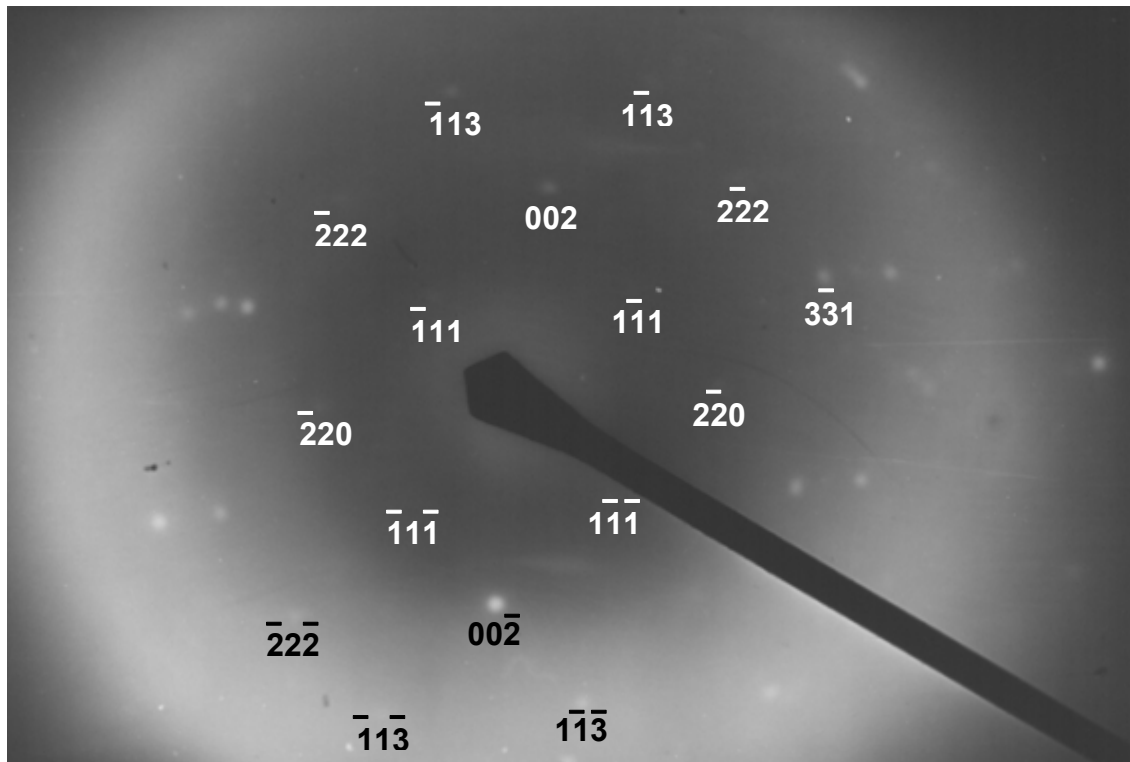


Fig. 105. Obraz dyfrakcji elektronowej $(\text{Fe}_{1.8}\text{Pb}_{0.1}\text{Zn}_{0.1})_2\text{S}_1\text{O}_5$, orientacja $[110]$; preparat 141/1; elektronogram nr 46 19870.

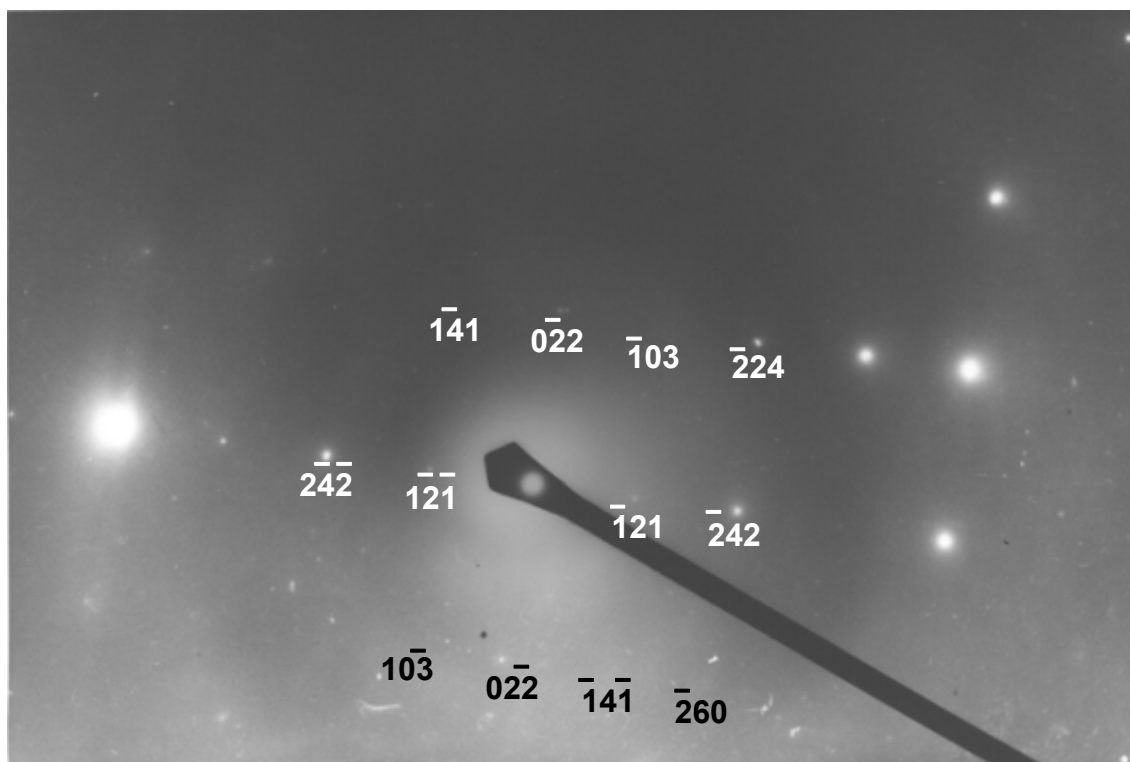


Fig. 106. Obraz dyfrakcji elektronowej $(\text{Fe}_{1.8}\text{Pb}_{0.1}\text{Zn}_{0.1})_2\text{S}_1\text{O}_5$, orientacja $[311]$; preparat 141/1; elektronogram nr 46 19787.

Porównania zmierzonych i obliczonych parametrów krystalicznych wykazały, że istnieje dobra zgodność pomiędzy:

- wartościami odległości międzyplaszczynowych (d) zmierzonymi przy użyciu kamery Gandolfiego, a wartościami d wyliczonymi (**Tabela 36**);
- kątami międzyplaszczynowymi wyliczonymi i zmierzonymi (**Tabela 37**).

Zatem wskaźnikowanie obrazów dyfrakcji z zastosowaniem kombinacji dwóch technik: XRD w kamerze Gandolfiego i pomiarów monokryształu TEM, pozwoliło na dokładne określenie parametrów komórki elementarnej nowego minerału oraz rozwiązanie jego struktury krystalicznej.

Tabela 37. Zestawienie wartości kątów międzypłaszczyznowych zmierzonych na dyfraktogramach z wartościami wyliczonymi dla komórki elementarnej $a_0 = 9.050$, $b_0 = 9.577$, $c_0 = 5.980$ (Å), $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

Elektronogram	hkl	$3\bar{1}\bar{1}$	$1\bar{1}\bar{1}$	$0\bar{2}\bar{2}$	$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	$\bar{3}\bar{1}\bar{1}$	Kąty
46 19775	200	30.7	60.7	90.0	119.3	149.3	wyliczone
		30.0	60.0	90.0	120.0	150.0	zmierzone
		$13\bar{1}$	$1\bar{1}\bar{1}$	$20\bar{2}$	$1\bar{1}\bar{1}$	$1\bar{3}\bar{1}$	
46 19869	020	32.6	62.5	90.0	117.5	147.4	wyliczone
		32.0	62.0	90.0	118.0	148.0	zmierzone
		$1\bar{1}\bar{3}$	$1\bar{1}\bar{1}$	$2\bar{2}0$	$1\bar{1}\bar{1}$	$1\bar{1}\bar{3}$	
46 19870	002	16.9	42.3	90.0	137.7	163.1	wyliczone
		16.0	42.0	90.0	138.0	164.0	zmierzone
		$1\bar{2}\bar{1}$	$2\bar{6}0$	$1\bar{4}1$	$0\bar{2}\bar{2}$		
46 19787	$10\bar{3}$	49.7	85.9	107.5	145.9		wyliczone
		50.0	86.0	108.0	146.0		zmierzone

9.5. Podsumowanie

Dotychczas twierdzono (m. in. Harańczyk, 1965), że Pb, As i Tl występują głównie jako siarkosole zaabsorbowane przez koloidalny ZnS z późniejszym wydzieleniem wrostków siarkosoli: jordanitu i gratonitu lub jako podstawienia izomorficzne w ZnS.

Obecne badania potwierdziły wyniki analiz Valensi i in. (1963) dotyczące związków o różnej wartościowości siarki. Drobnopasemnkowe minerały (oksysiarczki) tworzą się poprzez wytrącenie bezpośrednio z roztworów mineralizujących zawierając rozpuszczoną siarkę o mieszanych i pośrednich wartościowościach. Zmiany proporcji wartościowości S w czasie mogą wywołać wytrącanie się zonalnych siarczków. Rozpuszczalność metali objętych mineralizacją siarczkową będzie kontrolowana przez wartościowość siarki i wówczas każde wytrącone pasmo może uzyskać nieco inny skład pierwiastkowy zależny od rozpuszczalności danego metalu związanego z sulfoxylanem, podsiarczynem, itd.

Po wykonaniu dyfrakcji rentgenowskiej i elektronowej na nowym mineralu $(\text{Fe}_{1.8}\text{Pb}_{0.1}\text{Zn}_{0.1})_2\text{S}_1\text{O}_5$ uzyskano następujące parametry komórki elementarnej (Å): $a_0=9.050 \pm 0.014$, $b_0=9.577 \pm 0.097$, $c_0=5.980 \pm 0.059$; kąty: $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ - układ ortorombowy.

Oksysiarczki to minerały pospolite w złożach Zn-Pb Górnego Śląska i są głównymi nośnikami talu i arsenu. Ze względu na własności minerały te będą łatwo rozpuszczać się w wodach kopalnianych, a także w medium flotacyjnym powodując bardzo szybki wzrost zanieczyszczeń.

Pomimo szeregu przeprowadzonych badań, wiedza na temat oksysiarczków jest nadal niewielka i wymaga dalszych studiów geochemicznych oraz mineralogicznych.

10. Wnioski

W niniejszej rozprawie doktorskiej podjęto próbę określenia własności geochemicznych, koncentracji oraz formy występowania kadmu, ołowiu, arsenu i talu w rudach oraz odpadach hutniczych przemysłu Zn-Pb na Górnym Śląsku.

I. Na podstawie przeprowadzonych badań rud omawiane pierwiastki podzielono na:

- pierwiastki wchodzące w skład jednej fazy mineralnej – **kadm**: w sfalerycie (maksymalnie do 2.11 % wag. Cd);
- pierwiastki wchodzące w skład dwóch faz – **ołów**: w galenie i oksysiarczkach (maksymalnie do 4.2 % wag. Pb w oksysiarczkach);
- pierwiastki wchodzące w skład wszystkich występujących minerałów rudnych – **arsen i tal**: głównie w oksysiarczkach (As – maksymalnie do 3.60 % wag.; Tl – maksymalnie do 0.67 % wag.), ale również jako zanieczyszczenie w innych minerałach, a także być może jako minerały śladowe, takie jak: lorandyt - $TlAsS_2$, hutchinsonit - $(Pb,Tl)_2As_5S_9$ czy raguinit - $TlFeS_2$, chociaż przeprowadzone badania nie wykazały ich obecności.

Kadm, ołów, arsen i tal związane są przede wszystkim z oksysiarczkami oraz z minerałami siarczkowymi rud Zn-Pb, natomiast w węglanach (dolomit, syderyt, smitsonit) odnotowano jedynie wystąpienia ołowiu oraz nielicznych wrostków oksysiarczków Fe w szeregu smitsonit-syderyt.

II. Stwierdzono obecność oksysiarczków jako nowej grupy minerałów. Oksysiarczki to związki o wiele bardziej złożone od bardzo dobrze rozpoznanego sfalerytu, markasytu, pirytu czy galeny. To związki zbudowane z żelaza, tlenu, siarki o pośrednich i mieszanych wartościowościach oraz szeregu pierwiastków występujących w mniejszych ilościach. W przypadku górnośląskich złóż rud Zn-Pb pierwiastkami tymi są ołów, arsen i tal. Wartościowość siarki w oksysiarczkach wynosi od -1 do +4. Minerale te, ze względu na własności hydrofilne, będą łatwo rozpuszczać się w wodach kopalnianych, a także w medium flotacyjnym powodując bardzo szybki wzrost zanieczyszczeń.

III. Udokumentowano nowy minerał z grupy oksysiarczków o uproszczonym wzorze chemicznym $(Fe_{1.8}Pb_{0.1}Zn_{0.1})_2S_1O_5$. Po przeprowadzeniu badań dyfrakcyjnych ustalono, że minerał krystalizuje w układzie ortorombowym i posiada następujące parametry komórki elementarnej (Å): $a_0=9.050 \pm 0.014$, $b_0=9.577 \pm 0.097$, $c_0=5.980 \pm 0.059$.

IV. Arsen i tal związane z siarczkami żelaza oraz kadm związany z siarczkami cynku prawie w całości przechodzą do odpadów. W trakcie produkcji ołowiu jego część również trafia do odpadów i pomimo że jest on pierwiastkiem mało ruchliwym, to w początkowej fazie składowania na hałdach (zwłaszcza żużli zasadowych) może być uwalniany do środowiska.

V. Odpady hutnicze z przemysłu Zn-Pb składają się przede wszystkim z żużli zawierających następujące fazy mineralne: głównie krzemiany Fe oraz Ca; spinele Fe, Cr, Mg; tlenki Fe, Mg; fazy metaliczne Pb; siarczki Fe, Pb i Zn oraz węgliki. Szlam pochodzący z mycia gazu prażalniczego, powstający przy produkcji ołowiu zawiera głównie anglezyt.

VI. Z przeprowadzonych badań odpadów hutniczych wynika, że:

- **kadm** obecny jest przede wszystkim w formie domieszek w ołowiu metalicznym, w anglezycie (w szlamie Pb) i w sfalerycie;
- **ołów** występuje głównie jako galena w postaci wrostków w FeS oraz jako metaliczny ołów w postaci drobnych inkluzji w siarczkach;
- **arsen** występuje głównie jako domieszka w krzemianach Fe, w siarczkach Fe, Zn i Pb oraz w tlenkach Fe, Mg i Ca;
- **tal** koncentruje się w znacznych ilościach w formie domieszki w anglezycie (w szlamie Pb), a także obecny jest w krzemianach Fe i tlenkach Fe, Mg, Ca, natomiast w odpadach flotacyjnych tal związany jest z metastabilnym melnikowitem.

VII. W odpadach hutniczych najwyższe koncentracje Pb, Tl i Cd stwierdzono w szlamie z węzła mycia gazu prażalniczego (szlamie Pb), odpowiednio (% wag.): Pb - 16.8, Tl - 0.03!, Cd - 0.24, natomiast najwyższe zawartości As odnotowano w żużlu z hałdy starej – 0.19 % wag.

VIII. Kadm, arsen czy tal, ze względu na wysoką mobilność, są łatwo wymywane przez wody opadowe i kwaśne deszcze z hałd żużli, przechodzą do wód gruntowych, stanowiąc zagrożenie dla innych komponentów środowiska. Obecne w odpadach węglany (m. in. dolomit, kalcyt) alkalizują środowisko, powodując unieruchamianie metali ciężkich, jednak nie są one w stanie zneutralizować wysokiego stężenia siarczanów. Dlatego też, w celu ograniczenia wymywania metali ciężkich z odpadów, należałoby przeprowadzić te metale w formy bardziej stabilne. Odpowiednim rozwiązaniem tego problemu byłoby uzyskiwanie

w procesie flotacji osobnego koncentratu pirytowego i składowanie go oddzielnie (Kucha i Jędrzejczyk, 1995). Taki sposób składowania odpadów powinien uczynić je znacznie bezpieczniejszymi dla środowiska.

Niewielkie zawartości talu, arsenu i kadmu w żużłach hutniczych utrudniają jednoznaczne określenie form występowania tych pierwiastków. Próby dokładnego ustalenia faz kadmo-, arseno- i talonośnych na obecnym etapie badań okazały się nie do końca możliwe. Konieczne są dalsze szczegółowe badania, m. in. metodą dyfrakcji elektronowej.

IX. Zastosowanie do analizy rud oraz odpadów więcej niż jednej metody badawczej (szczególnie mikrosondy elektronowej i spektrometru Ramana w badaniach rud oraz ICP-MS i dyfrakcji rentgenowskiej w badaniach odpadów) znacznie ograniczyło możliwość wystąpienia niejednoznacznych wyników, przez co uniknięto błędnej ich interpretacji. Porównanie wyników badań wykonanych dla określonej próbki kilkoma metodami pomiarowymi pozwoliło potwierdzić lub odrzucić dane stwierdzenie. Przykładowo - obserwacje mikroskopowe rud w świetle odbitym nie zawsze znajdowały potwierdzenie w analizie tych rud metodą spektroskopii Ramana. Dlatego też, wykonanie pomiarów badawczych rud, odpadów, jak również innych materiałów badawczych za pomocą jednej metody nie zapewnia jednoznaczności wyników.

X. Do badań górnośląskich rud Zn-Pb metody pomiarowe takie jak: spektroskopia Ramana, spektroskopia jądrowa (PIXE, RBS) oraz dyfrakcja TEM zostały zastosowane po raz pierwszy.

LITERATURA

1. **II Dyrektywa 76/464/EWG** — Właściwości substancji szczególnie szkodliwych.
2. **Adamczyk A.F., 1990** — Wpływ górnictwa rud cynku i ołowiu w rejonie olkuskim na wody powierzchniowe i podziemne. ZN AGH 1368, *Sozologia i Sozotechnika* 32,41-55.
3. **Bogacz K., Dżułyński S., Harańczyk Cz., Sobczyński P., 1972** — Contact relations of the Ore Bearing Dolomite in the Triassic of the Cracov-Silesian region. *Annales Societatis Geologorum Poloniae* 42, 347-372.
4. **Bogacz K., Dżułyński S., Harańczyk Cz., 1975** — Origin of the Ore Bearing Dolomite in the Triassic of the Cracov-Silesian Zn-Pb district. *Annales Societatis Geologorum Poloniae* 43, 59-72.
5. **Bojakowska I., 1995** — Wpływ odprowadzania ścieków na akumulację metali ciężkich w osadach wybranych rzek Polski. *PIG, Instr. Metody Bad. Geol.* 55, 1-78.
6. **Bojakowska I., 2003** — Kadm w osadach Wisły – monitoring geochemiczny osadów wodnych Polski. ZN Polit. Śl. *Górnictwo* 256, 31-36.
7. **Bowen H. J. M., 1979** — Environ. Chemistry of the Elements. London. Academic Press, 160pp.
8. **Braithwaite R. S. W., Kampf A. R., Pritchard R. G., Lamb R. P. H., 1993** — The occurrence of thiosulfates and other unstable sulfur species as natural weathering products of old smelting slags. *Mineralogy and Petrology*, Springer Wien 47, no. 2-4, 255-261.
9. **Cabała J., 2005** — Kwaśny drenaż odpadów poflotacyjnych rud Zn-Pb; zmiany składu mineralnego w strefach ryzosferowych rozwiniętych na składowiskach. ZN Polit. Śl. *Górnictwo* 267, 63-70.
10. **Chescoe D., Goodhew P. J., 1990** — The Operation of Transmission and Scanning Electron Microscopes. Bios Scientific Publishers Ltd, 96pp.
11. **Chmura Ł., Nowak Z., Wachniew P., Wójcik S., 2005** — Technika jądrowa w przemyśle, medycynie, rolnictwie i ochronie środowiska: krajowe sympozjum: Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH Kraków, 7-9 września 2005, 594pp.
12. **Chu W. K., Mayer J. W., Nicolet M. A., 1978** — *Backscattering spectrometry*. New York, Academic Press, 384 p.
13. **Chu-Tuan-Nha i J. Kubisz, 1973** — Cechy typomorficzne siarczków Zn, Pb i Fe ze złóż śląsko-krakowskich. *Prace Mineral. PAN Warszawa* 32, 61pp.
14. **Ciszewski D., 1998** — Channel processes as a factor controlling accumulation of heavy metals in river bottom sediments: consequences for pollution monitoring (Upper Silesia, Poland). *Env. Geol.* 36, 45-54.
15. **Cygański A., 1995** — Metody elektroanalizy. WNT, W-wa.
16. **Cygański A., 2002** — Metody spektroskopowe w chemii analitycznej. WNT, W-wa, 520pp.
17. **Cygański A., 2005** — Chemiczne metody analizy ilościowej. WNT, W-wa.
18. **Dmowski K., Badurek M., 2001** — Thallium contamination of selected biotic elements of ecosystems neighboring the zinc smelter in Bukowno. *Obieg pierwiastków w przyrodzie*. Gworek B., Mocka A.(red) Monografia 1, Inst. Ochr. Środ., W-wa, 19-23.
19. **Dmowski K., Badurek M., 2002** — Thallium contamination of selected plants and fungi in the vicinity of the Bolesław zinc smelter in Bukowno (s. Poland). Preliminary study. *Acta Biol. Cracoviensia, Ser. Botanica* 44, 57-61.
20. **Dmowski K., Kozakiewicz A., Kozakiewicz M., 2002** — Bioindykacyjne poszukiwania talu na terenach południowej Polski. *Problemy Nauk Biologicznych - Kosmos* 51, nr 2, 151-163.

21. **Egerton R., 2005** — Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM. Publisher: Springer-Verlag New York Inc., 202pp.
22. **Eichler W., 1989** — Trucizny w pożywieniu. Państw. Zakł. Wyd. Lek., W-wa, 192pp.
23. **Environmental Protection Agency (EPA)** — www.epa.gov
24. **Faesler A., Goehring M. L., 1952** — Röntgenspectrum und Bindungszustand die Ka Fluoreszenzstrahlung des Schwefels. *Naturwissenschaften* 39, 169-177.
25. **Faesler A., Schmid E. D., 1954** — Über die Struktur des Röntgen - K β - Spektrums von Schwefels. *Zeitschrift Physik* 138, 71-79.
26. **Feldman L. C., Mayer J. W., 1986** — Fundamentals of Surface and Thin Films Analysis, ed. Elsevier Science Publishers, 99pp.
27. **Fijał J., Olkiewicz S., Bytnar K., 1996** — Wykorzystanie metody FTIR w geochemicznej analizie skażeń środowiska niektórymi toksykantami organicznymi i nieorganicznymi. Konf. Metody i techniki pomiarowe w spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni i Ramana, Kraków, 10-11.06.1996.
28. **Förstner U., Calmano W., 1982** — Bindungsformen von Schwermetallen in Baggereschlämmen. *Vom Wasser* 59, 83-92.
29. **Girczys J., Sobik-Szoltyssek J., 2002** — Odpady przemysłu cynkowo-ołowiowego. Wyd. Polit. Częstochowskiej. Monografia 87, 132pp.
30. **Goldstein J. I., 2002** — Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Publisher: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 689pp.
31. **Goodhew P. J., Cartwright L.E., Humphreys F.J., Beanland R., 2000** — Electron Microscopy and Analysis. Publisher: Taylor & Francis Ltd, 254pp.
32. **Górecka E., 1993** — Genetic model of Zn-Pb deposit in the Olkusz ore district (s. Poland). *Arch. Miner.* 99, 23-77.
33. **Górecka E., Bellok A., Socha J., Wnuk R., Kibitlewski S., 1994** — Zróżnicowanie zawartości metali w odpadach flotacyjnych rud Zn – Pb (ZGH Bolesław, rej. olkuski). *Prz. Geol.* 10, 834-841.
34. **Górecka E., Bellok A., 1998** — Possibilities of metal use from floatation wastes of zinc and lead ores (ZGH “Bolesław”, the Olkusz region). [W:] Protection of the lithosphere. Kozłowski S. (red.). PIG, W-wa.
35. **Górecka E., Kozłowski A., Kibitlewski S., 1996** — The Silecian-Cracow Zn-Pb deposits, Poland: considerations on ore-forming processes. [W:] Górecka E., Leach D., Kozłowski A. (red.) Carbonate-hosted zinc-lead deposits in the Silesian-Cracov area, Poland. *Prace PIG* 154, W-wa, 167-182.
36. **Graton L. G., Harcourt G. A., 1935** — Spectrographic evidence on origin of ores of Mississippi Valley type. *Econ. Geol.* 30.
37. **Gruszczak H., 1978** — A hypothesis on a polygenetic nature of the deposits. Prospecting for zinc and lead ores in the Silesian-Cracov area. Pawłowska J. (red.) Transactions of the State Geological Institute, Warsaw, 307-310.
38. **Hałas A., Szymański H., 1965** — Mikroskopy elektronowe. Wydawnictwa Komunikacji i Łączności W-wa, 334pp.
39. **Harańczyk Cz., 1957** — Pierwiastki śladowe w minerałach kruszczowych z śląsko-krakowskich złóż cynkowo-ołowiowych. *Biul. Inst. Geol.* 115.
40. **Harańczyk Cz., 1962** — Mineralogia kruszczów śląsko-krakowskich złóż cynku i ołowiu. *Prace Geol. PAN* 8, 96pp.
41. **Harańczyk Cz., 1965** — Geochemia kruszczów śląsko-krakowskich złóż rud cynku i ołowiu. *Prace Geol. PAN* 30, 111pp.
42. **Harańczyk Cz., 1979** — Metallogenic evolution of the Cracov-Silesian region. *Transactions of the Geological Institute* 83, 109-132 (in polish).

43. **Hegemann F., 1943** — Die geochemische Bedeutung von Kobalt und Nickel im Pyrite. *Zeitschr. Angew. Miner.* 4.
44. **Heijlen W., Muchez P., Banks D., Schneider J., Kucha H., Keppens E., 2003** — Carbonate-Hosted Zn-Pb Deposits in Upper Silesia, Poland: Origin and Evolution of Mineralizing Fluids and Constraints on Genetic Models. *Economic Geology* 98, 911-932.
45. **Helios-Rybicka E., Rajchel B., Wójcik R., 2004** — Ocena wpływu przemysłu Zn-Pb Olkusz-Bukowno na zanieczyszczenie talem wód powierzchniowych. *Geologia* 30, z. 2, 127-140.
46. **Hoehne K., 1952** — Quantitative chemische und erzmikroskopische Bestimmung von Arsen, Antimon, Zinn und Wismut in vorwiegend schlesischen Bleiglanzen. *Chemie der Erde*.
47. **Hryniewicz A., Rokita E., 1999** — Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska. WN PWN, Warszawa, 1, 444pp.
48. **IBM Corp's T.J.Watson Research Center** - www.research.ibm.com.
49. **Ivanov V. V., Juszkowicz O. E., 1989** — Tallij. Geologiczeskij sprawocznik po siderofil'nym i chalkofil'nym riedkimmetalam. *Niedra, Moskwa*, 157-207.
50. **Jenkins R., de Vries J. L., 1975** — Practical X-ray spectrometry. 2nd edn. Springer, Berlin Heidelberg New York, 189pp.
51. **Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999** — Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN W-wa, 200-202.
52. **Kajfosz J., 1992** — Computer program package for PIXE spectra evaluation; Raport nr 1605/PL, IFJ Kraków, 15pp.
53. **Karbowska B., Lis J., Pasieczna A., Zembruski Z., Łukaszewski Z., 2003** — Thallium in soils and stream sediments of a Zn-Pb mining and smelting area. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4569-4572.
54. **Kemper F., Bertram H., 1991** — Thallium. Metals and their compounds in the environment. Merriam E. (red.). Weinheim VCH, 1227-1241.
55. **Kelner M., 1994** — Thallium. [W:] Handbook on metals in clinical and analytical chemistry. Seiler H., Sigel A., Sigel H. (red.). Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 601-610.
56. **Kłojzy-Karczmarczyk B., Mazurek J., 2003** — Wpływ odcieków ze składowisk odpadów komunalnych i przemysłowych na jakość środowiska wodnego. PAN, dokument on-line, pdf, 12pp.
57. **Krupka D., Sosnowski R., Barglik J., 1997** — II Amerykańsko-Polskie Studium Podyplomowe przyjaznej dla środowiska restrukturyzacji przemysłu metali nieżelaznych. *Rudy i Metale Nieżelazne* 1, 28-33.
58. **Kryściak J., 1999** — Chemiczna analiza instrumentalna. PZWL, Warszawa.
59. **Kucha H., 2003** — MVT Type Zn-Pb deposits of Upper Silesia, Poland, 253-272. Kelly J. G., Andrew C. J., Ashton J. H., Boland M. B., Earls E., Fusciardi L., Stanley G (eds). Europe's Major Base Metal Deposits, *Irish Association for Economic Geology*, Printed by Colour Books Ltd, Dublin, 551pp.
60. **Kucha H., 2005** — Oxysulphides, smithsonite-siderite and Fe-free smithsonite as indicators of conditions of formation of primary and supergene non-sulfide Zn-Pb deposits, Upper Silesia, Poland, 24-25. Workshop Nonsulfide Zn-Pb Deposits – Iglesias, 21-23 April 2005.
61. **Kucha H., Czajka K., 1984** — Sulphide-carbonate relationships in Upper Silesian Zn-Pb deposits (Mississippi Valley Type), Poland, and their genesis. *Trans. Instn Min. Metall.* (sect. B, Appl. Earth Sci.) 93, 12-22.

62. **Kucha H., Jędrzejczyk B., 1995** — Primary minerals of mining and metallurgical Zn-Pb dumps at Bukowno, Poland, and their stability during weathering. *Mineralogia Polonica* 26, no 2, 75-99.
63. **Kucha H., Mayer W., 1996** — Geochemia. Monografia KGHM Polska Miedź S.A. Wyd. Profil. Kraków, 237-251.
64. **Kucha H., Osuch W., Elsen J., 1995** — Calculation and refinement of cell parameters of viaeneite from electron diffraction patterns. *N. Jb. Miner. Mh., Stuttgart*, H. 10, 433-443.
65. **Kucha H., Rajchel B., 2004** — Crystallochemistry of oxysulphides and their influence on mobility of Zn, Pb, As and Tl, Upper Silesian Zn-Pb deposits, Poland. *Mineralia Slovaca* 4.
66. **Kucha H., Stumpfl E. F., 1992** — Kucha H, Stumpfl EF (1992) Thiosulphates as precursors of banded sphalerite and pyrite at Bleiberg, Austria. *Miner Mag.* 56, 165-172.
67. **Kucha H., Viaene W., 1993** — Compounds with mixed and intermediate sulfur valences as precursors of banded sulfides in carbonate-hosted Zn-Pb deposits in Belgium and Poland. *Mineralium Deposita* 28, 13-21.
68. **Kucha, H., Wouters, R., Arkens, O., 1989** — Determination of sulfur and iron valence by microprobe. *Scanning Microscopy Int.* 3, 89-97.
69. **Kutina J., 1953** — Mikroskopischer und spektroskopischer Beitrag zur Frage der Entstehung Kolloidalstrukturen von Zinkblende und Wurtzit. *Geologie* 1, 6.
70. **Kwiatek W. M., Marczevska E., Szymczyk S., Glebowa L., 1993** — Określenie zawartości pierwiastków śladowych w warzywach uprawianych w ogródkach działkowych „Małe Błonia”. PAN, Komisja Nauk Mineralogicznych, *Prace mineralogiczne* 83, 37-40.
71. **Leach D. L., Viets J. G., Powell J. W., 1996** — Textures of ores from the Silesian-Cracovian lead-zinc deposits, Poland: Clues to the ore-forming environment, 37-50. Górecka E., Leach D., Kozłowski A. (eds). Carbonate-hosted zinc-lead deposits in the Silesian-Cracov area, Poland. *Prace PIG* 154, W-wa, 182pp.
72. **Lehr J. R., Seale S. K., Wilhide W. D., Ash D.H., 1980** — Sulfide sulfur by X-ray fluorescence. *Norelco Report* 527, 10-12.
73. **Lin Z., Puls R.W., 1999** — Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environ. Geol.* 39, 753-759.
74. **Liszka J., Świć E., 2000** — Zakłady Górniczo-Hutnicze "BOLESŁAW": Dzieje, wydarzenia, ludzie. Bukowno, ZGH Bolesław, 461pp.
75. **Łodziński M., Sitarz M., Stec K., Kozanecki M., Fojud Z., Jurga S., 2004** — ICP, IR, Raman, NMR investigations of beryls from pegmatites of the Sudety Mts. XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy, 5-10.09.2004, Kraków. Book of abstracts, 407-407.
76. **Łukaszewski Z., Zembruski W., Piela A., 1996** — Direct Determination of Ultratracess of Thallium in Water by Flow-Injection-Differential-Pulse Anodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chim. Acta* 318, 159-165.
77. **Manzo L., Sabbioni E., 1988** — Thallium. Handbook on toxicity inorganic compounds. Seiler H., Sigel W. (eds). Marcel Dekker Ink. New York, Basel, 678-685.
78. **Mayer W., Sass-Gustkiewicz M., 1998** — Geochemical characterization of sulphide minerals from the Olkusz lead-zinc ore cluster, Upper Silesia (Poland), based on laser ablation data. *Mineralogia Polonica* 29, no 2, 87-105.
79. **Michalik M., Szuszkiewicz A., 2003** — Secondary xenotime-like mineral in a pegmatitic feldspar from Gołaszyce (Strzegom-Sobótka Granitoid Massif). Polskie Towarzystwo Mineralogiczne, *Prace Specjalne* 23, 132-134.

80. **Michalek Z., 1962** — Studium geochemiczne siarczkowych minerałów żelaza. *Prace Geol.* 6.
81. **Motyka J., 2001** — Stop B3 - Bolesław at Dąbrówka by bypass channel : water problems in Olkusz district ore mines, 62-67. 12th [Twelfth] Meeting of the Association of European Geological Societies & LXXII [Siedemdziesiąty drugi] Zjazd Polskiego Towarzystwa Geologicznego: przewodnik LXXII Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego: geologia, ochrona środowiska i zagospodarowanie pogórnice Małopolski: Kraków, 12–15 września 2001 Paulo A., Krobicki M. (red.), PIG.
82. **Motyka J., Rózkowski K., Szuwarzyński M., 1999** — Wstępna charakterystyka zmian składu chemicznego wody z kopalni rud cynku i ołowiu „Trzebionka” podczas zatapiania wyrobisk. Krajewski S., Sadurski A. (red.) - Współczesne problemy hydrogeologii, Warszawa–Kielce 9, 253-258.
83. **Neuhaus A., 1942** — Uber die Arsenfuhung der dichten Schwefelkiese (Melnikowit-Pyrite-Gelpyrite) von Wiesloch (Baden) und Deutsch-Bleischarley O/S Erzmetall 39.
84. **Ney R. (red.), 1996** — Surowce mineralne Polski. Surowce energetyczne. Centrum PPGSMiE PAN O/Kraków, Kraków.
85. **Nieć, M., Bak, B., 1993** — Zinc-lead ore deposit in Lower Triassic (Roethian) dolomites at Boleslaw (Olkusz region, Poland). *Geological Quarterly* 37, 157-174.
86. **Nriagu J.O., 1998** — History, production and uses of thallium. Thallium in the Environment. Nriagu J.O. [eds], J. Wiley Series - *Advances in Environmental Science and Technology* 29, 1-14.
87. **Nriagu J.O., Pacyna J.F., 1988** — Quantitative assessment of world wide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 6169, 134-139.
88. **Paulo A., Strzelska-Smakowska B., 2000** — Rudy metali nieżelaznych i szlachetnych. Uczel. Wyd. Nauk-Dydakt. AGH, Kraków, 259pp.
89. **Paulo A., Lis J., Pasieczna A., 2002** — Tal pod koniec XX wieku. *Prz. Geol.* 5, 403-407.
90. **Paar W. H., Braithwaite R. S. W., Chen T. T., Keller P., 1984** — A new mineral, scotlandite (PbSO₃) from Leadhills, Scotland: the first naturally occurring sulfite. *Min. Mag.* 48, 283-288.
91. **Pasteris J. D., Wopenka B., 1991** — Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism. *Canadian Mineralogist* 29, 1-9.
92. **Pawłowska J., Szuwarzyński M., 1979** — Sedimentary and diagenetic processes in the Zn-Pb host rock of Trzebionka, 15-58. Pawłowska J., Chidester H., Wedow H., Jr. (eds). Research on genesis of zinc-lead deposits of Upper Silesia, Poland, Warsaw, 151pp.
93. **Radwanek-Bąk B., 1983** — Petrographic characteristic of oxidized zinc ores in the Boleslaw and Olkusz deposits (Southern Poland). *Ann. Soc. Geol. Pol.* 53, 235-254.
94. **Rajchel B., 2003** — Wpływ przemysłu Zn-Pb na zanieczyszczenie talem wód powierzchniowych w rejonie Bukowna i Olkusza. Pr. mgr, Kraków, 57pp.
95. **Rajchel B., 2004** — Zanieczyszczenie talem wód powierzchniowych w rejonie przemysłu Zn-Pb, Olkusz-Bukowno, Górny Śląsk. *Wszecławiat* 105, nr 10-15, 284-286.
96. **Rajchel B., Porankiewicz B., 2000** — Korekcja efektu matrycy w badaniach cienkich warstw powierzchniowych wiązką naładowanych cząstek. Raport Nr 1846/AP, Kraków, 11pp.
97. **Reimer L., 1998** — Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. Publisher: Springer-Verlag Berlin & Heidelberg GmbH & Co.K, 527pp.
98. **Ridge J., Smolarska I., 1972** — Factors bearing on the genesis of the Silesian-Cracovian lead-zinc deposits in southern Poland. 24th International Geological Congress, Montreal, Section 6, 216-229.

99. **Rozporządzenie MŚ z dnia 8 lipca 2004 r.** w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. z dnia 28 lipca 2004 r.).
100. **Sass-Gustkiewicz M., 1974** — Collapse breccias in the ore-bearing dolomite of the Olkusz mine (Cracow-Silesian ore district). *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, 45, 63-68.
101. **Sass-Gustkiewicz M., 1985** — Górnos Śląskie złoża rud Zn-Pb w świetle migracji roztworów mineralizujących. ZN AGH 31, Kraków, 119pp.
102. **Savage K.S., Tingle T.N., O'Day P.A., Waychunas G.A., Bird D.K., 2000** — Arsenic speciation in pyrite and secondary weathering phases, Southern Mother Lode Gold District, Tuolumne County, California. *Applied Geochemistry* 15, 1219-1244.
103. **Sawłowicz Z., 1981** — Forma występowania domieszek Pb, As, Tl i Zn w pirycie ze złóż śląsko-krakowskich. *Rudy Metale* 26, nr 7, 355-362.
104. **Schneiderhöhn H., 1930** — Mineralchemische und mikroskopische Beobachtungen an Blei-Zink- und Kieserzen der Deutsch-Bleischarley-Grube, Oberschlesien. *Chem. Erde* 5, 385-395.
105. **Schoer J., 1984** — Thallium. O. Hutzinger (ed), *The Handbook of Environmental Chemistry* 3, Part C, 143-214.
106. **Schroll E., 1953** — Uber Unterschiede im Spurengehalt bei Wurtziten, Schalenblenden und Zinkblenden. *Sitzber. Osterr. Akad. Wiss. Mathem.-Naturv. Abt. 1.*
107. **Senczyk D., 1994** — Metody badania materiałów. Wyd. Polit. Poznańska, 213pp.
108. **Senczyk D., 2002** — Promieniowanie rentgenowskie: Metody i zastosowania w technice i nauce. *Badania Nieniszczące* 01, Polit. Poznańska.
109. **Siedlecka E., 2005** — Właściwości odpadów poflotacyjnych Zn-Pb i nowe możliwości ich wykorzystania w gospodarce. *Prz. Geol.* 53, 796.
110. **Sieńczuk W., 1994** — Toksykologia. Wyd. Lekarskie - PZWL W-wa.
111. **Sikora W., Damijan E., Jędrzejczyk B., Szczawiński W., Wardas M., 1996** — Charakterystyka odpadów z ZGH „Bolesław” w Bukownie. *Ochrona powietrza i problemy odpadów* 4, 143-147.
112. **Stoiber R. E., 1940** — Minor elements in sphalerite. *Econ. Geol.* 35.
113. **Swennen R., Van Ker I., De Voss W., 1994** — Heavy metal contamination in overbank sediments of the Geul river (E Belgium); as relation to former Pb-Zn mining activities. *Environ. Geol.* 24, 12-21.
114. **Symposium "Kadm w środowisku - problemy ekologiczne i metodyczne"**, W-wa, 26-27 października 1999r., (organizatorzy: Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa oraz Komitety PAN).
115. **Symposium "Cynk w środowisku - problemy ekologiczne i metodyczne"**, W-wa, 22-23 maja 2002r., (organizatorzy: Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa oraz Komitety PAN).
116. **Szarek-Łukaszewska G., Niklińska M., 2002** — Concentration of alkaline and heavy metals in *Biscutella laevigata* L. and *Plantago lanceolata* L. growing on calamine spoils (S. Poland). *Acta Biol. Crac., Ser. Bot.* 44, 29-38.
117. **Szczepaniak W., 2004** — Metody instrumentalne w analizie chemicznej. PWN, W-wa.
118. **Szuwarzyński M., Kryza A., 1991** — Zróżnicowanie rozkładu zawartości metali w stawach odpadów poflotacyjnych i w strefach ochronnych wokół stawów na obszarach górniczych ZGH Bolesław i ZG Trzebieńka. *Arch. PIG*, W-wa.
119. **Śliwiński, S., 1969** — The development of ore-bearing dolomites in the Cracow-Silesian area. *Geological Transactions of Polish Academy of Sciences* 57.
120. **Thornber M. R., 1985** — Supergene alteration of sulphides. VII Distributin of elements during the gossan-forming process. *Chemical Geology* 53, 279-301.

121. **Uda M., Yamamoto T., 1999** — Theoretical prediction of S K β fine structures in PIXE-induced XRF spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150, 55-59.
122. **UG Bolesław, 2005** — Program Ochrony Środowiska dla Gminy Bolesław, www.boleslaw.internet.pl.
123. **Valensi G., Muyllder Van J., Pourbaix M., 1963** — Soufre, 545-553. Pourbaix M., Zoubov de N., Muyllder Van J. (eds). *Atlas d'Equilibres Electrochimiques a 25 °C*. Gauthier-Villars, Paris, 644pp.
124. **Vekemans B., Janssens K., Vincze L., Adams F., Van Espen P., 1994** — X-ray Spectrometry 23, 278-285.
125. **Vink B. W., 1993** — The behavior of thallium in the (sub)surface environment in terms of Eh and pH. *Chem. Geol.* 109, 119-123.
126. **Wedepohl K. H., 1995** — The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 1217-1239.
127. **WHO, 1996** — Thallium. The WHO Environ. Health Criteria Series 182, 274.
128. **Wiernadski W. I., 1909** — К истории рублидия, цезя и таллия. *Изв. Акад. Наук* 3.
129. **Wierzbička M., Szarek-Łukaszewska G., Grodzińska K., 2001** — Skażenie talem w południowej Polsce. [W:] *Obieg pierwiastków w przyrodzie*. Gworek B., Mocka A. (red.). Monografia, tom 1, Inst. Ochr. Środ., W-wa, 124-129.
130. **Williams D. B., Carter C. B., 2004** — *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 703pp.
131. **Witkowski A. J., Motyka J., Wróbel J. 2003** — Assessment of potential risk of groundwater contamination in areas subjected to the intensive mining drainage. Case study from Poland — Olkusz Zn-Pb ore mining region. [W:] *Mine Water and the Environment, Proceedings 8th International Mine Water Association Congress*, Johannesburg, RPA, 221-234.
132. **Wodzicki A., 1987** — Origin of the Cracovian-Silesian Zn-Pb deposits. *Annales Societatis Geologorum Poloniae* 57, 3-36.
133. **Wójcik W., Szydło J., Stolarski Z., 1990** — Charakterystyka zanieczyszczenia wód powierzchniowych rejonu olkuskiego. *Sozologia i Sozotechnika* 32, ZN AGH, 33-40.
134. **Wójcik R., 2001** — Unieruchamianie metali ciężkich w żużlach hutnictwa Zn-Pb fosforanem. *Geologia* 27, z. 2-4, 689-695.
135. www3.uj.edu.pl/LabFESEM/
136. www.labolatoria.net
137. www.mos.gov.pl
138. www.thermo.com
139. www.webmineral.com
140. **Zartman R. E., Pawłowska J., Rubinowski Z., 1979** — Lead isotopic composition of ore deposits from the Silesian-Cracov mining district, 153-151. [In:] Pawłowska, J. (ed) *Research on the genesis of zinc-lead deposits of the Upper Silesia, Poland*, Transactions of the State Geological Institute XCV, Warsaw, 151pp.
141. **Żabiński W., 1960** — Charakterystyka mineralogiczna strefy utlenienia śląsko-krakowskich złóż kruszców cynku i ołowiu. *Prace Geol.* 1, 126pp.

ii. SPIS FIGUR

FIG. 1. MAPA GEOLOGICZNA REGIONU RUDONOŚNEGO GÓRNEGO ŚLĄSKA (ZMODYFIKOWANO NA PODSTAWIE SASS-GUSTKIEWICZ I IN., 1998).	22
FIG. 2. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM PROCESU TWORZENIA SIĘ SIARCZKÓW, GÓRNY ŚLĄSK (WG KUCHA, 2003).	27
FIG. 3. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM MINERALIZACJI MIKRO-ZONALNEJ SIARCZKÓW, OKSYSIARCZKÓW I SIARCZANÓW, GÓRNY ŚLĄSK (WG KUCHA, 2003).	28
FIG. 4. MAPA ROZMIESZCZENIA ZŁÓŻ RUD ZN-PB W REJONIE OLKUSKIM (ZMODYFIKOWANO NA PODSTAWIE PAŃSTWOWEGO INSTYTUTU GEOLOGICZNEGO, STAN NA 31.12.2004R).	29
FIG. 5. PRZEKRÓJ GEOLOGICZNY PRZEZ UTWORY TRIASU W ZŁOŻU POMORZANY (ZMODYFIKOWANE NA PODSTAWIE (HEIJLEN I IN., 2003).	30
FIG. 6. SCHEMATYCZNY PRZEKRÓJ WARSTW SFALERYTU PRZECHODZĄCYCH W SIARCZKI CEMENTUJĄCE BREKCIJE, CHODNIK T-39S, KOPALNIA POMORZANY (WG KUCHA, 2003).	31
FIG. 7. WYSYCHAJĄCE ODPADY POFLOTACYJNE WE WNETRZU WYPIETRZONEGO NA 25–30 M ZBIORNIKA OSADOWEGO W POBLIŻU BUKOWNA (DMOWSKI I IN., 2002).	34
FIG. 8. HAŁDA ŻUŻLI ŚWIEŻYCH NA TERENIE BOLESŁAWIA (FOT. R. WÓJCIK).	35
FIG. 9. MAPA HYDROGRAFICZNA ZLEWNI BIAŁEJ PRZEMSZY WRAZ Z GŁÓWNYMI ZRZUTAMI ŚCIEKÓW	39
FIG. 10. HAŁDY CYNKOWO-OŁOWIOWE W BOLESŁAWIU NA POCZĄTKU I PRZY KOŃCU XX WIEKU (DMOWSKI I IN., 2002).	40
FIG. 11. RUDA W ŚCIANIE EKSPLOATACYJNEJ (FOT. Z. WRONA).	43
FIG. 12. GRAFICZNE ROZMIESZCZENIE MIEJSC POBORU PRÓB – ODDZIAŁ VI, KOPALNIA POMORZANY, WG ZGH BOLESŁAW.	44
FIG. 13. FRAGMENT ŚWIEŻEJ HAŁDY ODPADÓW HUTNICZYCH (FOT. WÓJCIK R.).	45
FIG. 14. LOKALIZACJA ODPADÓW HUTNICZYCH I FLOTACYJNYCH Z PRZEMYSŁU ZN-PB, GÓRNY ŚLĄSK (ZMODYFIKOWANO NA PODSTAWIE CABAŁA, 2005).	46
FIG. 15. PROCES FLOTACJI GŁÓWNEJ BLENDE CYNKOWEJ (FOT. B. RAJCHEL).	47
FIG. 16. SPEKTROMETRYCZNY TRAKT (UKŁAD MIKROWIĄZKI) DO POMIARÓW JĄDROWYCH (FOT. B. RAJCHEL).	51
FIG. 17. SPEKTROMETR RAMANA, IFJ PAN, KRAKÓW (FOT. B. RAJCHEL).	53
FIG. 18. SPEKTROMETR MASOWY Z PLAZMĄ INDUKCYJNIE WZBUDZONĄ, AGH KRAKÓW (FOT. B. RAJCHEL).	54
FIG. 19. PREPARAT POMORZ 3, KOPALNIA POMORZANY; ZDJĘCIE MAKRO.	62
FIG. 20. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM; PREPARAT POMORZ 3, KOPALNIA POMORZANY.	62
FIG. 21. WIDMA PROMIENIOWANIA X WZBUDZONEGO W RUDZIE ZN-PB WIĄZKĄ PROTONÓW; PREPARAT POMORZ 3, PUNKT B1 - B3, KOPALNIA POMORZANY.	65
FIG. 22. WIDMA PROMIENIOWANIA X WZBUDZONEGO W RUDZIE ZN-PB WIĄZKĄ PROTONÓW; PREPARAT POMORZ 3, PUNKT B4, B5, KOPALNIA POMORZANY.	65
FIG. 23. PRZYKŁADOWE, PIERWOTNE WIDMO ENERGETYCZNE WSTECZNIE ROZPROSZONYCH PROTONÓW O ENERGII POCZĄTKOWEJ $E_0=2300$ KEV BOMBARDUJĄCYCH WIELOSKŁADNIKOWĄ PRÓBKĘ RUDY ZN-PB, PREPARAT POMORZ 3/B3, KOPALNIA POMORZANY.	66
FIG. 24. WIDMA RAMANOWSKIE OKSYSIARCZKÓW ŻELAZA; PREPARAT POMORZ 3, KOPALNIA POMORZANY. CZERWONĄ LINIĄ, W PUNKCIE 376.8 cm^{-1} PRZESUNIĘCIA RAMANA, ZAZNACZONO PIK O INTENSYWNOŚCI 100% W STANDARDOWYM PIRYCIE. POMIARY WYKONANO NA UNIWERSYTECIE W LEOBEN, AUSTRIA.	67
FIG. 25. WIDMA RAMANOWSKIE, PUNKTY POMIAROWE: POMORZ 3/A10 I POMORZ 3/A11 – PIRYT, POMORZ 3/A12 – OKSYSIARCZEK?; PREPARAT POMORZ 3, KOPALNIA POMORZANY.	68
FIG. 26. WIDMO RAMANOWSKIE, PUNKT POMIAROWY POMORZ 3/A13 - BARYT; PREPARAT POMORZ 3, KOPALNIA POMORZANY.	68
FIG. 27. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM PIRYTU – PUNKT 21, OKSYSIARCZKÓW Fe – PUNKTY OD 22 DO 25 ORAZ MARKASYTU – PUNKT 26; PREPARAT POMORZ 3/A, KOPALNIA POMORZANY.	69
FIG. 28. WIDMA RAMANOWSKIE, PUNKTY POMIAROWE: POMORZ 3/A21 – PIRYT, POMORZ 3/A22 ÷ POMORZ 3/A25 – OKSYSIARCZKI Fe, POMORZ 3/A26 – MARKASYT; PREPARAT POMORZ 3, KOPALNIA POMORZANY.	70
FIG. 29. PREPARAT POMORZ 4, KOPALNIA POMORZANY; ZDJĘCIE MAKRO.	71
FIG. 30. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM PIRYTU ZONALNEGO ZASTĘPOWANEGO PRZEZ LIMONIT-GETYT (1, 2, 3, 4, 5); G – GALENA, M - MARKASYT; PREPARAT POMORZ 4, KOPALNIA POMORZANY.	71
FIG. 31. WIDMA RAMANOWSKIE GETYTU; PREPARAT POMORZ 4, KOPALNIA POMORZANY.	72
FIG. 32. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM PIRYTU ZONALNEGO ZASTĘPOWANEGO PRZEZ LIMONIT-GETYT; PREPARAT POMORZ 4, KOPALNIA POMORZANY. ROZMIESZCZENIE PUNKTÓW ANALIZY SPEKTROMETREM RAMANA (11-15).	72
FIG. 33. WIDMA RAMANOWSKIE BADANEJ RUDY, PUNKTY: POMORZ 4A/13, POMORZ 4/A15 – GETYT; PREPARAT POMORZ 4, KOPALNIA POMORZANY.	73
FIG. 34. PREPARAT POMORZ 14, KOPALNIA POMORZANY, ZDJĘCIE MAKRO.	73
FIG. 35. FOTOMIKROGRAFIE W ŚWIETLE ODBITYM GALENY (G) ORAZ SFALERYTU (S), PREPARAT POMORZ 14.	74

FIG. 36. OBRAZ SKANINGOWY GALENY (SZARY) I SFALERYTU (CIEMNOSZARY) PRZY POWIĘKSZENIU 110X; PREPARAT POMORZ 14, KOPALNIA POMORZANY	74
FIG. 37. OBRAZY SKANINGOWE SFALERYTU PRZY POWIĘKSZENIU 800X; PREPARAT POMORZ 14, KOPALNIA POMORZANY..	75
FIG. 38. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM GALENY (11) I SFALERYTU (12), PREPARAT POMORZ 14, OBSZAR POMIAROWY A, KOPALNIA POMORZANY.	77
FIG. 39. WIDMA RAMANOWSKIE GALENY (POMORZ 14/A11) ORAZ SFALERYTU (POMORZ 14/A12); PREPARAT POMORZ 14, KOPALNIA POMORZANY.	77
FIG. 40. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM GALENY (11) I SFALERYTU (12), PREPARAT POMORZ 14, OBSZAR POMIAROWY B, KOPALNIA POMORZANY.	78
FIG. 41. WIDMA RAMANOWSKIE GALENY (POMORZ 14/B11) ORAZ SFALERYTU (POMORZ 14/B12); PREPARAT POMORZ 14, KOPALNIA POMORZANY	78
FIG. 42. PREPARAT POMORZ 23, KOPALNIA POMORZANY, ZDJĘCIE MAKRO.	79
FIG. 43. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM PRĘCIKOWEJ GALENY (G) W MATRYCY SFALERYTU (S); PREPARAT POMORZ 23, KOPALNIA POMORZANY.	79
FIG. 44. OBRAZ SKANINGOWY PRĘCIKOWEJ GALENY (BIAŁY) W MATRYCY ZNS (SZARY), POWIĘKSZENIE 110X; PREPARAT POMORZ 23.	80
FIG. 45. OBRAZ SKANINGOWY PRĘCIKOWEJ GALENY (BIAŁY) W MATRYCY ZNS (SZARY), OBSZAR POMIAROWY A (FIG. 44), POWIĘKSZENIE 500X; PREPARAT POMORZ 23, KOPALNIA POMORZANY	80
FIG. 46. OBRAZ SKANINGOWY SFALERYTU (CIEMNOSZARY) I PRAWDOPODOBNIE CIENKIEJ WARSTWY GALENY NA POWIERZCHNI SFALERYTU (JASNOSZARY), OBSZAR POMIAROWY B (FIG. 45), POWIĘKSZENIE 2000X; PREPARAT POMORZ 23, KOPALNIA POMORZANY.	81
FIG. 47. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM PRĘCIKOWEJ GALENY (G) W MATRYCY ZNS (S); PREPARAT POMORZ 23, KOPALNIA POMORZANY.	83
FIG. 48. WIDMA RAMANOWSKIE GALENY (POMORZ 23/C1, POMORZ 23/C2) ORAZ SFALERYTU (POMORZ 23/C3, POMORZ 23/C4); PREPARAT POMORZ 23, KOPALNIA POMORZANY	84
FIG. 49. PREPARAT POMORZ 40, KOPALNIA POMORZANY, ZDJĘCIE MAKRO.	84
FIG. 50. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM PIRYTU (1A I 1), SFALERYTU (2), OKSYSIARCZKÓW (3 I 4) ORAZ MARKASYTU (M) ZASTĘPOWANYCH PRZEZ SFALERYT; PREPARAT POMORZ 40, OBSZAR POMIAROWY A, KOPALNIA POMORZANY.	85
FIG. 51. FOTOMIKROGRAFIA BAKTERYJNEGO SFALERYTU Z ZACHOWANYMI KOLONIAMI BAKTERII REDUKUJĄCYMI SIARKĘ (1 I 2); PREPARAT POMORZ 40, OBSZAR POMIAROWY B, KOPALNIA POMORZANY.	85
FIG. 52. WIDMO PROMIENIOWANIA X, WZBUDZONEGO W RUDZIE ZN-Pb WIĄZKĄ PROTONÓW; POMIAR WYKONANO W OBSZARZE A I B, PREPARAT POMORZ 40, KOPALNIA POMORZANY.	88
FIG. 53. PRZYKŁADOWE, SUROWE WIDMO ENERGETYCZNE WSTECZNIE ROZPROSZONYCH PROTONÓW O ENERGII POCZĄTKOWEJ $E_0=2300$ keV BOMBARDUJĄCYCH WIELOSKŁADNIKOWĄ PRÓBKĘ RUDY ZN-Pb, PREPARAT POMORZ 40, OBSZAR POMIAROWY B, KOPALNIA POMORZANY.	89
FIG. 54. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM SFALERYTU (S), PIRYTU (P), MARKASYTU (M) ORAZ OKSYSIARCZKÓW (Ox) ZASTĘPOWANYCH PRZEZ SFALERYT; OBSZAR POMIAROWY A, PREPARAT POMORZ 40, KOPALNIA POMORZANY.	90
FIG. 55. WIDMA RAMANOWSKIE A) SFALERYTU (POMORZ 40/A15) ORAZ B) MARKASYTU (POMORZ 40/A12) I PIRYTU (POMORZ 40/A17); PREPARAT POMORZ 40, KOPALNIA POMORZANY	91
FIG. 56. WIDMA RAMANOWSKIE OKSYSIARCZKÓW Fe, PUNKTY: POMORZ 40/A11, POMORZ 40/A13, POMORZ 40/A14 ORAZ POMORZ 40/A16; PREPARAT POMORZ 40, KOPALNIA POMORZANY	91
FIG. 57. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM BAKTERYJNEGO SFALERYTU Z ZACHOWANYMI KOLONIAMI BAKTERII REDUKUJĄCYMI SIARKĘ (BS); OBSZAR POMIAROWY B, PREPARAT POMORZ 40, KOPALNIA POMORZANY	92
FIG. 58. WIDMO RAMANOWSKIE SFALERYTU, PUNKTY: POMORZ 40/B11, POMORZ 40/B12, POMORZ 40/B13; PREPARAT POMORZ 40, KOPALNIA POMORZANY	92
FIG. 59. PREPARATY: A) POMORZ 2 ORAZ B) POMORZ 10, KOPALNIA POMORZANY; ZDJĘCIE MAKRO	93
FIG. 60. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM PIRYTU (1), OKSYSIARCZKÓW (2, 5), GALENY (3) ORAZ SFALERYTU (4); PREPARAT POMORZ 2, KOPALNIA POMORZANY.	93
FIG. 61. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM PIRYTU (1, 2, 4, 6, 7) ORAZ OKSYSIARCZKÓW (3, 5); PREPARAT POMORZ 10, KOPALNIA POMORZANY.	94
FIG. 62. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM MARKASYTU (11) ORAZ SFALERYTU (12); PREPARAT POMORZ 10, KOPALNIA POMORZANY. ROZMIESZCZENIE PUNKTÓW ANALIZY SPEKTROMETREM RAMANA (11, 12). ..	94
FIG. 63. WIDMA RAMANOWSKIE BADANEJ RUDY, PUNKTY: POMORZ 2/A1 – PIRYT, POMORZ 2/A2, POMORZ 2/A5 – OKSYSIARCZEK Fe, POMORZ 2/A3 – PbS, POMORZ 2/A4 – SFALERYT $Zn_{0,98}Fe_{0,02}S_{1,0}$; PREPARAT POMORZ 2, KOPALNIA POMORZANY.	95

FIG. 64. WIDMA RAMANOWSKIE PIRYTU (POMORZ 10/A2) ORAZ OKSYSIARCZKÓW (POMORZ 10/A3), PREPARAT POMORZ 10, KOPALNIA POMORZANY.	95
FIG. 65. WIDMA RAMANOWSKIE, PREPARAT POMORZ 10, KOPALNIA POMORZANY; PUNKTY: POMORZ 10/A11 – MARKASYT, POMORZ 10/A12 – SFALERYT.	96
FIG. 66. ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY S-ZN-FE W SFALERYCIE; PREPARAT POMORZ 163	98
FIG. 67. ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY ZN-FE-MG W SMITSONICIE-SYDERYCIE; PREPARAT 169	101
FIG. 68. ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY CA-FE-ZN W DOLOMICIE; PREPARAT POMORZ 171, KOPALNIA POMORZANY.	102
FIG. 69. ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY MG-FE-ZN W DOLOMICIE; PREPARAT POMORZ 171, KOPALNIA POMORZANY.	102
FIG. 70. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM FAZ MINERALNYCH ŻUŻLI Z HAŁDY ŚWIEŻEJ, PREPARAT 2B. .	108
FIG. 71. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM FAZ MINERALNYCH ŻUŻLI Z HAŁDY ŚWIEŻEJ, PREPARAT 3B. .	109
FIG. 72. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM FAZ MINERALNYCH ŻUŻLI Z HAŁDY ŚWIEŻEJ, PREPARAT 3B. .	109
FIG. 73. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM FAZ MINERALNYCH ŻUŻLI Z HAŁDY ŚWIEŻEJ, PREPARAT 8B. .	109
FIG. 74. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM FAZ MINERALNYCH ŻUŻLI Z HAŁDY ŚWIEŻEJ, PREPARAT 8B. .	110
FIG. 75. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM FAZ MINERALNYCH ŻUŻLI Z HAŁDY ŚWIEŻEJ, PREPARAT 9B. .	110
FIG. 76. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM FAZ MINERALNYCH ŻUŻLI Z HAŁDY STAREJ, PREPARAT 13B. .	110
FIG. 77. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM FAZ MINERALNYCH ŻUŻLI Z HAŁDY STAREJ, PREPARAT 14B. .	111
FIG. 78. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM FAZ MINERALNYCH ŻUŻLI Z HAŁDY STAREJ, PREPARAT 14B. .	111
FIG. 79. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM FAZ MINERALNYCH W ODPADZIE FLOTACYJNYM, PREPARAT 19A.	111
FIG. 80. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM FAZ MINERALNYCH W ODPADZIE FLOTACYJNYM, PREPARAT 19A.	112
FIG. 81. PORÓWNANIE KONCENTRACJI FE, CA, S, AL, ZN, MG I MN W ŻUŻLACH Z HAŁDY ŚWIEŻEJ [% WAG.]. ...	115
FIG. 82. PORÓWNANIE KONCENTRACJI FE, CA, S, AL, ZN, MG I MN W ŻUŻLACH Z HAŁDY STAREJ [% WAG.].	115
FIG. 83. PORÓWNANIE KONCENTRACJI FE, CA, S, AL, ZN, MG, MN I PB W ODPADACH FLOTACYJNYCH I SZLAMIE Pb [% WAG.].	116
FIG. 84. PORÓWNANIE ZAWARTOŚCI Pb W ŻUŻLACH Z HAŁDY ŚWIEŻEJ (1A-11A) I STAREJ (12A-17) [% WAG.]. ..	117
FIG. 85. PORÓWNANIE ZAWARTOŚCI Cd W ŻUŻLACH Z HAŁDY ŚWIEŻEJ (1A-11A) I STAREJ (12A-17) [% WAG.]. .	118
FIG. 86. PORÓWNANIE ZAWARTOŚCI As W ŻUŻLACH Z HAŁDY ŚWIEŻEJ (1A-11A) I STAREJ (12A-17) [% WAG.]. .	118
FIG. 87. PORÓWNANIE ZAWARTOŚCI Tl W ŻUŻLACH Z HAŁDY ŚWIEŻEJ (1A-11A) I STAREJ (12A-17) [% WAG.]. ..	119
FIG. 88. PORÓWNANIE ZAWARTOŚCI Cd, As I Tl W ODPADACH FLOTACYJNYCH I SZLAMIE Pb [% WAG.].	120
FIG. 89. DYFRAKTOGRAM RENTGENOWSKI ŻUŻLA Z HAŁDY ŚWIEŻEJ (PREPARAT 6A).	120
FIG. 90. DYFRAKTOGRAM RENTGENOWSKI ŻUŻLA Z HAŁDY ŚWIEŻEJ (PREPARAT 8A).	121
FIG. 91. DYFRAKTOGRAM RENTGENOWSKI ŻUŻLA Z HAŁDY ŚWIEŻEJ (PREPARAT 9A).	121
FIG. 92. DYFRAKTOGRAM RENTGENOWSKI ŻUŻLA Z HAŁDY STAREJ (PREPARAT 13A).	122
FIG. 93. DYFRAKTOGRAM RENTGENOWSKI ŻUŻLA Z HAŁDY STAREJ (PREPARAT 16A).	122
FIG. 94. DYFRAKTOGRAM RENTGENOWSKI SZLAMU Pb (PREPARAT 20).	123
FIG. 95. SCHEMAT BLOKOWY DMP „OLKUSZ-POMORZANY” (WG ZGH BOLESŁAW, 2004).	127
FIG. 96. PORÓWNANIE STĘŻEŃ GŁÓWNYCH PIERWIĄTKÓW RUDY: ZN I Pb W WODZIE TECHNOLOGICZNEJ.	130
FIG. 97. PORÓWNANIE STĘŻEŃ PIERWIĄTKÓW ŚLADOWYCH: As, Tl I Cd W WODZIE TECHNOLOGICZNEJ.	130
FIG. 98. STĘŻENIE Fe W WODZIE TECHNOLOGICZNEJ.	130
FIG. 99. ROZKŁAD ENERGII EMISJI SIARKI Ka Z WYZNACZENIEM WARTOŚCIOWOŚCI S, PUNKT POMIAROWY POMORZ 3/A1.	134
FIG. 100. ROZKŁAD ENERGII EMISJI SIARKI Kb Z WYZNACZENIEM WARTOŚCIOWOŚCI S, PUNKT POMIAROWY POMORZ 3/A2.	134
FIG. 101. OBRAZOWANIE LINII S Kb W BADANYCH RUDACH UKAZUJĄCE SATELITY SIARKI O CHARAKTERYSTYCZNYCH WARTOŚCIOWOŚCIACH: +4 I +6 ORAZ DODATKOWO SATELITY OŁOWIU LINII Mb; PREPARAT POMORZ 3, KOPALNIA POMORZANY.	135
FIG. 102. FOTOMIKROGRAFIA W ŚWIETLE ODBITYM GRONOWATEGO (Fe,Pb,Zn) ₂ SO ₅ (SZARY, O) PRZZEROŚNIĘTEGO DROBNYMI PASEMKAMI PIRYTU (BIAŁY, P) I OTOCZONY SZERSZYMI PASMAMI PIRYTU NA OBRZEŻACH (P); PREPARAT 141/1, KOPALNIA ORZEL BIAŁY.	111
FIG. 103. OBRAZ DYFRAKCJI ELEKTRONOWEJ (Fe,Pb,Zn) ₂ SO ₅ , ORIENTACJA [011]; PREPARAT 141/1; ELEKTRONOGRAM NR 46 19775.	120
FIG. 104. OBRAZ DYFRAKCJI ELEKTRONOWEJ (Fe,Pb,Zn) ₂ SO ₅ , ORIENTACJA [101]; PREPARAT 141/1; ELEKTRONOGRAM NR 46 19869.	120
FIG. 105. OBRAZ DYFRAKCJI ELEKTRONOWEJ (Fe,Pb,Zn) ₂ SO ₅ , ORIENTACJA [110]; PREPARAT 141/1; ELEKTRONOGRAM NR 46 19870.	120
FIG. 106. OBRAZ DYFRAKCJI ELEKTRONOWEJ (Fe,Pb,Zn) ₂ SO ₅ , ORIENTACJA [311]; PREPARAT 141/1; ELEKTRONOGRAM NR 46 19787.	120

i. SPIS TABEL

TABELA 1. SKŁAD CHEMICZNY MINERAŁÓW W RUDACH ZN-PB, GÓRNY ŚLĄSK (% WAG.).....	14
TABELA 2. LITOSTARTYGRAFIA ORAZ MINERALIZACJA REJONÓW ZŁOŻOWYCH GÓRNEGO ŚLĄSKA (WG KUCHA, 2003).....	24
TABELA 3. SKŁAD CHEMICZNY DOLOMITU [% WAG.] W REGIONIE ZN-PB GÓRNEGO ŚLĄSKA (WG KUCHA, 2003).....	25
TABELA 4. PIERWIĄTKI ŚLADOWE W MINERAŁACH RUD ZN-PB GÓRNEGO ŚLĄSKA (WG HARAŃCZYK, 1965; KUCHA I VIAENE, 1993).....	29
TABELA 5. POBÓR PRÓBEK WODY TECHNOLOGICZNEJ Z KOLEJNYCH ETAPÓW PRZERÓBKI RUD ZN I PB.....	48
TABELA 6. ZAKRES PRZEPROWADZONYCH BADAŃ.....	49
TABELA 7. PODSTAWOWA CHARAKTERYSTYKA STATYSTYCZNA PIERWIĄTKÓW W SFALERYCIE.....	56
TABELA 8A. PODSTAWOWE PARAMETRY ANALIZY CZYNNIKOWEJ DLA WPROWADZONYCH DANYCH, SFALERYT (WG TABELI 1; ZAŁĄCZNIK 2).....	56
TABELA 8B. ŁADUNKI CZYNNIKOWE PO ROTACJI VARIMAX, SFALERYT.....	56
TABELA 9. PODSTAWOWA CHARAKTERYSTYKA STATYSTYCZNA PIERWIĄTKÓW W GALENIE.....	57
TABELA 10A. PODSTAWOWE PARAMETRY ANALIZY CZYNNIKOWEJ DLA WPROWADZONYCH DANYCH, GALENA (WG TABELI 2; ZAŁĄCZNIK 2).....	58
TABELA 10B. ŁADUNKI CZYNNIKOWE PO ROTACJI VARIMAX, GALENA.....	58
TABELA 11. PODSTAWOWA CHARAKTERYSTYKA STATYSTYCZNA PIERWIĄTKÓW W MARKASYCIE.....	59
TABELA 12A. PODSTAWOWE PARAMETRY ANALIZY CZYNNIKOWEJ DLA WPROWADZONYCH DANYCH, MARKASYT (WG TABELI 3; ZAŁĄCZNIK 2).....	59
TABELA 12B. ŁADUNKI CZYNNIKOWE PO ROTACJI VARIMAX, MARKASYT.....	59
TABELA 13. PODSTAWOWA CHARAKTERYSTYKA STATYSTYCZNA PIERWIĄTKÓW W PIRYCIE.....	60
TABELA 14A. PODSTAWOWE PARAMETRY ANALIZY CZYNNIKOWEJ DLA WPROWADZONYCH DANYCH, PIRYT (WG TABELI 3; ZAŁĄCZNIK 2).....	60
TABELA 14B. ŁADUNKI CZYNNIKOWE PO ROTACJI VARIMAX, PIRYT.....	60
TABELA 15. WYKAZ BADANYCH PREPARATÓW RUD ORAZ ZASTOSOWANYCH METOD POMIAROWYCH.....	61
TABELA 16. SKŁAD CHEMICZNY OKSYSIARCZKÓW I SIARCZKÓW Fe; PREPARAT POMORZ 3, KOPALNIA POMORZANY (% WAG./MOL).....	63
TABELA 17. KONCENTRACJA PIERWIĄTKÓW W RUDZIE ZN-PB, PREPARAT POMORZ 3, KOPALNIA POMORZANY..	66
TABELA 18. SKŁAD CHEMICZNY GALENY I SFALERYTU; PREPARAT POMORZ 14, KOPALNIA POMORZANY (% WAG./MOL).....	76
TABELA 19. SKŁAD CHEMICZNY SFALERYTU; PREPARAT POMORZ 23, KOPALNIA POMORZANY (% WAG./MOL)....	82
TABELA 20. SKŁAD CHEMICZNY GALENY Z WYSOKĄ ZAWARTOŚCIĄ CYNKU; PREPARAT POMORZ 23, KOPALNIA POMORZANY (% WAG./MOL).....	82
TABELA 21. SKŁAD CHEMICZNY PIRYTU, MARKASYTU, SFALERYTU I OKSYSIARCZKU Fe; PREPARAT POMORZ 40, KOPALNIA POMORZANY (% WAG./MOL).....	87
TABELA 22. KONCENTRACJA PIERWIĄTKÓW W RUDZIE ZN-PB, PREPARAT POMORZ 40, KOPALNIA POMORZANY.....	88
TABELA 23. SKŁAD CHEMICZNY SFALERYTU; PREPARAT POMORZ 163, KOPALNIA POMORZANY (% WAG.).....	97
TABELA 24. SKŁAD CHEMICZNY SZEREGU SMITSONIT – SYDERYT; PREPARAT POMORZ 169, KOPALNIA POMORZANY (% WAG.).....	99
TABELA 25. SKŁAD CHEMICZNY WTRĄCENŃ OKSYSIARCZKÓW Fe W RUDZIE WĘGLANOWEJ (% WAG./MOL); PREPARAT 169, KOPALNIA POMORZANY.....	101
TABELA 26. SKŁAD CHEMICZNY DOLOMITU; PREPARAT POMORZ 171, KOPALNIA POMORZANY (% WAG.).....	103
TABELA 27. WYKAZ BADANYCH PRÓBEK ODPADÓW ORAZ ZASTOSOWANYCH METOD POMIAROWYCH.....	107
TABELA 28. KONCENTRACJA PIERWIĄTKÓW W ODPADACH HUTNICZYCH I FLOTACYJNYCH Z PRZEMYSŁU ZN-PB, GÓRNY ŚLĄSK (W % WAG.).....	113
TABELA 29. PODSTAWOWE PARAMETRY ANALIZY CZYNNIKOWEJ DLA WPROWADZONYCH DANYCH (TAB. 28)...	124
TABELA 30. ŁADUNKI CZYNNIKOWE PO ROTACJI VARIMAX.....	125
TABELA 31. KONCENTRACJA PIERWIĄTKÓW, pH I Eh W WODZIE TECHNOLOGICZNEJ Z PROCESU FLOTACYJNEGO WZBOGACANIA RUD ZN I PB WPM „OLKUSZ-POMORZANY”.....	128
TABELA 32. WARTOŚCIOWOŚĆ SIARKI DLA ZMIERZONYCH ENERGII LINII S Ka I S Kb; ENERGIĘ POLICZONO JAKO RÓŻNICĘ ZE STANDARDZEM FeS ₂ ; PREPARAT POMORZ 3, KOPALNIA POMORZANY.....	133
TABELA 33. SKŁAD CHEMICZNY OKSYSIARCZKÓW WYSTĘPUJĄCYCH W FeS ₂ , PREPARAT POMORZ 3, KOPALNIA POMORZANY (% WAG./MOL).....	136
TABELA 34. WARTOŚCIOWOŚĆ SIARKI WYZNACZONA W ZWIĄZKACH O POŚREDNICH I MIESZANYCH WARTOŚCIOWOŚCIACH S ZA POMOCĄ PRZESUNIĘCIA ENERGETYCZNEGO LINII S Ka I S Kb (TABELA 32) ORAZ PRZEZ PORÓWNANIE WARTOŚCIOWOŚCI ODCZYTANEJ Z SATELITÓW S (FIG. 101) Z WARTOŚCIOWOŚCIĄ WYLICZONĄ ZE SKŁADU CHEMICZNEGO (WSC) (TABELA 33).....	137
TABELA 35. SKŁAD CHEMICZNY BADANEGO MINERAŁU; PREPARAT 141/1, KOPALNIA ORZEŁ BIAŁY (% WAG. /MOL).....	138

TABELA 36. WARTOŚCI ODLEGŁOŚCI MIĘDZYPLASZCZYZNOWYCH (D) ZMIERZONE* (DYFRAKCJA XRD W KAMERZE GANDOLFIEGO) I WYLICZONE (NA PODSTAWIE DYFRAKCJI TEM) DLA OKSYSIARCZKU O UPROSZCZONYM WZORZE CHEMICZNYM (Fe,Pb,Zn)₂SO₅; PREPARAT 141/1, KOPALNIA ORZEŁ BIAŁY. 139

TABELA 37. ZESTAWIENIE WARTOŚCI KĄTÓW MIĘDZYPLASZCZYZNOWYCH ZMIERZONYCH NA DYFRAKTOGRAMACH Z WARTOŚCIAMI WYLICZONYMI DLA KOMÓRKI ELEMENTARNEJ $A_0 = 9.050$, $B_0 = 9.577$, $C_0 = 5.980$ (Å), $A = B = \Gamma = 90^\circ$ 143

iii. SPIS ZAŁĄCZNIKÓW

ZAŁĄCZNIK 1. POMIAROWE I STATYSTYCZNE METODY BADAŃ	I-VII
ZAŁĄCZNIK 2. ZESTAWIENIE KONCENTRACJI PIERWIASTKÓW W SIARCZKACH Zn, Pb I Fe, RUDY Zn-Pb, GÓRNY ŚLĄSK	VIII-XX
ZAŁĄCZNIK 3. BIBLIOTEKA WIDM RAMANOWSKICH WYBRANYCH MINERAŁÓW	XXI-XXIII
ZAŁĄCZNIK 4. OPIS PROCESU TECHNOLOGICZNEGO WYDZIAŁU PRZERÓBKI MECHANICZNEJ „OLKUSZ – POMORZANY”	XXIV-XXVIII
ZAŁĄCZNIK 5. KATALOG OKAZÓW RUD Zn-Pb	XXIX-XXII
ZAŁĄCZNIK 6. KATALOG PRÓB ODPADÓW Z PRZEMYSŁU Zn-Pb WRAZ Z OPISEM MIKROSKOPOWYM	XXXIII-XL

ZAŁĄCZNIK 1. Pomiarowe i statystyczne metody badań

1. Pomiarowe metody badań

Badania geochemii talu, arsenu, kadmu i ołowiu prowadzono przy pomocy następujących metod pomiarowych:

1.1. nieniszczących, takich jak:

- 1.1.1. spektroskopia jądrowa: PIXE (emisja promieni X wzbudzanych cząstkami, np. protonami) i RBS (spektroskopia wstecznego rozpraszania);
- 1.1.2. mikroskopia elektronowa: SEM, FESEM, TEM;
- 1.1.3. mikrosonda elektronowa;
- 1.1.4. dyfraktometria rentgenowska (XRD);
- 1.1.5. dyfraktometria rentgenowska (XRD) w kamerze Gandolfiego;
- 1.1.6. spektroskopia ramanowska;

1.2. niszczących, takich jak:

- 1.2.1. spektrometria masowa z plazmą indukcyjnie wzbudzoną (ICP-MS);
- 1.2.2. absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS).

1.1. Nieniszczące metody pomiarowe

Podczas prowadzenia prac badawczych istotną zaletą metod pomiarowych jest ich nieniszczący sposób badania, co oznacza, że próbka może być analizowana wielokrotnie.

1.1.1. Spektroskopia jądrowa: PIXE i RBS

Spośród technik jądrowych, czułych i praktycznie nieniszczących, do badania składu pierwiastkowego oraz struktury warstwy wierzchniej ciał stałych najczęściej stosowane są dwie metody: PIXE oraz RBS. Metody te stosowane są do analiz składu pierwiastkowego różnych materiałów, zarówno geologicznych, biologicznych, jak i medycznych. Metoda PIXE jest jedną z niewielu metod analizy spektralnej, pozwalającą na wykonanie wielopierwiastkowej analizy w krótkim czasie i z niskim progiem wykrywalności dla całego prawie spektrum oznaczonych pierwiastków. Metoda ta jest szeroko dyskutowana w literaturze naukowej, między innymi przez: Chu i in. (1978), Feldman i Mayer (1986), Kwiatek i in. (1993), Uda i Yamamoto (1999). Metoda RBS zapewnia głębokościową zdolność rozdzielczą rzędu kilku nanometrów, z możliwością detekcji pierwiastków o minimalnych koncentracjach od ułamka procenta do kilku procent. Metoda RBS zawodzi

w pomiarach określających koncentracje lekkich pierwiastków, występujących w obecności ciężkich, np. w substancjach zbudowanych z węgla i wolframu. Natomiast metoda PIXE polega na pomiarze energii i natężenia charakterystycznego promieniowania X atomów pierwiastków wzbudzanych cząstkami naładowanymi. Umożliwia ona detekcję pierwiastków o koncentracjach rzędu 1 ppm (10^{-6}), lecz nie daje informacji o głębokościowych rozkładach poszczególnych pierwiastków. Metoda PIXE, może być stosowana do określania koncentracji pierwiastków cięższych na ogół od krzemu. Ograniczenie to jest spowodowane stosowaniem w pomiarach PIXE detektorów krzemowych. Dokładność metody PIXE jest także ograniczona efektem matrycy, polegającym na absorpcji promieniowania charakterystycznego wyemitowanego z wzbudzonych atomów pierwiastków śladowych przez atomy podstawowych pierwiastków tworzących tzw. matrycę. Odpowiednim, dlatego, jest połączenie obu metod: RBS i PIXE, co umożliwia uzyskanie wiarygodnych wyników pod warunkiem uwzględnienia efektu matrycy (Rajchel i Porankiewicz, 2000).

Powyższych metod spektroskopii jądrowej nie używano dotychczas do badań rud i odpadów przemysłu Zn-Pb (Górny Śląsk). W niniejsze pracy zostały one zastosowane po raz pierwszy.

1.1.2. Mikroskopia elektronowa

Mikroskopia elektronowa wykorzystywana jest głównie w badaniach krystalograficznych, biologicznych, medycznych, a także w fizyce ciała stałego. Badanie widma promieniowania wtórnego i dyfrakcji elektronów wtórnych i odbitych dostarcza informacji, np.: o strukturze krystalicznej materiału. Dokładny opis mikroskopów elektronowych można znaleźć w ogromnej ilości artykułów, monografii i podręczników akademickich napisanych przez m. in.: Hałas i Szymański, 1965; Chescoe i Goodhew, 1990; Reimer, 1998; Goodhew i in., 2000; Goldstein, 2002; Williams i Carter, 2004; Egerton, 2005.

Mikroskop elektronowy to przyrząd elektrooptyczny, w którym powiększony obraz przedmiotu otrzymuje się za pomocą wiązki elektronowej, odchylonej i skupionej przez soczewki elektronowe. Pozwala uzyskać znacznie lepszą zdolność rozdzielczą niż mikroskop optyczny (do 0.2 nm), dzięki znacznie krótszej od fal świetlnych (o kilka rzędów wielkości) długości fal de Broglie'a odpowiadających elektronom.

W przeprowadzonych badaniach zastosowano następujące rodzaje mikroskopu elektronowego:

- Skaningowy Mikroskop Elektronowy (SEM). Metoda dostarcza danych o topografii i składzie (fluorescencja) powierzchni. Obraz uzyskiwany jest przez omiatanie próbki

wiązką fali elektronowej. Obserwuje się obrazy z powierzchni rzędu nanometrów. Metoda pośrednia określania topografii związana jest z wykonywaniem replik i ich prześwietlaniem.

- Mikroskop Skaningowy z Emisją Polową z Zimną Katodą (FESEM). W mikroskopie tym istnieje łatwość uzyskiwania dużych powiększeń (do 500 000 x). Mikroskop ten posiada wysoką rozdzielczość przy niskich napięciach (gwarantowane 2.1 nm przy napięciu 1 kV). Rozdzielczość 1.5 nm jest możliwa do uzyskania przy odległości roboczej 12 mm i przy napięciu 15 kV. Odległość 12 mm pozwala na łatwe wykonywanie wielu operacji (wymiana próbek, nachylenie próbek do 45°) i analizy składu chemicznego (wysoki kąt odbioru promieniowania rentgenowskiego - 30°). SYSTEM EDS NORAN VANTAGE umożliwia pracę przy niskich napięciach przyspieszających co pozwala na zredukowanie głębokości penetracji wiązki i uzyskanie wysokiej rozdzielczości przestrzennej analiz oraz analizę chemiczną bardzo małych obiektów (np. o średnicy rzędu 0.5 - 1 μm). System EDS posiada bogate oprogramowanie pozwalające na łatwą i wygodną pracę (punktowa analiza składu chemicznego próbki, liniowy lub powierzchniowy rozkład pierwiastków). Detektor charakteryzuje się dużą powierzchnią kryształu (30 mm^2) i wysoką rozdzielczością (134 eV). Podane powyżej informacje techniczne dotyczą mikroskopu FESEM HITACHI S-4700 znajdującego się w Pracowni Mikroskopii Skaningowej Nauk Biologicznych i Geologicznych UJ (www3.uj.edu.pl/LabFESEM/), a zastosowanego do niniejszych badań.
- Transmisyjny Mikroskop Elektronowy (TEM). Budowa transmisyjnego mikroskopu elektronowego jest analogiczna jak mikroskopu optycznego do analiz cienkich preparatów biologicznych. Jedyna różnica jest w rodzaju soczewek i położeniu preparatu. Soczewki optyczne zastąpione są soczewkami magnetycznymi, a preparat zanurzony jest w polu magnetycznym soczewki obiektywowej, a nie, jak w mikroskopie optycznym, usytuowany bezpośrednio przed soczewką obiektywową. W tej technice pomiarowej przez bardzo cienką próbkę, rzędu od 10 do 100 nm, przenika skupiona wiązka elektronowa. Przy pracy na napięciu 200 kV uzyskuje się zdolność rozdzielczą 1.5 Å. TEM jest często stosowany przy badaniu wad struktury. Dzięki usunięciu efektów aberacji sferycznej i chromatycznej udało się uzyskać przy energii 120 keV zdolność rozdzielczą 0.75 Å (IBM Corp's T. J. Watson Research Center).

1.1.3. Mikrosonda elektronowa

Analiza mikrosondą elektronową pozwala na identyfikację fazy mineralnej oraz ilościowego składu chemicznego w danym mikroobszarze. W mikrosondzie elektronowej główną rolę odgrywa emisja charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Długość fali charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego jest funkcją liczby atomowej pierwiastków i praktycznie nie zależy od fizycznego i chemicznego stanu materiału (z wyjątkiem pierwiastków bardzo lekkich lub linii L, M oraz N). Mikrosonda umożliwia analizę pierwiastków w szerokim zakresie liczb atomowych - od boru do uranu. Po odniesieniu wyników do wzorca uzyskuje się precyzyjne oznaczenia ilościowe zawartości pierwiastka w danym mineralu. Wykrywalność jest rzędu 0.01-0.001 % dla pierwiastków o średniej i dużej liczbie atomowej, co odpowiada masie 10-15-10-17 g.

Podstawową zaletą tej metody jest możliwość punktowej analizy w bardzo małym obszarze (poniżej 1 - 2 μm dla próbek litych), a w związku z tym możliwość powiązania mikrostruktury z informacjami o lokalnym składzie chemicznym.

1.1.5. Dyfraktometria rentgenowska (XRD)

Dyfraktometr rentgenowski jest urządzeniem, które umożliwia badanie struktur krystalograficznych materiałów za pomocą zjawiska dyfrakcji promieniowania X. Głównymi elementami dyfraktometru są: lampa promieniowania X, zestaw szczelin formujących wiązkę oraz detektory umieszczone na ramionach goniometru.

Technika dyfraktometryczna ma wiele zalet, do najważniejszych należą:

- szybkość wykonania analizy, pełny dyfraktogram można uzyskać w ciągu kilkunastu minut;
- dobra rozdzielczość kątowa, tj. możliwość rozróżnienia refleksów leżących bardzo blisko siebie;
- łatwość rejestracji refleksów niskokątowych, istotnych np. dla identyfikacji minerałów ilastych;
- możliwość rejestracji tylko wybranego wycinka widma, np. grupy refleksów lub nawet tylko jednej linii, co powoduje znaczną oszczędność czasu przy badaniach seryjnych.

Z uwagi na fakt, że technika dyfrakcji rentgenowskiej jest od dawna znana (1945 rok – wynaleziono pierwszy dyfraktometr rentgenowski; Senczyk, 2002) powszechnie stosowana, dlatego tylko hasłowo nakreślono tą metodę.

1.1.6. Dyfraktometria rentgenowska (XRD) w kamerze Gandolfiego

Metoda ta dostarcza kompletnego zbioru wartości d wraz z intensywnością refleksów z jednego ziarna minerału. Kamera Gandolfiego umożliwia pomiar monokryształu, jeśli nie można uzyskać wystarczającej ilości próbki w postaci proszkowej. W kamerze tej, próbka umieszczona na końcu szklanego pręcika obraca się podczas naświetlania monochromatycznym promieniowaniem X dookoła trzech osi. Rozproszenie braggowskie obserwuje się wzdłuż powierzchni stożków o osiach równoległych do kierunku padania wiązki promieniowania. Zmieniając kąt obserwacji wokół próbki rejestruje się przecięcia z kolejnymi stożkami (ugięcia promieniowania na różnych płaszczyznach (hkl)). Wyznaczanie struktury krystalicznej wymaga rejestracji natężeń refleksów dyfrakcyjnych. Na kliszy fotograficznej rejestrowany jest obraz dyfrakcji promieniowania na strukturze badanej próbki.

1.1.4. Spektroskopia ramanowska

Spektroskopia Ramana wykorzystuje zjawisko nieelastycznego rozpraszania światła. Próbka jest naświetlana monochromatycznym światłem lasera. Część kwantów promieniowania, oddziałując z cząsteczkami próbki, zmienia energię ich oscylacji i przez to zwiększa lub zmniejsza swoją energię. Widma Ramana, czyli zależności intensywności rozproszonego promieniowania od różnicy energii kwantów promieniowania padającego i rozproszonego, zawierają informacje o drganiach charakterystycznych dla badanych cząsteczek. Mogą być wykorzystywane do identyfikacji i oznaczania zawartości substancji. Nowoczesne spektrometry Ramana umożliwiają wyznaczenie widma próbki poprzez analizę jej interferogramu, otrzymanego poprzez interferencję promieniowania rozproszonego przez próbkę. Sygnał detektora jest przetwarzany w widmo ramanowskie próbki na drodze komputerowych obliczeń numerycznych (z zastosowaniem tzw. transformaty Fouriera). Źródłem promieniowania jest zwykle laser NdYAG emitujący monochromatyczną wiązką kwantów promieniowania o niskiej energii. Do detekcji promieniowania stosuje się na ogół detektor fotoprzewodzący. W celu otrzymania dobrego widma badane substancje powinny być optycznie jednorodne i niefluoryzujące. Metoda spektroskopii ramanowskiej służy do identyfikacji faz krystalicznych. Pozwala na rozróżnienie ciał krystalicznych od amorficznych. Metoda ta pozwala na badanie niewielkich wrostków minerałów jednak wymaga, jak większość metod spektroskopowych, wspomaganą komputerowo aparaturę pomiarową (www.labolatoria.net, www.thermo.com).

Metodę spektroskopii Ramana wykorzystano w nielicznych badaniach geochemicznych, m. in.: przy badaniu właściwości skaleni w masywie Strzegom-Sobótka, Dolny Śląsk (Szuszkiewicz, 2003), przy analizie grafitu jako wskaźnika stopnia metamorfizmu (Pasteris i Wopenka, 1991), pegmatytów sudeckich (Łodziński, 2004), w geochemicznej analizie skażeń środowiska (Fijał, 1996). W badaniach rud Zn-Pb Górnego Śląska ta technika pomiarowa została zatem wykorzystana po raz pierwszy.

1.2. Niszczące metody pomiarowe

Do niszczących metod pomiarowych, jak już wspomniano wcześniej, należą metody spektroskopowe: ICP-MS oraz AAS. Są one powszechnie znane i stosowane, dlatego ich charakterystykę przedstawiono w dużym uproszczeniu.

1.2.1. Spektrometria masowa z plazmą indukcyjnie wzbudzoną (ICP-MS) służy do analizy niskich zawartości pierwiastków rzędu ppm - ppt. W metodzie tej jako źródło jonów wykorzystywana jest plazma indukcyjnie wzbudzona, powstająca w czasie wyładowań odbywających się w polu magnetycznym o odpowiedniej częstotliwości (Kryściak, 1999). Do zalet metody ICP – MS należy bardzo wysoka czułość aparatury, możliwość oznaczenia około 30 pierwiastków do stężenia wielkości ppb, wykonanie analizy wielopierwiastkowej, a także o wiele mniejsze (w porównaniu z AAS) interferencje związane z wpływem matrycy.

1.2.2. Absorcyjna spektrometria atomowa (AAS) jest metodą analityczną wykorzystującą zjawisko absorpcji promieniowania charakterystycznego przez wolne atomy oznaczanego pierwiastka. Wielkość absorpcji jest miarą stężenia pierwiastka w badanej próbce.

2. Statystyczne metody badań

Podczas analizy wyników wykorzystano następujące metody statystyczne:

- podstawowe funkcje statystyczne: minimum, maksimum, średnia (\bar{x}), odchylenie standardowe (σ);
- analiza czynnikowa.

Analiza czynnikowa stanowi zespół metod i procedur statystycznych pozwalających na zredukowanie dużej liczby zmiennych do kilku wzajemnie skorelowanych czynników.

Zachowują one stosunkowo dużą część informacji tkwiących w zmiennych pierwotnych, a jednocześnie każda z nich jest nośnikiem innych treści merytorycznych.

Celem analizy czynnikowej jest wyrażenie realizacji standaryzowanych zmiennych pierwotnych w formie kombinacji czynników z ładunkami czynnikowymi.

Analiza czynnikowa pozwala na:

- zmniejszenie liczby zmiennych bez istotnej straty zawartych w nich informacji (funkcja redundancyjna);
- wysuwanie hipotez dotyczących istnienia i natury ogólnej prawidłowości kształtujących związki między zjawiskami (funkcja poznawcza);
- sprawdzenie poprawności powyższych hipotez (funkcja weryfikacyjna);
- opis zjawisk z punktu widzenia nowych kategorii społeczno-ekonomicznych czy geochemicznych zdefiniowanych przez czynniki główne (funkcja deskryptywna);
- porządkowanie i klasyfikację obiektów w ortogonalnych przestrzeniach czynnikowych (funkcja delimitacyjna);
- konstruowanie ekonometrycznych modeli przyczynowo-opisowych odzwierciedlających związki między zmiennymi endogenicznymi a zbiorem wzajemnie niezależnych czynników w roli determinant;
- ustalenie wag określających znaczenie, jakie należy przypisać poszczególnym zmiennym i czynnikom w trakcie analiz.

ZALĄCZNIK 2. Zestawienie koncentracji pierwiastków w siarczках Zn, Pb i Fe, rudy Zn-Pb, Górny Śląsk

Faza ZnS	Lokalizacja	Nr próbki	Parageneza	Zn	S	Fe	Pb	Cd	As	Tl	Ag
ZnS – generacja I	Kopalnia Waryński	1 S	II – ZnS	653407	319224	25000	500	5000	100	0.005	5
		2 S		564318	278719	150000	2000	2000	0.008	30	7
		3 S		645493	318017	30000	700	2000	300	40	5
		4 S		667123	325746	7000	200	2500	250	45	6
	Klucze	1S	I-FeS ₂ , II-ZnS, I-PbS, II-FeS ₂	657112	322383	6000	4000	7000	350	120	220
ZnS – generacja II; pasma IIa - ZnS blendy ziarnistej	Kopalnia Orzeł Biały	1 S	I-PbS	655199	322530	7000	2000	12000	200	70	600
		2 S	I-FeS ₂ , I-PbS	665948	326337	2000	6000	2000	500	50	7
		3 S		652424	319891	20000	2500	4000	100	20	100
		4 S	I-PbS, I-FeS ₂ , I-PbS, II-FeS ₂	658468	323206	10000	1500	4000	200	50	700
		5 S		613366	299332	80000	6000	2500	400	30	100
		6S	I-FeS ₂ , I-PbS	652897	321051	7000	2000	12000	200	40	700
		7S	I-PbS, II-FeS ₂	658777	325443	5000	2000	5000	400	200	600
		8S		609916	298585	70000	18000	3000	3000	200	10
	Kopalnia Marchlewski	1S	I-FeS ₂ , I-PbS	667110	325380	2000	3000	3000	250	40	1000
		2S	I-PbS, II-FeS ₂	596590	293235	100000	6000	2000	2000	0.005	25
		3S	I-PbS, jordanit	660970	323306	8000	4000	7000	300	30	400
		4S		656425	321086	12000	7000	5000	2000	300	3
	Kopalnia Waryński	1 S	I-FeS ₂	660863	323455	7000	2000	5000	120	100	80
	Kopalnia Nowy Dwór	1S	I-FeS ₂ , I-PbS	662061	324689	1500	4000	8000	80	10	600
		2S		658812	320647	7000	6000	9000	150	100	700
		3S		659167	323002	500	5000	10000	80	30	300
		4S		662815	324156	250	8000	8000	150	150	350
	Olkusz	1 S	I-FeS ₂ , I-PbS	663899	324096	8000	1000	5000	100	70	200
		2 S	I-FeS, I-PbS, II-FeS ₂	654670	321265	9000	6000	8000	150	20	100
		3 S	I-FeS ₂ , II-FeS ₂	628762	310547	50000	2000	6000	100	20	50
	Klucze	1S	I-PbS, II-FeS ₂	658760	323113	9000	4000	4000	900	150	8
		2S	I-ZnS, I-FeS ₂ , I-PbS, II-FeS ₂	658246	324040	7000	3000	4500	400	250	40
	Jaworzno Galmany	1 S	I-PbS	589718	291302	80000	30000	3000	3000	10	400
		2 S	I-PbS	588278	287520	100000	15000	4000	8000	80	60

Tabela 1. Koncentracja pierwiastków [ppm] w siarczках cynku, złoża rud Zn-Pb, Górný Śląsk (wg Harańczyk, 1965).

Faza ZnS	Lokalizacja	Nr próbki	Parageneza	Zn	S	Fe	Pb	Cd	As	Tl	Ag
ZnS - generacja II; pasma IIb – ZnS blendy skorupowej	Kopalnia Orzeł Biały	1 S	I-FeS ₂ , I-PbS	653617	321826	10000	8000	500	5000	700	4
	Kopalnia Marchlewski	1SW	I-FeS ₂ , I-PbS, II-FeS ₂	657067	321373	10000	10000	2000	3000	350	100
		2SW	I-PbS, jordanit	653725	319836	20000	4000	1300	600	300	4
		3WS		625155	304579	45000	10000	2000	13000	1500	200
		4SW	I-PbS, II-FeS ₂	602068	293520	80000	16000	6000	4000	100	100
	Kopalnia Nowy Dwór	1S	I-FeS ₂	651702	320341	6000	15000	5000	1000	400	90
	Olkusz	1 S	I-FeS ₂ , I-PbS	656950	323010	6000	5000	7000	500	30	300
	Klucze	1WS	I-PbS, II-FeS ₂	627673	305577	50000	10000	2000	6000	600	12
	Kopalnia Galmany	1 S	PbS	656909	324326	9000	5000	800	700	300	700
		2 S		646676	318315	15000	15000	700	500	60	3
		3 S		659735	322480	5000	12000	800	1000	150	5
Długoszyń	1S	PbS	618375	302160	3000	4000	5000	70	25	10	
ZnS - generacja II; pasma IIc – ZnS blendy skorupowej	Kopalnia Orzeł Biały	1 S	I-PbS	661871	324625	3000	3000	3000	500	400	8
		2 S	I-PbS, II-FeS ₂	660943	326493	2000	3000	1300	150	80	80
	Kopalnia Nowy Dwór	1S	I-PbS	669709	327347	1000	5000	2000	700	200	2
	Olkusz	1 S	I-FeS ₂ , I-PbS, II-FeS ₂	662264	326817	2500	10000	6000	200	80	300
		2 S		654813	322466	4000	20000	8000	300	90	30
		3 S		649511	318241	5000	1000	10000	80	30	3
Klucze	1S	I-PbS, II-FeS ₂	661140	323930	4000	15000	8000	500	80	100	
ZnS - generacja II; pasma II d – ZnS blendy skorupowej	Kopalnia Orzeł Biały	1 S	I-PbS	655375	320505	30000	5000	4000	2500	700	3
		2 SW	I-PbS, jordanit, II-FeS ₂	639618	315595	32000	40000	3000	8000	2500	4
		3 SW		613284	301190	20000	10000	3000	5000	900	10
	Kopalnia Marchlewski	1SW	I-PbS, jordanit, II-FeS ₂	641544	315419	40000	5000	2000	5000	300	50
		2SW	I-PbS, II-FeS ₂	637107	311217	30000	9000	5000	6000	500	20
		3WS	I-PbS, jordanit	634004	312912	40000	15000	4000	16000	2000	2

Rajchel B. - Geochemia Tl, As, Cd, Pb w rudach oraz odpadach hutniczych Zn-Pb Górnego Śląska

Faza ZnS	Lokalizacja	Nr próbki	Parageneza	Zn	S	Fe	Pb	Cd	As	Tl	Ag
ZnS - generacja II; pasma IId – ZnS blendy skorupowej	Kopalnia Marchlewski	4WS	I-PbS, jordanit, II-FeS ₂	617541	304311	40000	20000	900	21000	3000	4
		5WS		615541	300608	50000	20000	500	20000	4000	3
		6W	I-PbS, jordanit, gratonit, II-FeS ₂	606201	297709	40000	18000	3000	20000	2000	20
		7W		612813	302233	50000	20000	4000	30000	3000	40
		8W	I-PbS, II-FeS ₂	600881	292923	35000	30000	500	22000	3000	2
		9W		608318	299630	22000	50000	2300	4000	1000	100
	Klucze	1WS	I-ZnS, II-FeS ₂	619326	303214	60000	14000	1000	18000	1500	45
		2WS	I-PbS, II-FeS ₂	609663	297454	50000	10000	2000	3500	1500	10
ZnS - generacja II; pasma IIe – ZnS blendy skorupowej	Kopalnia Orzeł Biały	1 S	I-PbS	626998	306293	5000	2000	15000	100	40	1000
		2 S	I-FeS ₂ , I-PbS, II-FeS ₂	652663	321975	12000	3000	25000	700	400	60
		3 SW	I-FeS ₂ , I-PbS	641129	316128	8000	3000	5000	100	70	120
		4 SW		663253	323585	6000	7000	4500	500	250	90
		5 SW		658090	322670	15000	10000	6000	150	80	7
	Kopalnia Marchlewski	1SW	I-PbS, II-FeS ₂	653161	319286	7000	6000	5000	160	100	400
		2SW	I-PbS, jordanit, II-FeS ₂	657906	322817	5000	2000	10000	300	50	600
		3SW		657528	323860	5000	6000	5000	1000	350	200
		4SW	I-FeS ₂ , I-PbS, jordanit	655984	323084	20000	10000	3000	600	500	150
	Kopalnia Bolesław	1S	I-FeS ₂ , I-PbS	644625	318359	1000	8000	6000	700	30	400
		2S		659072	324511	10000	10000	5000	100	25	80
	Olkusz	1 S	I-FeS	650725	321041	8000	1000	4000	600	100	40
		2 SW	I-FeS ₂ , I-PbS, II-FeS ₂	664856	323681	13000	20000	12000	200	70	100
		3 SW		641659	314465	16000	8000	7000	200	70	40
		4 SW		648887	318054	10000	4000	8000	700	20	250
	Pomorzany	1 S	I-PbS, II-FeS ₂	652955	321280	2500	10000	8000	100	10	500
	Kopalnia Galmany	1 S	I-PbS	658642	321814	5000	15000	1200	700	80	7
		2 S	I-PbS, FeS ₂	653580	322529	5000	10000	7000	350	40	30

Faza ZnS	Lokalizacja	Nr próbki	Parageneza	Zn	S	Fe	Pb	Cd	As	Tl	Ag
Blenda cynkowa – ZnS ooidowa i oolitowa	Kopalnia Bolesław	1B	PbS, FeS ₂	658200	321023	20000	20000	1500	2000	350	5
		2B		644557	317108	500	10000	2000	700	20	40
	Olkusz	1B	PbS, FeS ₂	639989	315051	100000	6000	1500	4000	300	50
	Klucze	1B	I-PbS, II-FeS ₂	663327	325407	15000	25000	1200	2500	400	300
		2B		583875	286483	15000	20000	1500	600	100	100
	Kopalnia Marchlewski	1B	PbS, FeS ₂	641117	314205	30000	2	2000	1500	80	50
		2B		647443	316650	80000	2	4500	300	50	90
Blenda pisolitowa	Siewierz	1S	PbS, FeS ₂	647221	317111	17000	10000	2000	5000	1000	150
		2S		615898	300612	4000	2000	6000	400	250	300
		3B		649122	317618	1000	2000	1200	200	100	80
		4S		661667	325134	3000	10000	6000	1000	500	800
		5S		668003	326959	4000	15000	3000	700	450	400
		6SW		654287	321970	40000	12000	4000	5000	1700	200
ZnS – mniej zdefiniowane próbki	Kopalnia Orzeł Biały	1S	I-FeS ₂ , I-PbS, II-FeS ₂	653657	321166	800	1000	2000	3000	0.005	4
	Kopalnia Marchlewski	1S	-	625995	307335	12000	8000	600	4000	0.005	4
	Kopalnia Waryński	1S	II-FeS ₂	666301	327400	80000	22000	7000	200	300	120
		2S	I-FeS ₂ , I-PbS	657677	321074	22000	10000	8000	400	250	30
		3S		599199	293313	10000	10000	6000	400	200	10
		4S		640569	314935	35000	1.5	7000	700	600	30
		5S		655529	319457	20000	7000	8000	600	300	80
		6S		642305	313654	10000	4000	10000	150	80	600
	Kopalnia Nowy Dwór	1S		I-FeS ₂ , I-PbS	643496	316389	7000	6000	5000	220	200
		2S	655359		320156	7000	3000	6000	200	100	220
		3S	659288		322451	10000	8000	3000	150	50	60
		4S	659188		323820	25000	7000	3000	300	50	30
		5S	654942		321382	3000	1200	7000	80	40	600
		6S	644668		318094	25000	1500	5000	80	20	120
	Kopalnia Bolesław	1S	PbS	665135	325189	20000	4000	5000	90	50	100
2S		FeS ₂	652652	319288	9000	10000	4000	85	40	30	
3S			648351	319895	4000	5000	5000	80	40	100	

Rajchel B. - Geochemia Tl, As, Cd, Pb w rudach oraz odpadach hutniczych Zn-Pb Górnego Śląska

ZnS Faza	Lokalizacja	Nr próbki	Parageneza	Zn	S	Fe	Pb	Cd	As	Tl	Ag
ZnS – mniej zdefiniowane próbki	Strzemieszyce	1S	PbS	652502	321861	30000	500	2000	90	20	4
	Olkusz	1S	FeS ₂	661577	323575	6000	5000	5000	100	30	2
		2S		645853	318618	5000	1.5	7000	100	60	700
		3S		662504	324460	3000	1000	5000	100	35	130
		4S	FeS ₂ , PbS	661857	323926	8000	150	5000	120	150	10
		5S		664176	325449	2000	8000	10000	700	0.005	900
	Kopalnia Matylda	1S	FeS ₂ , PbS	664032	323756	6000	2000	2000	80	40	3
	Kopalnia Trzebionka	1S	FeS, PbS	658113	321823	8000	2500	6000	0.008	20	7
		2S		666803	326253	5000	3000	5000	0.008	15	9
	Lgota	1S	FeS, PbS	663152	322963	9000	4000	4000	0.008	30	2
	Psary	1S	?	664385	325115	3000	2000	4000	0.008	40	3
	Tarnowskie Góry	1S	PbS, FeS ₂	660222	323936	8000	20	1000	0.008	0.005	400
	Miotek	1S	PbS, FeS ₂	665930	325996	2000	50	5000	0.008	10	50
Siewierz	1S	PbS, FeS ₂	665655	324768	800	500	800	0.008	0.005	700	

S – sfaleryt; W – wureyt, B – brunckit

Tabela 2. Koncentracja pierwiastków [ppm] w siarczках ołowiu, złoża rud Zn-Pb, Górny Śląsk (na podstawie Harańczyk, 1965).

Faza PbS	Lokalizacja	Nr próbki	Parageneza	Pb	S	Zn	Fe	As	Tl	Ag	Mn	Sb
PbS z blendą ziarnistą IIa-ZnS	Kopalnia Orzeł Biały	1	I-FeS ₂ , II-ZnS	863028	133761	1500	400	300	10	125	80	80
		2		854110	132637	3000	6000	100	0.005	30	30	-
		3		857724	132273	6000	7000	80		6	300	90
	Kopalnia Marchlewski	1	I-FeS ₂ , II-ZnS, II-FeS ₂	863511	133721	700	400	100	10	13	30	0.003
		2		854307	132603	4000	5000	800	0.005	400	20	50
		3		861729	133842	100	100	80	10	800	10	60
		4	II-FeS ₂ , II-ZnS, jordanit	858745	133342	2500	600	350	40	750	10	50
		5		863475	133552	1200	220	1000	40	90	10	70
		6	II-FeS ₂ , II-ZnS, jordanit, gratonit, II-ZnS ₂	858400	133002	4000	500	1000	60	800	30	80
		7		865641	133464	2000	200	2500	150	100	15	-
	Kopalnia Waryński	1	I-FeS ₂ , II-ZnS	861391	133369	3000	900	0.008	15	60	12	-
		2		816822	127089	50000	1000	400	50	400	150	50
	Kopalnia Nowy Dwór	1	I-FeS ₂ , II-ZnS	858992	133355	4000	150	100	10	100	40	120
	Kopalnia Bolesław	1	I-FeS ₂ , II-ZnS	866856	133356	400	3000	220	0.005	150	12	120
	Klucze	1	II-ZnS	839412	130633	2000	20000	700	80	400	250	600
Pomorzany	1	II-ZnS, II-FeS ₂	865656	133654	300	40	500	40	600	20	800	
	2		868418	133870	900	70	300	20	80	20	500	
PbS w blendzie skorupowej II-ZnS	Kopalnia Orzeł Biały	1	II-ZnS, II-FeS ₂	870114	134092	0.01	200		0.005	40	9	0.003
		2	I-FeS ₂ , II-ZnS	862953	133716	700	300	120	0.005	0.0001	0.0008	-
		3		862888	132949	3000	5000	200	0.005	6	40	-
		4		824992	127088	50000	800	100	40	15	0.0008	100
	Kopalnia Marchlewski	1	I-FeS, II-ZnS	832863	128171	40000	500	2000	12	8	9	0.003
		2	II-FeS ₂	837633	129103	30000	3000	3000	150	60	100	
		3		864240	133111	600	10	6000	250	40	10	0.003
	Kopalnia Waryński	1	I-FeS ₂ , II-ZnS, jordanit, II-FeS ₂	862431	133054	5000	1000	500	40	10	80	-
2		I-FeS ₂ , II-ZnS	772599	120083	100000	2500	400	300	10	100	60	

Faza PbS	Lokalizacja	Nr próbki	Parageneza	Pb	S	Zn	Fe	As	Tl	Ag	Mn	Sb
PbS w blendzie skorupowej II-ZnS	Kopalnia Nowy Dwór	1	I-FeS ₂ , II-ZnS	867565	133574	2000	70	100	40	7	3	80
		2		866305	133984	400	200	300	20	20	20	90
		3	II-ZnS, II-FeS ₂	867740	134029	300	90	150	0.005	4	20	80
		4	I-FeS ₂ , II-ZnS	866450	133515	600	1500	400	40	2	100	100
		5		861314	133834	250	60	300	30	30	200	80
	Kopalnia Bolesław	1	I-FeS ₂ , II-ZnS	860730	133175	2000	3500	400	20	50	15	150
		2		862799	132949	5000	2500	200	0.005	10	30	100
	Olkusz	1	II-ZnS	866192	133646	1500	60	2000	40	2	10	-
		2	I-FeS ₂ , ZnS, II-FeS ₂	868449	133967	300	50	100	20	3	20	400
	Klucze	1	I - ZnS	839537	129259	20000	5000	8000	2000	5	80	250
PbS na blendzie skorupowej II-ZnS	Kopalnia Orzeł Biały	1	I-FeS ₂ , II-ZnS	861295	133182	3000	2000	80	70	7	40	-
		2	II-ZnS, jordanit,	865169	133708	1000	2000	100	20	4	20	-
		3	II-FeS ₂	861411	133227	800	4000	0.008	-	6	20	0.003
		4	II-ZnS, II-FeS ₂	860098	132603	1000	10000	0.008	20	2	40	70
		5		856339	133016	3000	5000	200	70	3	30	-
	Kopalnia Marchlewski	1	I-FeS ₂ , II-ZnS, II-FeS ₂	864215	133785	1500	250	250	20	30	60	80
	Kopalnia Waryński	1	I-ZnS, II-ZnS	862357	133803	300	120	0.008	10	10	10	-
	Kopalnia Nowy Dwór	1	I-ZnS, II-ZnS	861046	132844	5000	4000	400	40	2	35	70
	Kopalnia Bolesław	1	I-FeS ₂ , II-ZnS	869612	133769	300	200	200	0.005	5	20	100
		2		863983	133785	600	400	350	20	4	15	150
		3		862225	133737	500	200	100	15	3	30	90
	Olkusz	1	I-FeS ₂ , II-ZnS	861353	134012	200	50	100	20	3	20	200
	Pomorzany	1	I-FeS ₂ , II-ZnS	868938	133741	600	60	300	20	2	25	300
		2		859324	133244	3000	30	1200	55	12	25	300
		3		864568	133803	500	100	700	50	10	25	300
	Jaworzno Galmany	1	I-FeS ₂ , II-ZnS	857617	133271	300	40	4000	350	5	20	0.003
Trzebionka	1	I-FeS ₂ , II-ZnS	774586	119815	6000	100000	90	100	5	200	-	

Rajchel B. - Geochemia Tl, As, Cd, Pb w rudach oraz odpadach hutniczych Zn-Pb Górnego Śląska

Faza PbS	Lokalizacja	Nr próbki	Parageneza	Pb	S	Zn	Fe	As	Tl	Ag	Mn	Sb
PbS z blendą ooidową	Kopalnia Orzeł Biały	1	ZnS, FeS ₂	837854	129038	30000	5000	500	35	20	12	500
	Kopalnia Marchlewski	1	ZnS, FeS ₂	857526	133281	3000	700	1500	20	8	8	1000
	Kopalnia Bolesław	1	ZnS, FeS ₂	863251	132828	2000	4000	1200	10	8	50	450
				841398	130864	20000	1500	2500	40	30	50	200
				859819	133564	300	800	1000	30	4	30	150
	Klucze	1	II-ZnS, II-FeS ₂ , IIc-ZnS	851682	131116	20000	200	500	60	6	0.0008	0.003
	Siewierz	1	II-ZnS, II-FeS ₂	847258	130857	20000	2000	100	70	150	90	600
		2		857188	132461	7000	3000	200	300	90	40	250
PbS – mniej zdefiniowane próbki	Kopalnia Orzeł Biały	1	-	864890	133946	400	550	250	0.005	1	15	0.003
		2		864185	133544	1000	1300			1000	90	80
		3		861418	133507	500	2000		0.005	100	30	50
	Kopalnia Marchlewski	1	-	857456	133243	1200	2000	90	0.005	700	20	800
	Kopalnia Waryński	1	FeS ₂ , ZnS	861576	133969	400	60	80	0.005	600	15	0.003
		2		861457	133931	500	70	70	0.005	450	10	0.003
		3		823152	126926	50000	3000	0.008	50	500	70	50
		4		855882	132446	10000	1300	100	10	250	90	0.003
		5		858526	133405	1300	1300	-	0.005	900	250	70
		6		845614	131136	15000	4000	200	0.005	700	400	60
		7		861729	133791	0.01	300	150	0.005	120	12	-
		8		848407	131134	200	20000	0.008	0.005	200	8	-
		9		868171	133886	100	200	0.008	0.005	700	10	-
		10		859797	132309	150	10000	0.008	0.005	1500	0.0008	-
		11		859412	133522	100	1500	0.008	0.005	1000	25	-
		12		865392	133869	200	800	100	0.005	15	30	60
13	815439	126732	50000	3500	400	80	100	150	60			
Kopalnia Nowy Dwór	1	-	868593	133815	300	100	300	50	20	100	80	

Faza PbS	Lokalizacja	Nr próbki	Parageneza	Pb	S	Zn	Fe	As	Tl	Ag	Mn	Sb
PbS – mniej zdefiniowane próbki	Kopalnia Bolesław	1	FeS ₂ , ZnS	860267	133910	400	600	200	0.005	20	8	400
		2		868596	133692	900	60	600	0.005	4	8	400
		3		859947	133563	2500	300	700	0.005	2	0.0008	150
		4		861601	132674	6000	2200	300	0.005	45	15	600
	Kopalnia Bolesław	1	-	863728	133831	100	200	100	20	4	40	100
	Olkusz	1	FeS ₂ , ZnS	868074	133731	700	1500	100	15	12	40	150
		2		857644	133487	3000	600	400	12	250	20	400
		3		856252	131706	15000	130	600	10	4	60	300
		4		859513	133601	600	2500	100	25	6	10	120
		5		862794	133837	800	800	0.008	0.005	7	90	120
		6		847016	131150	10000	10000	100	15	3	200	-
		7		846565	131681	15000	2000	550	25	5	100	120
		8		863877	132973	3000	3000	300	0.005	10	200	120
		9		851838	132005	9000	5000	80	15	500	60	800
	Kopalnia Matylda	1	-	865314	133488	1500	1000	800	0.005	550	15	300
		2		861256	133604	500	1200		0.005	600	10	100
	Miotek	1	FeS ₂ , ZnS	863007	133145	1000	6000	80	-	150	70	-
		2		863502	133500	800	2000	200	30	50	20	-
		3		864660	133354	700	3000	0.008	-	15	200	-
	Kopalnia Galmany	1	FeS ₂ , ZnS	868231	133583	900	15	900	0.005	400	9	0.003
		2		862617	133602	600	550	900	0.005	600	10	0.003
		3		862247	133595	900	150	1000	0.005	500	12	0.003
		4		868402	133590	300	800	500	50	80	20	400
	Kopalnia Trzebionka	1	FeS ₂ , ZnS	850224	131058	1500	20000	0.008	-	80	400	-
	Lgota	1	-	826578	128377	40000	400	600	7	6	10	0.003
	Stolarzowice	1	baryt	866368	133822	400	100	1600	60	6	8	0.003
Miechowice	1	-	863349	133106	400	5000	0.008	0.005	500	12	-	
Tarnowskie Góry	1	-	853317	132015	10000	3000	0.008	0.005	600	60	150	
	2		862659	133956	300	30	0.008	0.005	800	10	-	

Rajchel B. - Geochemia Tl, As, Cd, Pb w rudach oraz odpadach hutniczych Zn-Pb Górnego Śląska

Faza PbS	Lokalizacja	Nr próbki	Parageneza	Pb	S	Zn	Fe	As	Tl	Ag	Mn	Sb
PbS - mniej zdefiniowane próbki	Kopalnia Fryderyk	1	-	868030	133689	100	200	700	-	200	9	100
		2		837564	129557	100	25000	0.008	-	1000	0.0008	4000
	Siewierz	1	-	865988	133492	1000	900	0.008	0.005	900	50	1000
		2		859915	133528	400	500	-	0.005	900	30	200
		3		858101	133092	300	4000	-	0.005	900	40	500
		4		858209	133487	300	2500	-	0.005	500	50	700
		5		868754	133853	500	400	0.008	0.005	4	70	0.003

Tabela 3. Koncentracja pierwiastków [ppm] w siarczках żelaza, złoża rud Zn-Pb, Górny Śląsk (na podstawie Harańczyk, 1965).

Faza FeS ₂	Lokalizacja	Nr próbki	Skład kopaliny	Parageneza	Fe	S	Zn	Pb	As	Tl	Mn
FeS ₂ – generacja I (pod blendą skorupową)	Kopalnia Orzeł Biały	1	markasyt, piryt	II-ZnS, I-PbS	462534	536006	200	1500	250	100	8
		2	markasyt		462283	535979	700	1000	100	200	8
		3		II-ZnS	457142	524700	15000	2500	5000	100	100
		4	465986		536012	500	1000	100	120	100	
		5	462362		530884	500	700	500	120	70	
	Kopalnia Marchlewski	1	markasyt	II-ZnS, I-PbS, II-FeS ₂	465695	533071	300	800	100	50	70
	Kopalnia Waryński	1	markasyt, piryt	II-ZnS	466220	536404	300	900	50	70	8
		2	markasyt		463734	531930	100	800	80	60	0.0008
		3			465618	535423	300	850	85	70	0.0008
		4			467086	531206	600	500	80	70	30
		5		II-ZnS, I-PbS	448704	515737	30000	1200	700	50	30
	Nowy Dwór	1	markasyt	II-ZnS, I-PbS	465046	529146	5000	800	80	40	70
	Kopalnia Bolesław	1	markasyt	II-ZnS, I-PbS	465588	529503	1500	800	2000	30	20
	Olkusz	1	markasyt	II-FeS	416577	475311	100000	7000	500	100	40
		2			447218	509149	40000	1000	1500	400	60
		3			452112	517913	30000	800	1100	90	50
Klucze	1	piryt	I-ZnS, II-ZnS, I-PbS, II-FeS ₂	463016	532562	2200	2000	3000	1000	100	
FeS ₂ - generacja II (na i wśród blendy skorupowej)	Kopalnia Orzeł Biały	1	piryt	II-ZnS, I-PbS, jordanit	452319	521733	400	1500	22000	4500	8
		2		I-FeS ₂ , II-ZnS, I-PbS	442973	506518	40000	1500	8000	130	60
		3		II-ZnS, I-PbS	439044	504907	15000	5000	30000	3000	20
		4	piryt	II-ZnS	448263	516267	15000	2000	15000	400	70
		5	piryt		414350	474315	80000	5000	20000	3500	40
		6	markasyt	452151	521263	1500	5000	19000	300	80	
		7	piryt	II-ZnS, I-PbS	453497	518662	3000	5000	16000	800	80
		8	markasyt, piryt		458169	522869	15000	1500	4000	60	20
		9	piryt	II-ZnS, I-PbS, jordanit	423355	489244	50000	6000	30000	2000	60

Faza FeS ₂	Lokalizacja	Nr próbki	Skład kopaliny	Parageneza	Fe	S	Zn	Pb	As	Tl	Mn
FeS ₂ - generacja II (na i wśród blendy skorupowej)	Kopalnia Marchlewski	1	piryt	II-ZnS, I-PbS	462557	529538	400	1000	7000	1000	0.0008
		2	markasyt		459342	531509	350	1500	6000	900	10
		3			442797	508577	16000	5000	25000	2000	20
		4	piryt	I-FeS ₂ , II-ZnS, I-PbS	462539	533559	2500	1000	1.6	300	30
		5			449413	517635	2500	5000	24000	2000	40
		6	markasyt	I-PbS, jordanit	461990	529867	6000	2000	4000	400	50
		7	piryt		462789	533938	1500	1100	1.9	250	20
		8	piryt	II-ZnS, I-PbS	452365	524243	20000	3000	2.3	900	15
	Kopalnia Nowy Dwór	1	markasyt	II-ZnS, I-PbS	456920	521391	20000	1500	800	40	40
		2			457814	526757	5000	1000	13000	50	60
		3	piryt		423794	486787	80000	1500	5000	50	150
	Olkusz	1	piryt	II-ZnS, I-PbS	403365	462650	100000	10000	18000	2000	80
		2		I-FeS ₂ , II-ZnS, I-PbS	461193	531216	3000	4500	2200	60	10
		3	markasyt	II-ZnS, I-PbS	445177	514028	40000	1000	1000	300	40
		4		II-ZnS, I-PbS	433885	498266	70000	1000	1000	300	60
	Klucze	1	piryt	I-ZnS, I-FeS ₂ , II-ZnS, I-PbS	464078	528826	1000	3500	2000	600	20
		2	markasyt		437095	503382	40000	11000	5000	1300	70
		3	piryt		464131	528048	400	3000	3000	700	20
		4	markasyt		457631	525660	300	5000	5000	1800	40
		5		II-ZnS, I-PbS	464994	532549	1500	600	3000	200	250
		6	markasyt		454665	517115	20000	4000	3000	350	85
	Siewierz	1	piryt	ZnS, PbS	426032	485685	70000	8000	7000	2200	120

Faza FeS ₂	Lokalizacja	Nr próbki	Skład kopaliny	Parageneza	Fe	S	Zn	Pb	As	Tl	Mn
FeS ₂ – mniej zdefiniowane próbki	Kopalnia Bolesław	1	markasyt, piryt	ZnS, PbS	462848	532784	1000	1000	1000	400	70
		2	markasyt		463031	532378	2000	3000	2000	400	40
		3		markasyt, piryt	ZnS (brunckit), PbS	463478	529950	1000	5000	2000	800
		4	463364		532164	2000	200	2000	350	80	
	Kopalnia Ulisses	1	markasyt	-	460927	529598	3000	1500	600	350	10
		2		ZnS	463369	533194	200	100	500	60	100
		3	markasyt, piryt	-	459979	525367	10000	2000	500	80	100
		4	markasyt	ZnS, PbS	461374	529765	700	900	2000	300	50
		5			456457	522737	12000	2000	4500	30	100
	Olkusz	1	markasyt, piryt	ZnS, PbS	460043	532710	6000	2000	100	10	20
		2			460771	531404	800	3000	2000	200	100
		3	markasyt	ZnS	426073	484765	80000	8000	400	30	100
		4			435480	500309	60000	7000	1200	250	90
		5			markasyt, piryt	ZnS (blendy ooidowa)	460986	528947	500	4000	500
	Kopalnia Matylda	1	markasyt	PbS	466920	531842	700	1000	50	90	0.0008
		2	piryt		465023	530932	1000	900	40	80	8
		3	markasyt, piryt		455952	519647	20000	3000	100	50	800
	Kopalnia Trzebionka	1	markasyt, piryt	ZnS	461774	530389	7000	1000	2000	500	80
	Kopalnia Galmany	1	markasyt, piryt	-	434336	495824	60000	4000	7000	40	150
	Tarnowskie Góry	1	markasyt	-	466387	535668	1000	1500	0.008	0.005	100
Siewierz	1	markasyt	-	466451	536014	900	1000	0.008	6	120	
	2		ZnS	463060	532879	100	800	0.008	0.005	150	
Miotek	1	markasyt	ZnS	461104	532790	6000	1500	100	40	0.0008	

ZAŁĄCZNIK 3. Biblioteka widm ramanowskich wybranych minerałów

Poniżej zaprezentowano widma ramanowskie minerałów (standard pirytu, markasytu, sfalerytu, galeny, barytu i getytu) niezbędnych do interpretacji zmierzonych widm w preparatach rud Zn-Pb.

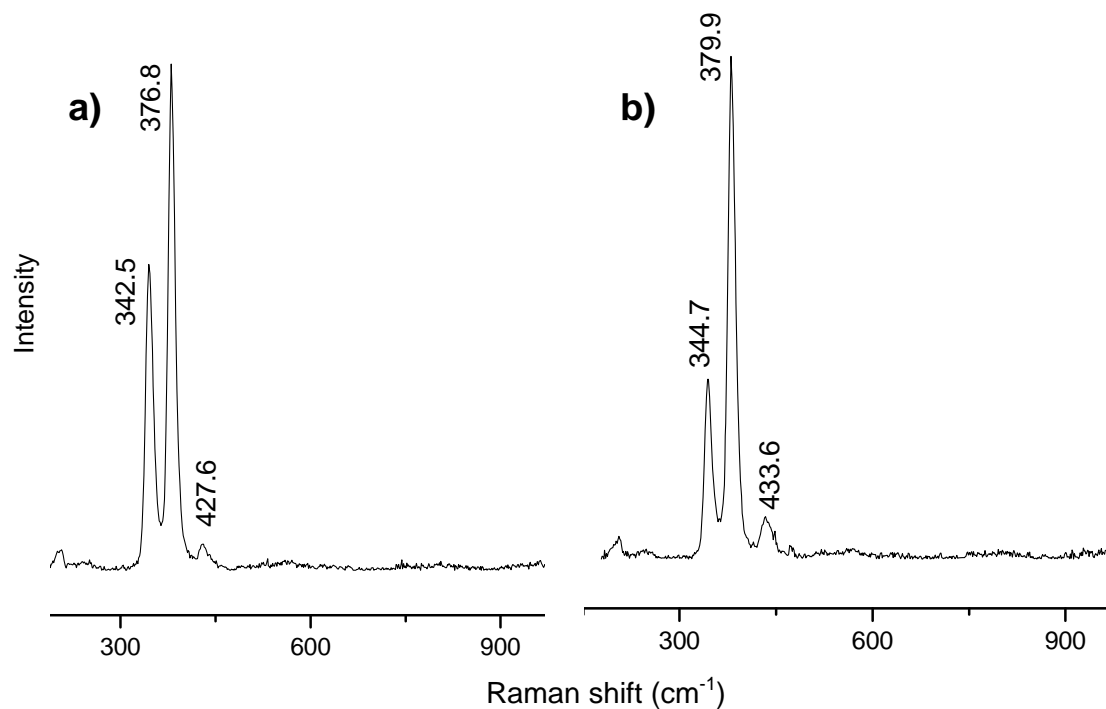


Fig. 1. Widma ramanowskie – standard pirytu: a) wg No. 1681 Japan, b) wg Dave Bunk Minerals (www.mindat.org).

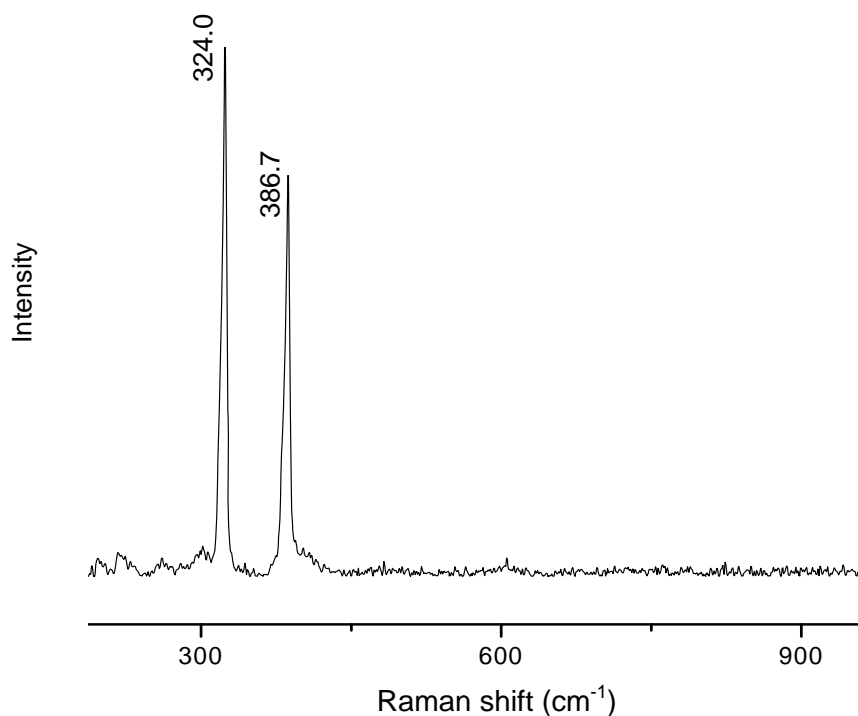


Fig. 2. Widmo ramanowskie – standard markasytu (wg Dilln).

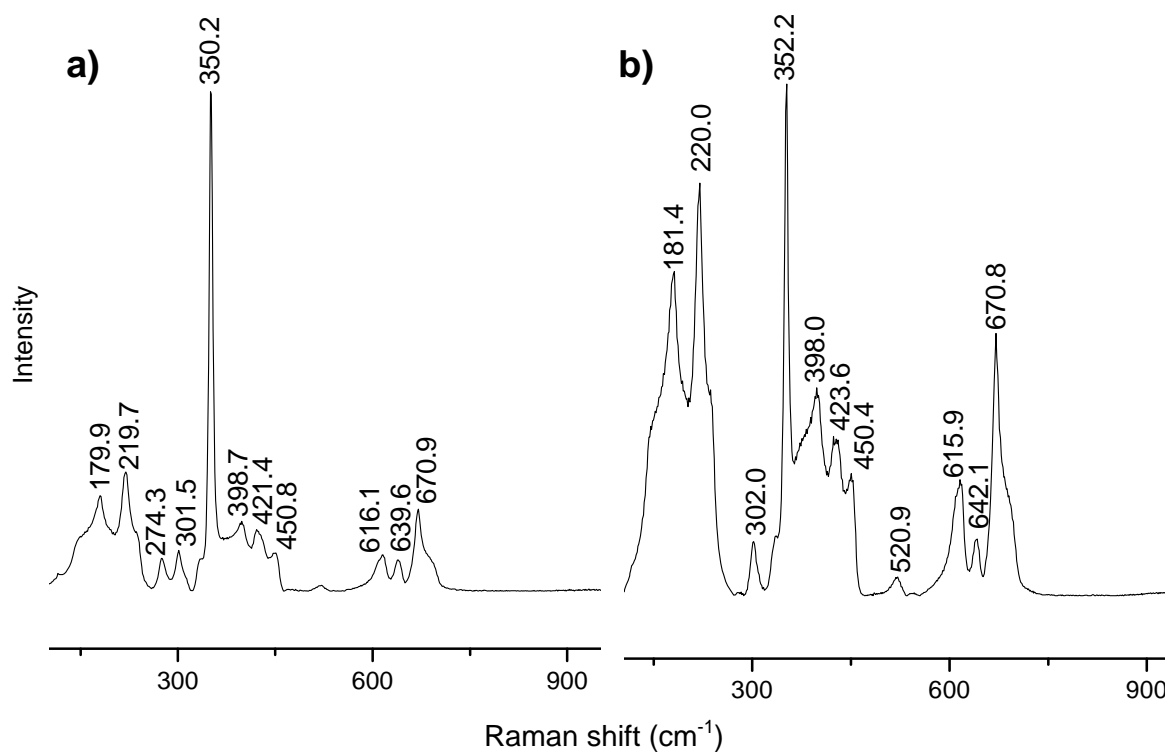


Fig. 3. Widma ramanowskie – standard sfalerytu: a) $\text{Zn}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{S}_{1.0}$, b) $\text{Zn}_{1.0}\text{S}_{1.0}$ (wg Dave Bunk Minerals; www.mindat.org).

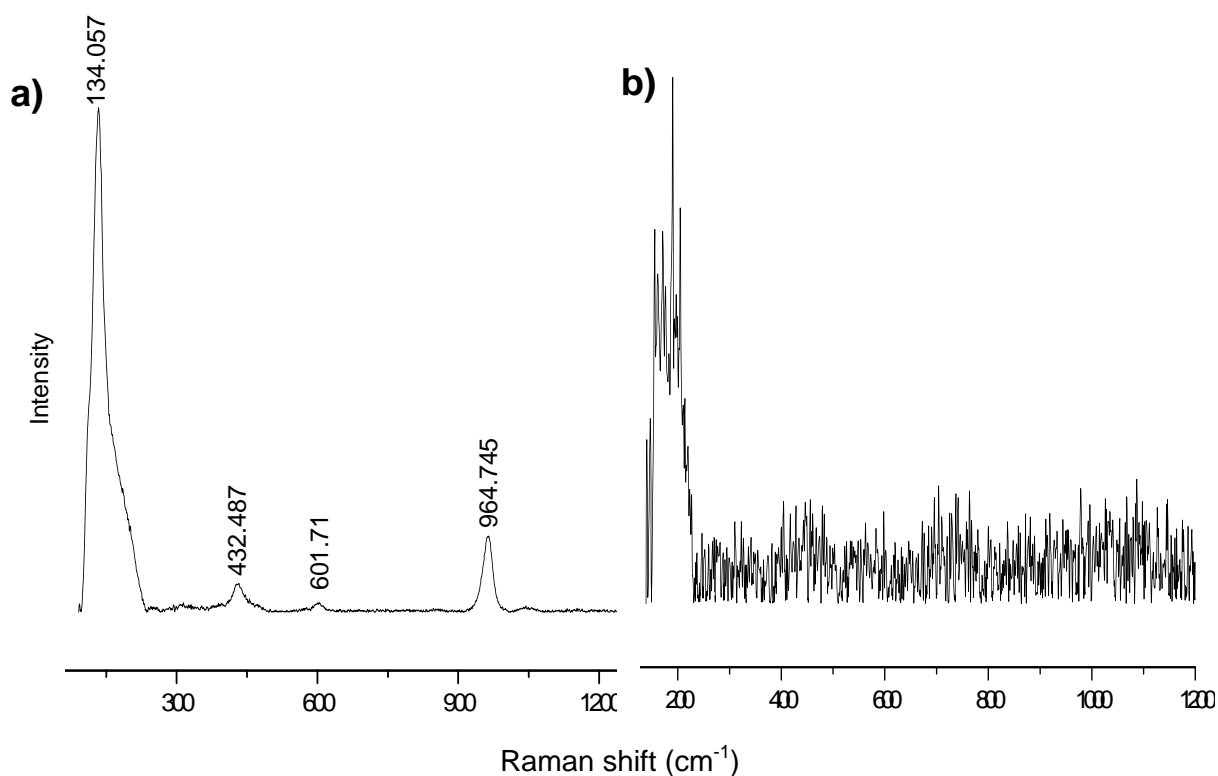


Fig. 4. Widma ramanowskie – standardy galeny: a) wg Lloyd Twaites b) wg James Shigley (www.mindat.org).

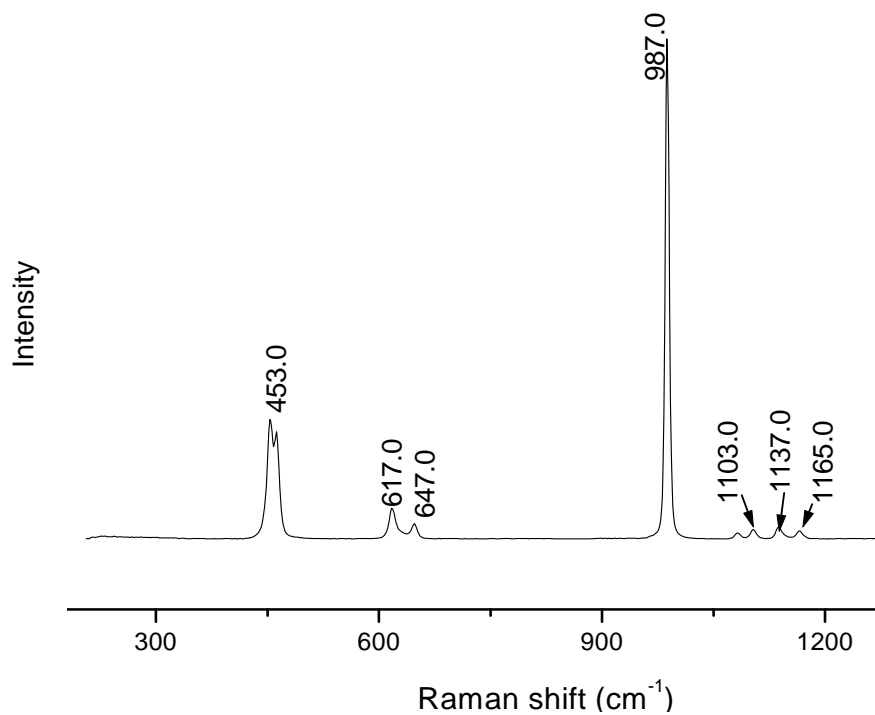


Fig. 5. Widma ramanowskie – standard barytu (wg Caltech; www.mindat.org)

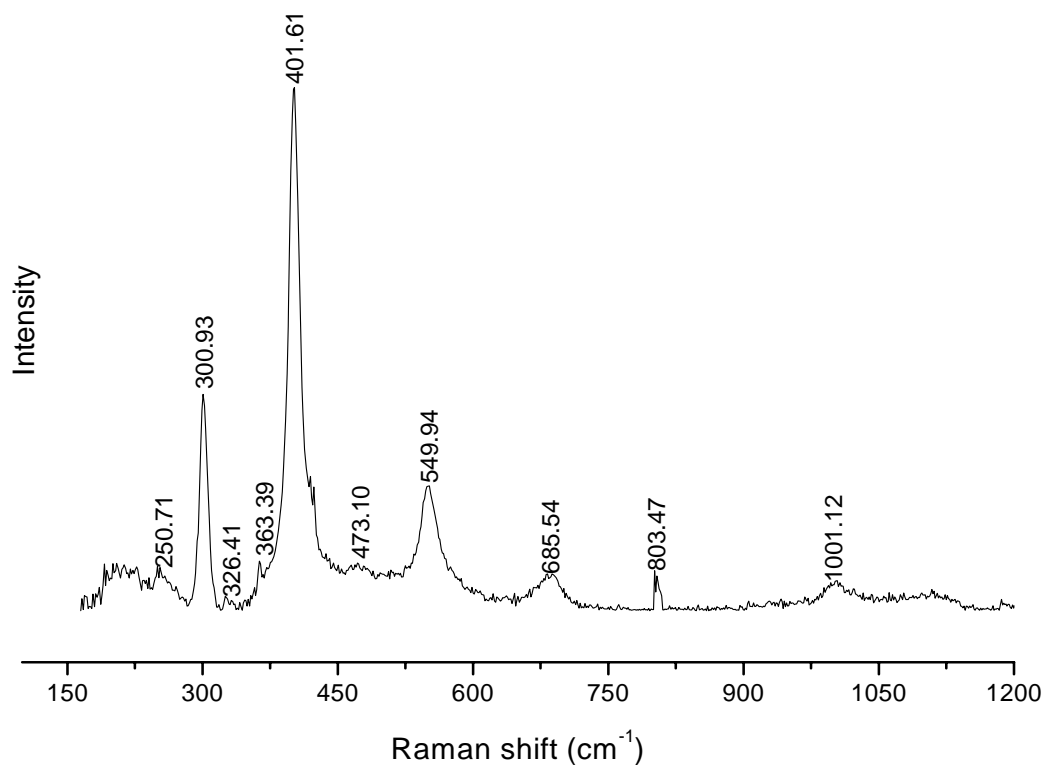


Fig. 6. Widmo ramanowskie – standard getytu (wg Park County, Colorado, USA; www.mindat.org).

ZAŁĄCZNIK 4. Opis procesu technologicznego Wydziału Przeróbki Mechanicznej „Olkusz - Pomorzany”

Wydział Przeróbki Mechanicznej (WPM) „Olkusz-Pomorzany” zajmuje się mechanicznym wzbogacaniem siarczków Zn i Pb, który to proces obejmuje następujące etapy:

1. Przesiewanie i rozdrabnianie rudy,
2. Wstępne wzbogacanie rudy w cieczy zawiesinowej,
3. Mielenie i klasyfikacja rudy,
4. Flotacyjne selektywne wzbogacanie minerałów cynku i ołowiu,
5. Zagęszczanie, filtrowanie oraz suszenie koncentratów,
6. Transport i składowanie odpadów poflotacyjnych.

Ruda wstępnie wzbogacona w Oddziale Grawitacyjnego Wzbogacania (OGW) przed procesem flotacji poddawana jest **procesowi mielenia (Fig.1)**, którą prowadzi się w 3-ch zespołach klasyfikująco - mielących, w skład których wchodzi młyny prętowe i kulowe, klasyfikatory jedno- i dwuzwojowe oraz hydrocyklony. Przelew hydrocyklonów o uziarnieniu poniżej 0.2 mm oraz ciężarze 1 dm³ wynoszącym ok. 1400 g kierowany jest do **procesu selektywnej flotacji (Fig.2)**, w którym następuje wydzielanie kolejno: najpierw galeny, a następnie blendy. Flotacja galeny obejmuje flotację główną oraz czyszczącą. W procesie flotacji galeny stosuje się amyłowy ksantogenian sodu (jako zbieracz) oraz Dawfroth 250 (jako speniacz). Podczas flotacji głównej otrzymuje się tzw. półkoncentrat, który kierowany jest następnie do flotacji czyszczącej, gdzie otrzymuje się gotowy koncentrat galenowy o zawartości ok. 60-65 % Pb. Odpady z flotacji czyszczącej zawracane są na czoło głównej, natomiast odpady po flotacji głównej galenowej stanowią nadawę do flotacji blendy.

Podobny schemat stosowany jest w procesie wzbogacania blendy. Po flotacji głównej i czyszczącej otrzymuje się gotowy koncentrat blendowy o zawartości 50-55 % Zn. W procesie flotacji blendy stosuje się m. in.: siarczan miedziowy (jako aktywator), etylowy ksantogenian sodu (jako zbieracz), Dawfroth 250 (jako speniacz) oraz tlenek wapnia (jako regulator pH).

Odpady z flotacji czyszczącej zawracane są na czoło flotacji głównej, natomiast odpady po flotacji głównej blendy zawierające ok. 0.7-1.0 % Zn i 0.3-0.4 % Pb stanowią końcowe odpady poflotacyjne - kierowane do stawów osadowych.

Szlamy popłuczkowe z OGW pompowane są do oddziału Młynowni, gdzie poddawane są klasyfikacji w hydrocyklonach. Wylewy hydrocyklonów kierowane są mielenia w młynach kulowych. Przelewy natomiast kierowane są na oddzielną maszynę flotacyjną. Tak otrzymuje się koncentrat kolektywny cynkowo-ołowiowy (bulk).

Koncentraty flotacyjne galeny, blendy i kolektywny kierowane są do zagęszczaczy, gdzie w procesie dwu-stopniowego odwodnienia następuje ich **zagęszczenie (Fig.3)**. Przelewy zagęszczaczy galenowych i blendowych po II-gim stopniu klarowania kierowane są do rzepia odpadów poflotacyjnych, a następnie do stawu osadowego.

Wylewy zagęszczaczy, czyli zagęszczone koncentraty kierowane są do **procesu filtracji (Fig.4)**:

- a) podciśnieniowej - filtry tarczowe dla koncentratu galenowego i niewielkiej ilości koncentratu blendowego,
- b) ciśnieniowej - filtr LAROX dla koncentratu blendowego i kolektywnego cynkowo-ołowiowego.

Odpady poflotacyjne wraz z przelewami zagęszczaczy koncentratowych oraz innymi wodami ściekowymi **transportowane (Fig.5)** są pompami na stawy osadowe, które zbudowane są z części:

- podpoziomowej - pozostałej po wcześniejszym wyeksploatowaniu piasku do celów górniczych i budowlanych;
- nadpoziomowej - wznoszonej w trakcie eksploatacji stawu wznoszonej częściowo z materiału nawiezonego, a częściowo z grubo ziarnistej frakcji składowanych odpadów poflotacyjnych.

Sklarowana woda z nadpoziomowej części stawu odbierana jest poprzez studzienki przelewowe i odprowadzana jest do kanału „Dąbrówka” lub częściowo zawracana do procesu technologicznego (młynownie, flotacja) w WPM „Olkusz - Pomorzany”. Pozostałe po wyłączonych z eksploatacji poszczególnych części stawów - zwałowiska odpadów poflotacyjnych - stanowiące przyszłościową bazę surowcową cynku, ołowiu i dolomitu podlegają rekultywacji poprzez pokrycie warstwą nawożonej ziemi i hydroobsiew.

Powyższy opis procesu technologicznego Wydziału Przeróbki Mechanicznej „Olkusz - Pomorzany” sporządzono na podstawie materiałów udostępnionych przez WPM Olkusz.



Fig. 1. Mielenie i klasyfikacja rudy; młyn kulowy i prętowy (fot. B. Rajchel).



Fig. 2. Flotacyjne selektywne wzbogacanie minerałów cynku i ołowiu (fot. B. Rajchel).



Fig. 3. Zagęszczanie koncentratów (fot. B. Rajchel).



Fig. 4. Filtrowanie koncentratów; filtr tarczowy (fot. B. Rajchel).



Fig. 5. Transport i składowanie odpadów poflotacyjnych na stawach (fot. B. Rajchel).

ZAŁĄCZNIK 5. Katalog okazów rud Zn-Pb, Górny Śląsk

Na poniższych okazach przeprowadzono szereg pomiarów badawczych.

Oznaczenia: X/Y/A lub B, gdzie: X - punkt poboru; Y – próbka; A, B – jedna z dwóch części skały po przecięciu.

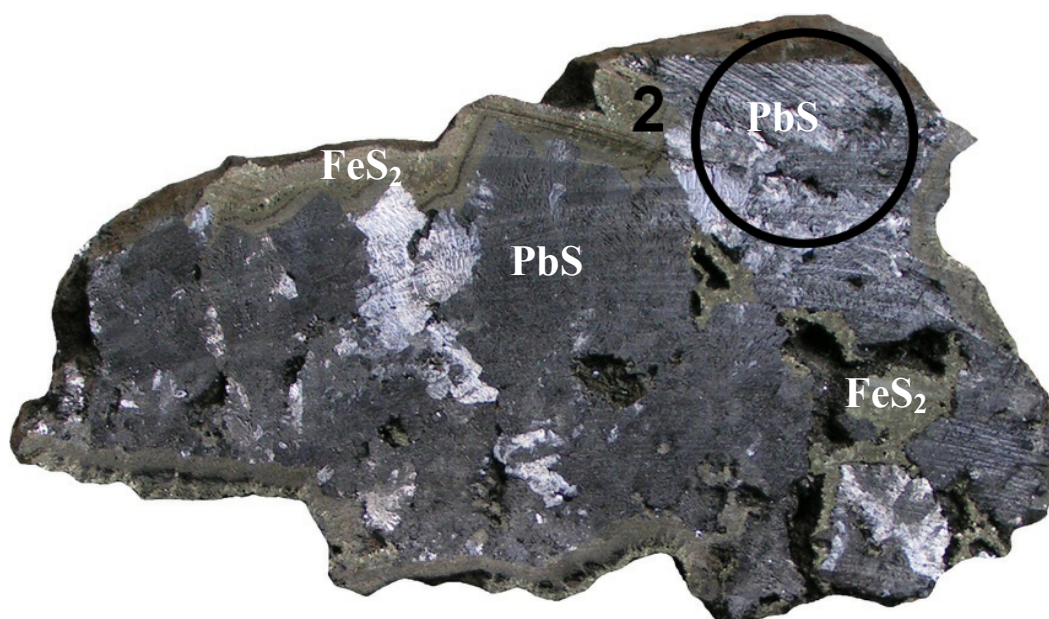


Fig. II/1/A, preparat Pomorz 2

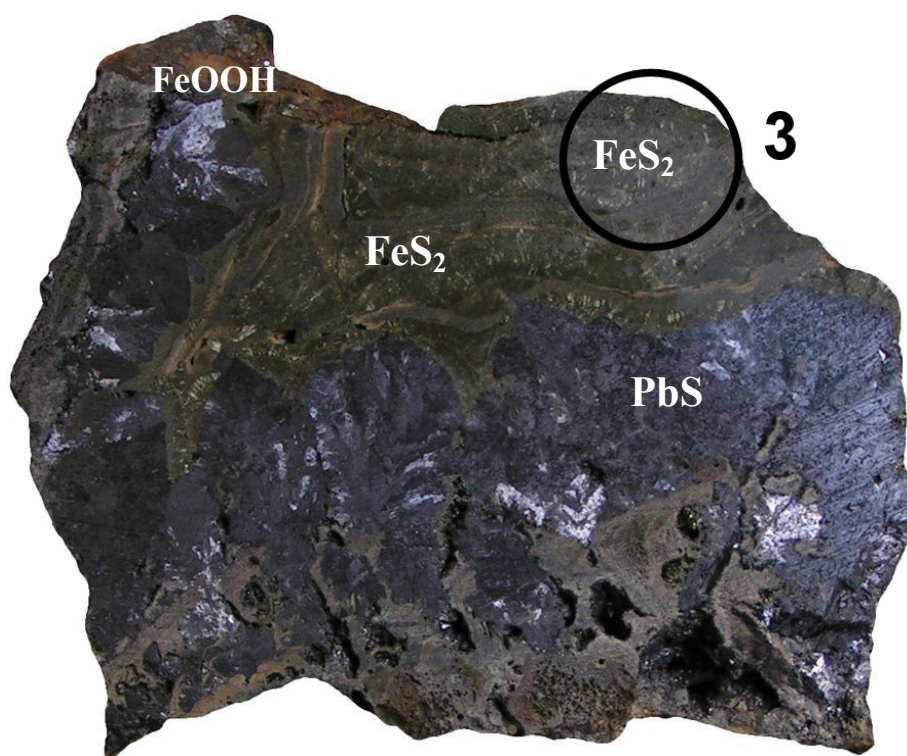


Fig. VIII/6/B, preparat Pomorz 3; Ox - oksysiarczki

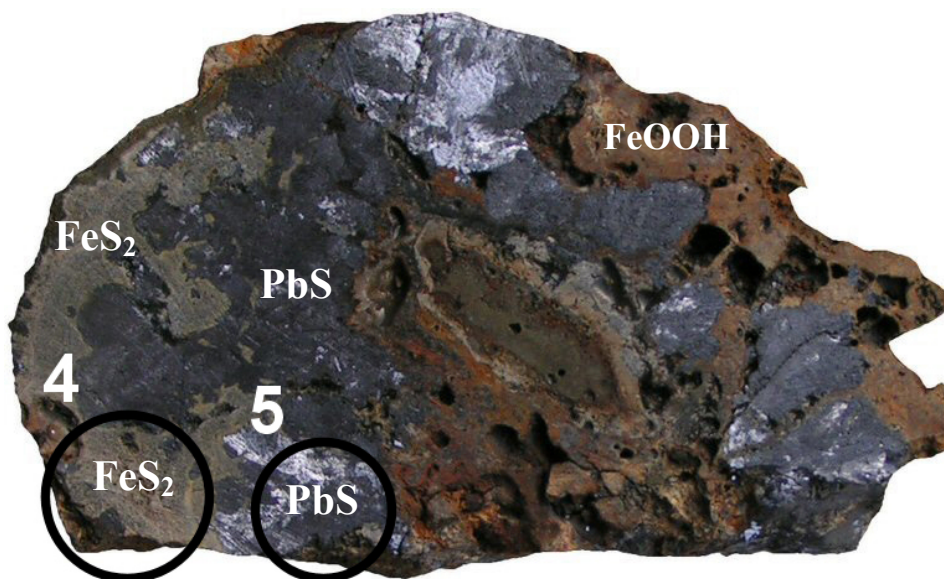


Fig. IV/1/A, preparat Pomorz 4

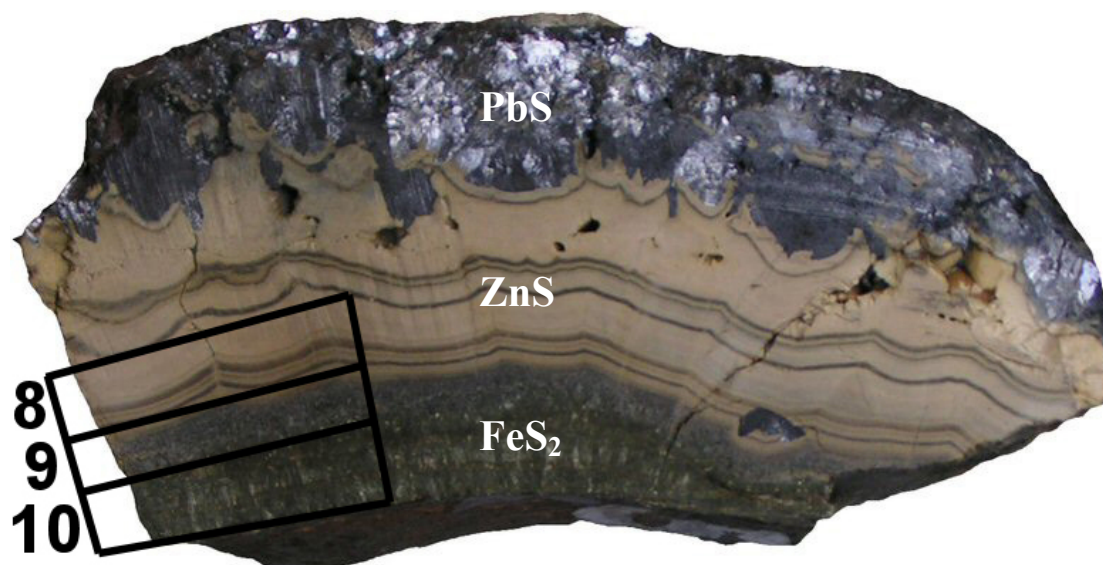


Fig. V/2/B, preparat Pomorz 10

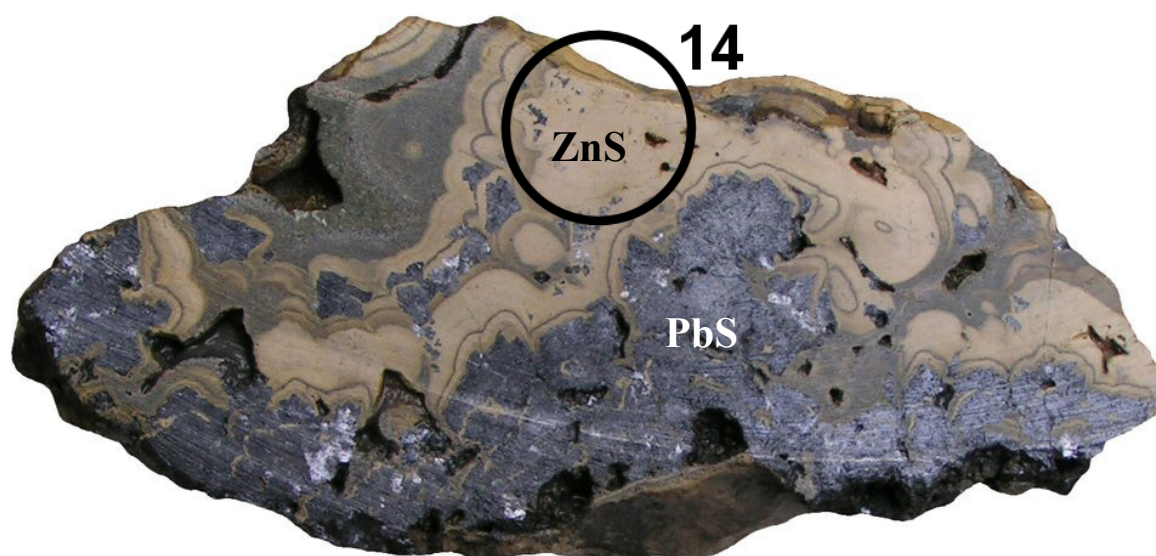


Fig. V/5/A, preparat Pomorz 14



Fig. VII/3/B, preparat Pomorz 23

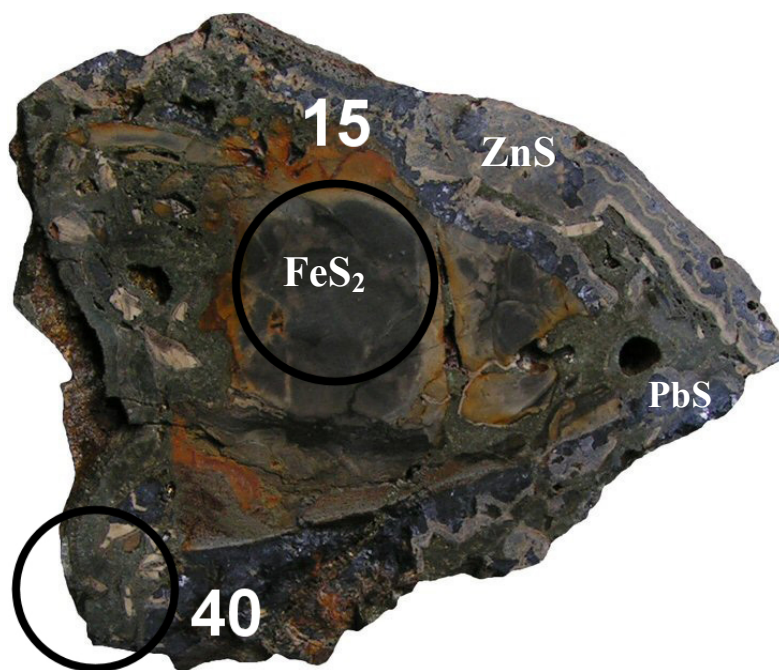


Fig. V/6/A, preparat Pomorz 40

ZAŁĄCZNIK 6. Katalog prób odpadów z przemysłu Zn-Pb wraz z opisem mikroskopowym



Fig. 1. Żużel, próbka 2b (hałda świeża).

Dobrze wykształcona matryca piroksenowa, pirotyt, spinele, myrmekity spinelowo-pirotynowe; niewiele metalicznego żelaza; ślady chalkopiryty.



Fig. 2. Żużel, próbka 3b (hałda świeża).

Na obrzeżach krystaliczna matryca krzemianowa, duże ziarna pirotytu, okrągłe wydzielenie żelaza rodzimego, magnetyt, węgliki żelaza, fosforek żelaza – schreibersyt, krzemki (silicydy), peryklaz, sfaleryt, grafit; getyt, limonit – produkty wietrzenia.



Fig. 3. Żużel, próbka 4b (hałda świeża).

Na obrzeżach wykrystalizowane pirokseny, metaliczne żelazo, pirotyn, limonit i getyt zastępują żelazo i pirotyn, cohenit, schreibersyt, spinele, sfaleryt, grafit, duże ziarna antracytu.



Fig. 4. Żużel, próbka 5b (hałda świeża).

Peryklaz, krzemian Zn – willemit, dużo grafitu, żelazo metaliczne, dużo spineli cynkowych, niewielkie ilości pirotynu, kilka ziarenek chalkopirytu.



Fig. 5. Żużel, próbka 6b (hałda świeża).

Duże, krystaliczne pirokseny, spinele o budowie zonalnej (Zn), okrągłe wtrącenia metalicznego żelaza wraz z pirotynem i spinelami tkwiące w krystalicznej masie piroksenowej, magnetyt, pirotyn, niewiele grafitu, węgliki krzemu, chromit.



Fig. 6. Żużel, próbka 7 (hałda świeża).

Grafit, spinele, antracyt, niewiele metalicznego żelaza, peryklaz z pirotynem, niewiele grafitu, galena ze sfalerytem.



Fig. 7. Żużel, próbka 8b (hałda świeża).

Dobrze wykształcona matryca z trzema etapami krystalizacji, dużo pirotynu wraz ze spinelami (wymieszane), magnetyt, zrosty myrmekitowe między pirotynem a magnetytem, grafit, getyt i limonit, okrągłe, eliptyczne żelazo rodzime, pirokseny.



Fig. 8. Żużel, próbka 9b (hałda świeża).

Bardzo dużo żelaza rodzimego, duże ziarna węglików żelaza, fosforki żelaza - struktury odmieszania w układzie: żelazo rodzime – węgliki żelaza, okrągłe stopy niklowo-żelazowe i niklowo-kobaltowe, dużo pirotynu, dużo spineli, antracyt, schreibersyt, cohenit.



Fig. 9. Żużel, próbka 10 (hałda świeża).

Grafit, antracyt (dobrze wykształcone struktury komórkowe), peryklaz, getyt i limonit, sfaleryt, spinele, metaliczne żelazo otoczone przez pirotyt i magnetyt, willemit.



Fig. 10. Żużel, próbka 12b (hałda stara).

Krystaliczna matryca krzemianowa, cynkit powstały wskutek wietrzenia, peryklaz, dużo spineli, żelazo, cohenit.



Fig. 11. Żużel, próbka 13b (hałda stara).

W przeważającej ilości krzemiany; krzemiany krystaliczne, z których zbudowana jest zewnętrzna skorupa, niewiele metalicznego żelaza i węglików żelaza, hematyt, limonit i getyt (produkty wietrzenia), pirotyt, oksysiaczki zastępujące pirotyt heksagonalny, peryklaz, wtórne tlenki manganu w pustkach (po wietrzeniu), niewiele chalkopirytu.



Fig. 12. Żużel, próbka 14b (hałda stara).

Dużo metalicznego żelaza (od drobno wtrzyśniętych do bardzo dużych ziaren) niszczonego przez tlenki żelaza (limonit, getyt), peryklaz dość pospolity, pirotyt heksagonalny, pirotyt heksagonalny zastępowany przez oksysiaczki występujące w sporych ilościach, wtórne minerały: limonit i getyt, duże ziarno grafitu z zachowanymi strukturami komórkowymi, sfaleryt, fosforki żelaza, krzemian Zn – willemit, niewielkie ilości chromitu.



Fig. 13. Żużel, próbka 16b (hałda stara).

Duże ilości krzemianów, matryca krzemianowa krystaliczna, węglík krzemu, spinele o budowie zonalnej (Zn, Al, Fe), magnetyt, metaliczne żelazo, hematyt, wüstyty, fosforek żelaza – schreibersyt, pirotyn, ślady grafitu.



Fig. 14. Żużel, próbka 17 (hałda stara).

Drobnoziarniste struktury.



Fig. 15. Odpad flotacyjny, próbka 18 (staw osadnikowy).
Piryt, markasyt, sfaleryt, węglany.



Fig. 16. Odpad flotacyjny, próbka 19 (staw osadnikowy).
Niewielkie ziarna pirotynu, niewielkie ziarna żelaza, willemit, getyt i limonit, kwarc, dużo węglanów, piryt, markasyt.



Fig. 17. Szlam Pb, próbka 20 (z węzła mycia gazu prażalniczego).
Anglezyt, niewiele tlenków żelaza.

