

IWONA JONCZY\*

## Fazy krzemianowe jako składnik odpadów po hutnictwie żelaza i stali na przykładzie odpadów ze zwałowiska Huty Kościuszko

### Wprowadzenie

W przeszłości hutnictwo żelaza i stali było jedną z najbardziej rozwiniętych gałęzi przemysłu na Górnym Śląsku. Obecnie wiele zakładów zostało już zamkniętych lub ich działalność została znacznie ograniczona. Pozostałością po nich są zwałowiska odpadów m.in. zwałowisko Herman w Chorzowie, stanowiące pozostałość po Hucie Kościuszko, która jako zakład produkcyjny zaczęła działać 25 października 1802 r. Obecnie część wydziałów huty jest już nieczynna, nadal funkcjonuje Wydział Walcowni oraz Wydział Akcesoriów Kolejowych (Probierz 2001; <http://pl.wikipedia.org>, [www.hutakrolewska.pl](http://www.hutakrolewska.pl)).

Odpady po hutnictwie żelaza i stali są coraz częściej wielokierunkowo wykorzystywane, zwłaszcza w drogownictwie i budownictwie. Wymusza to konieczność prowadzenia badań nie tylko właściwości technicznych odpadów, ale także analiz mineralogiczno-geochemicznych, gdyż pomimo upływu lat składniki odpadów nadal zawierają toksyczne pierwiastki i związki, które uwalniane podczas procesów wietrzenia mogą się stać przyczyną zanieczyszczenia środowiska naturalnego (Chodyniecka 2003; Jonczy 2006a).

### 1. Obszar badań

Odsłonięte zwałowisko Herman znajduje się w północnej części miasta Chorzowa zajmując teren o powierzchni 12,5 ha (rys. 1).

---

\* Dr inż., Wydział Górnictwa i Geologii, Instytut Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska, Gliwice; e-mail: [Iwona.Jonczy@polsl.pl](mailto:Iwona.Jonczy@polsl.pl)



Rys. 1. Mapa Chorzowa z zaznaczoną lokalizacją zwałowiska Herman  
 Źródło: <http://www.gsn.pl>

Fig. 1. Map of Chorzów city and localization of the Herman dump

Zgromadzony na zwałowisku materiał składowany był nieselektywnie; stanowią go żużle z procesów wytapiania (wielkopieczowe, stalownicze), nieprzerobione żużle z innych procesów oraz żużle odlewnicze. Składowanie odpadów zakończono w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku, w tym czasie masa składowanych odpadów wynosiła 4 773 300 Mg. W chwili obecnej zwałowisko jest częściowo wyeksploatowane.

## 2. Charakterystyka makroskopowa i opróbowanie

Odpady są silnie zwietrzałe w stanie luźnym lub słabozwięzłym. Miejscami tworzą się formy pylaste podatne na wywiewanie. W pozostałej po eksploatacji części zwałowiska można wyróżnić cztery warstwy, charakteryzujące się odmienną barwą i strukturą (fot. 1).

Opróbowaniu poddano świeżo odsłoniętą robotami rozbiórkowymi skarpe zwałowiska. Przy wyborze miejsc opróbowania kierowano się zaobserwowanym makroskopowo zróżnicowaniem materiału oraz zmienną miąższością warstw budujących zwałowisko.

**Warstwa nr 2**

Mięszkość warstwy nr 2 waha się w granicach od 0,5 do 1 m. Tworzy ją jasnoszary, sypki materiał o drobnoziarnistej strukturze. Warstwa ta wytworzyła się prawdopodobnie jako efekt wietrzenia zalegającej pod nią warstwy nr 3.

**Warstwa nr 3**

Mięszkość warstwy nr 3 wynosi ~2 m. Tworzą ją odpady o szarej barwie, miejscami pokryte białymi lub rdzawymi nalotami. Struktura odpadów jest średnioziarnista, tekstura zbita, miejscami porowata. Odpady łatwo ulegają kruszeniu.

**Warstwa nr 1**

Warstwę stanowi materiał składowany na powierzchni zwałowiska znacznie później, w stosunku do pozostałych odpadów. Jest to odpad kawałkowy, o wielkości od kilkunastu do kilkudziesięciu cm, pochodzący z różnych partii zwałowiska, pozostały po ich rozbiórce. Mięszkość warstwy waha się w granicach 45 m. Żułte są szarej barwy o gruboziarnistej strukturze i porowatej teksturze.

**Warstwa nr 4**

Warstwa nr 4 występuje w najniższej partii zwałowiska, jej mięszkość dochodzi do 3 m. Odpady charakteryzują się brunatną barwą, średnioziarnistą strukturą i zbitą teksturą.

Fot. 1. Skarpa zwałowiska (fot. I. Jonczy)

Phot. 1. The slope of the dump

### 3. Zakres i metodyka badań

Zakresem badań objęto próbki odpadów pobrane ze zwałowiska Herman w Chorzowie, dla których wykonano:

- analizę mikroskopową w świetle przechodzącym,
- rentgenowską analizę spektralną w mikroobszarach,
- analizę rentgenostrukturalną.

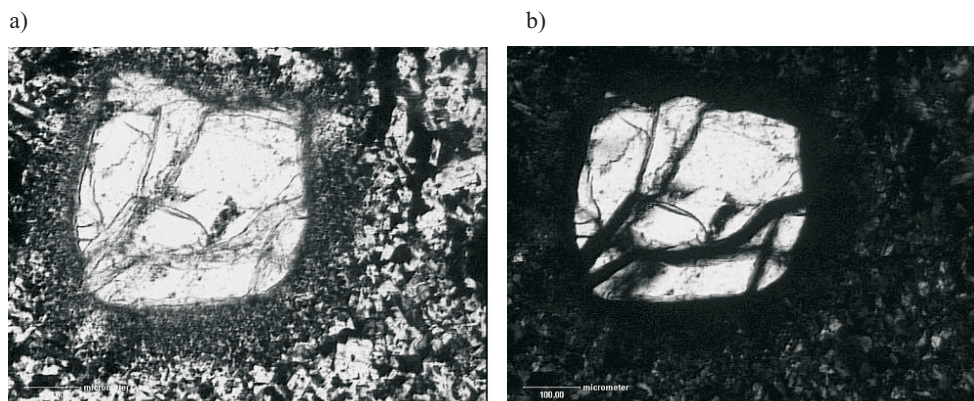
### 4. Wyniki badań

W składzie mineralnym odpadów stwierdzono obecność znacznych ilości szkliwa oraz substancji amorficznej, skupień metalicznych, form tlenkowych metali (głównie żelazowo-manganowych) i siarczanów Ca-Mn. Jednak jedną z ciekawszych grup stanowią fazy krzemianowe, które występują w odpadach w dużych ilościach i charakteryzują się bardzo zróżnicowanym składem chemicznym.

#### 4.1. Charakterystyka wybranych faz krzemianowych

##### ***Kwarc i jego polimorficzne odmiany***

Ziarna kwarcu są bezbarwne, dobrze obtoczone, ich powierzchnia jest silnie porysowana i spękana (fot. 2).



Fot. 2. Silnie spękane ziarno kwarcu, 200x  
a) 1N b) XN

Phot. 2. Quartz with the cracks

Spękania często obejmują całe ziarno, co prowadzi do jego rozpadu na szereg mniejszych form, różnie względem siebie zorientowanych. Drobne ziarna kwarcu wskutek działania wysokiej temperatury często są silnie nadtopione i tworzą zbite agregaty przypominające okruchy kwarcytu. Sporadycznie można zaobserwować ziarna z obwódkami regeneracyjnymi.

W odpadach występują także wysokotemperaturowe odmiany kwarcu. Mikroskopowo tworzą one ułożone dachówkowo tabliczki, formy wydłużone o pokroju igielkowym oraz drobne łuski. W ich składzie chemicznym, obok dominującej krzemionki, stwierdzono domieszki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  oraz  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ , które zazwyczaj obecne są w strukturze polimorficznych odmian kwarcu i wpływają na jej stabilizację (tab. 1).

Analiza rentgenostrukturalna wykazała, że odmiany te reprezentuje trydymit i krystobalit (rys. 2).

Można przypuszczać, że krystobalit jest reprezentowany przez ziarna ośmiościenne i łuski, które są charakterystyczne dla tego minerału. Formy tabliczkowe oraz kryształy o pokroju igielkowym prawdopodobnie reprezentuje trydymit.

Obecność kwarcu stwierdzono we wszystkich warstwach odpadów zwałowiska, natomiast jego odmiany polimorficzne związane są przede wszystkim z warstwą nr 4. Zawartość  $\text{SiO}_2$  w polimorficznych odmianach kwarcu waha się w szerokich granicach od 79,52 do 97,92%. We wszystkich analizowanych kryształach, w formie domieszek lub wrostków, występują:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,75–7,95%),  $\text{FeO}$  (0,16–3,86%),  $\text{K}_2\text{O}$  (0,32–6,28%) oraz

TABELA 1

Skład chemiczny polimorficznych odmian kwarcu – przykładowe analizy

TABLE 1

Chemical composition of quartz polymorphs – examples

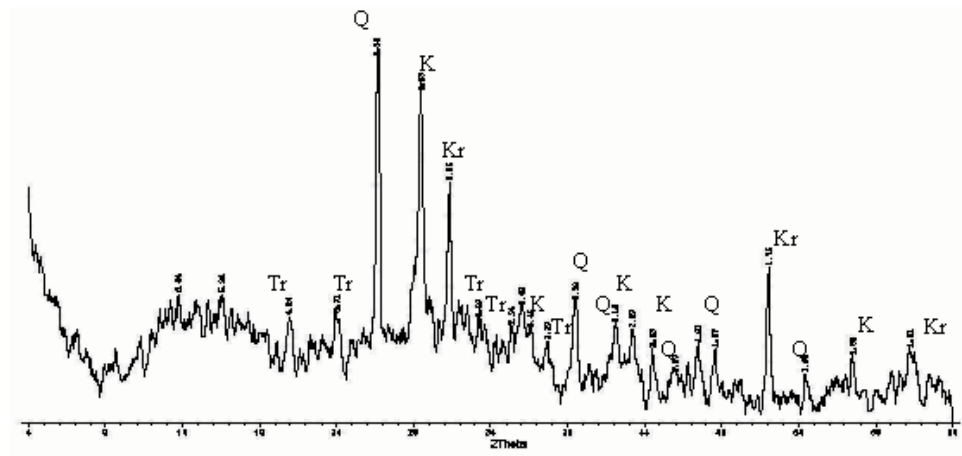
Składnik	Numer analizy				
	1	2	3	4	5
Wyniki z mikroanalizatora [% mas.]					
Al	3,28	3,21	0,31	0,60	1,54
Ca	–	0,14	0,33	–	0,33
Fe	1,98	2,37	0,10	0,26	0,55
K	4,06	3,72	0,21	0,51	1,60
Na	0,48	0,74	0,14	0,14	–
Mg	0,06	0,38	–	–	0,02
Mn	0,11	0,40	–	–	–
O	60,39	59,73	63,17	62,72	63,62
Si	29,49	29,20	35,73	35,75	32,22
Ti	0,16	0,11	0,01	0,02	0,11
Σ	100,01	100,00	100,00	100,00	99,99
Wyniki w przeliczeniu na tlenki [% mas.]					
SiO <sub>2</sub>	81,04	79,52	97,92	97,08	91,74
TiO <sub>2</sub>	0,34	0,23	0,02	0,04	0,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,95	7,71	0,75	1,44	3,87
FeO	3,26	3,86	0,16	0,42	0,94
MnO	0,18	0,66	–	–	–
MgO	0,13	0,80	–	–	0,04
CaO	–	0,25	0,59	–	0,61
Na <sub>2</sub> O	0,83	1,27	0,24	0,24	–
K <sub>2</sub> O	6,28	5,70	0,32	0,78	2,56
Σ	100,01	100,00	100,00	100,00	100,00

TiO<sub>2</sub> (0,02–0,34%). Ponadto w niektórych przypadkach stwierdzono obecność Na<sub>2</sub>O (0,24–1,27%), a także CaO (0,25–0,59%) i MnO (0,18–0,66%).

### ***Pirokseny***

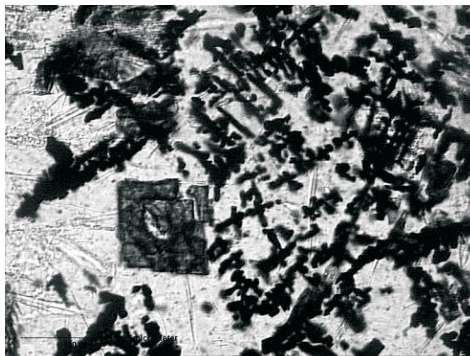
W odpadach można zaobserwować obecność idiomorficznych piroksenów o charakterystycznym dla tej grupy pokroju słupkowym (fot. 3). Ziarna są ostrokrawędziste z widoczną dwukierunkową łupliwością. Większość z nich jest zabarwiona na brązowo, na ich powierzchni widać drobne naloty wytrącających się minerałów nieprzeźroczystych.

Obok dobrze zachowanych kryształów występują także formy silnie zwietrzałe, o nieregularnych krawędziach, często z wrostkami minerałów nieprzeźroczystych (fot. 4).



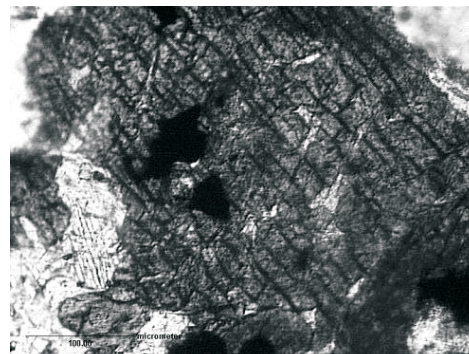
Rys. 2. Rentgenogram odpadów  
K — kalcyt, Kr — krystalobalit, Q — kwarc, Tr — trydymit

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of waste  
K — calcite, Kr — cristobalite, Q — quartz, Tr — tridymite



Fot. 3. Poprzeczny przekrój przez słupek piroksenu, obok dendrytyczne formy skupień metali, 200x, 1N

Phot. 3. Cross-section by the pyroxene and dendritic forms of the metallic aggregates, 200x, 1N



Fot. 4. Zwięzłe ziarno piroksenu z wrostkami minerałów nieprzeźroczystych, 400x, 1N

Phot. 4. Weathered pyroxene with inclusions of the metallic aggregates, 400x, 1N

Według Bielankina (1957) „brązowe pirokseny” tworzą się w powierzchniowej części stopu w związku z utlenianiem  $\text{FeO}$  na  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , co powoduje podwyższenie ich współczynnika załamania światła.

Pirokseny w zwałowisku występują w zróżnicowanych ilościach. Największą ich koncentrację stwierdzono w 1 i 2 warstwie zwałowiska. W warstwach leżących poniżej (nr 3 i 4), minerały te występują sporadycznie. Zmniejszająca się ilość piroksenów w profilu pionowym zwałowiska prawdopodobnie związana jest z ich różną podatnością na wietrzenie i świadczy o stopniowym ich rozkładzie w głębszych partiach.

Przykładowe wzory piroksenów ustalone na podstawie badań w mikroobszarach (tab. 2):

1/1 (Ca<sub>0,74</sub> Mg<sub>0,55</sub> Fe<sub>0,32</sub> Al<sub>0,19</sub> Mn<sub>0,03</sub> Ti<sub>0,008</sub>) [Si<sub>2,02</sub> O<sub>6</sub>] augit,

2/1 (Ca<sub>0,77</sub> Mg<sub>0,69</sub> Fe<sub>0,34</sub> Al<sub>0,14</sub> Mn<sub>0,04</sub> Ti<sub>0,008</sub>) [Si<sub>1,96</sub> O<sub>6</sub>] augit,

3/1 (Ca<sub>0,69</sub> Mg<sub>0,60</sub> Fe<sub>0,29</sub> Al<sub>0,14</sub> Mn<sub>0,02</sub> Ti<sub>0,02</sub> Zn<sub>0,006</sub>) [Si<sub>2,08</sub> O<sub>6</sub>] augit z domieszką Zn,

4/1 (Ca<sub>0,69</sub> Na<sub>0,05</sub>) (Mg<sub>0,66</sub> Fe<sub>0,26</sub> Al<sub>0,10</sub> Mn<sub>0,03</sub>) [Si<sub>2,09</sub> O<sub>6</sub>] omfacyt,

5/2 (Na<sub>0,76</sub> K<sub>0,19</sub>) Al<sub>1,07</sub> [(Si<sub>1,86</sub> Al<sub>0,14</sub>) O<sub>6</sub>] jadeit z podstawieniami K i Al,

6/2 (Ca<sub>0,95</sub> Na<sub>0,05</sub> K<sub>0,02</sub>) (Mg<sub>0,63</sub> Al<sub>0,38</sub> Fe<sub>0,002</sub> Ti<sub>0,004</sub>) [(Si<sub>1,28</sub> Al<sub>0,82</sub>) O<sub>6</sub>] omfacyt z podstawieniem Al za Si,

7/2 (Ca<sub>0,67</sub> Na<sub>0,19</sub> K<sub>0,01</sub>) (Mg<sub>0,88</sub> Al<sub>0,12</sub> Fe<sub>0,004</sub>) [(Si<sub>1,77</sub> Al<sub>0,41</sub>) O<sub>6</sub>] omfacyt z podstawieniem Al za Si oraz niewielką domieszką Fe,

8/2 (Ca<sub>0,87</sub> Na<sub>0,19</sub> K<sub>0,01</sub>) (Mg<sub>0,56</sub> Al<sub>0,39</sub>) [Si<sub>1,94</sub> O<sub>6</sub>] omfacyt bez Fe,

9/3 Ca<sub>1,11</sub> (Mg<sub>0,81</sub> Al<sub>0,14</sub> Mn<sub>0,07</sub>) [(Si<sub>1,68</sub> Al<sub>0,32</sub>) O<sub>6</sub>] diopsyd z podstawieniami Al i Mn,

10/4 (Ca<sub>0,70</sub> Na<sub>0,07</sub> K<sub>0,01</sub>) (Mg<sub>0,53</sub> Fe<sub>0,30</sub> Al<sub>0,02</sub> Mn<sub>0,04</sub> Ti<sub>0,008</sub>) [Si<sub>2,17</sub> O<sub>6</sub>] omfacyt.

W odpadach dominują pirokseny z szeregu augitu, którym towarzyszy omfacyt i jadeit, sporadycznie oznaczono obecność diopsydu.

Należy zwrócić uwagę, że skład chemiczny piroksenów jest znacznie zróżnicowany i często odbiega od składu charakterystycznego dla poszczególnych odmian piroksenów występujących w naturalnych skałach. Przykładowo oznaczono obecność K, Al lub Mn w omfacycie (analizy: 6/2, 7/2, 10/4), których nie spotyka się w omfacycie skałotwórczym skał metamorficznych. Podobne anomalne zmiany składu pierwiastkowego w omfacycie zaobserwowano także w odniesieniu do Na. Pierwiastek ten jest na ogół podstawiany przez K (analizy: 6/2, 7/2, 8/2, 10/4). Pirokseny z szeregu augitu charakteryzują się bogatym składem chemicznym; obok domieszek Mn i Ti stwierdzono obecność Zn (analiza 3/1). Charakterystyczne są dla nich bardzo różnorodne wzajemne podstawienia pierwiastków odbiegające od podstawień w minerałach występujących w warunkach naturalnych.

### **Melility**

Melility licznie występują w odpadach, możemy wśród nich zaobserwować trzy generacje o zróżnicowanej wielkości i pokroju:

- Duże kryształy (fot. 5), o rozmiarach od 0,1 do 0,3 mm bezbarwne lub zabarwione na brązowo, często z ciemniejszymi obwódkami, które według Bielankina (1957) mogą być związane z obecnością w nich manganu. Ziarna są ostrokrawędziste o pokroju tabliczkowym. Cechą charakterystyczną tej grupy melilitów jest ich szaroniebieska barwa interferencyjna, pomimo że – jak wiadomo – minerały te są izotropowe, a budowa pasowa. Takie anomalne cechy optyczne są wynikiem koncentrycznego narastania, w czasie stygnięcia stopu, warstw o różnym składzie chemicznym. Ponadto w badanych odpadach zaobserwowano występowanie melilitów o specjalnym typie budowy pasowej, związanym z występowaniem w zewnętrznej warstwie kryształu równoległych do siebie, wydłużonych wrostków, ustawionych prostopadle do ścian kryształu. Wrostki tworzą się wskutek przechwytywania przez narastający kryształ kropeł szkliwa, siarczków i innych minerałów krzemianowych (Bielankin, Iwanow, Łapin 1957).

TABELA 2

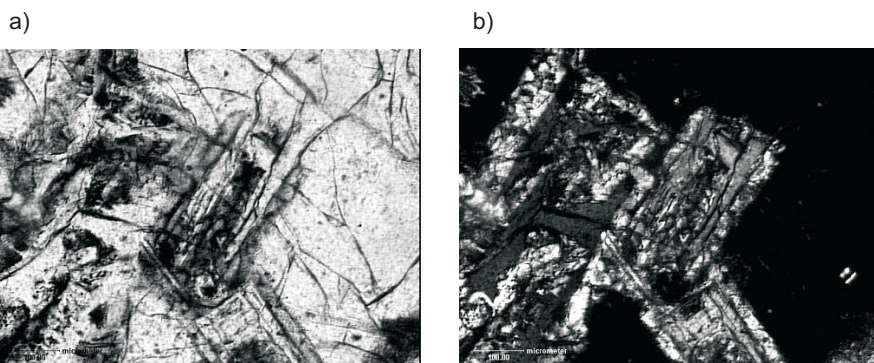
Skład chemiczny piroksenów – przykładowe analizy

TABLE 2

Chemical composition of pyroxenes – examples

Składnik	Numer analizy/ numer warstwy									
	1/1	2/1	3/1	4/1	5/2	6/2	7/2	8/2	9/3	10/4
Wyniki z mikroanalizatora [% mas.]										
Al	1,65	1,01	1,12	0,77	8,01	9,37	3,26	2,30	3,73	0,20
Ca	9,40	8,25	8,15	8,63	3,85	11,06	6,12	7,70	13,45	10,12
Fe	5,68	5,02	4,79	4,52	–	0,04	0,05	–	–	6,01
Mg	4,13	4,35	4,22	4,94	–	4,37	4,81	2,99	5,84	4,55
Mn	0,56	0,62	0,37	0,58	–	–	–	–	0,11	0,86
K	–	–	–	–	1,78	0,18	0,11	0,10	–	0,14
Na	–	–	–	0,34	–	0,31	1,02	0,97	–	0,54
O	60,54	66,10	64,09	61,92	73,32	64,28	72,75	73,97	62,60	55,73
Si	17,84	14,55	17,00	18,26	12,70	10,34	11,52	11,97	14,18	21,74
Ti	0,12	0,10	0,12	–	–	0,05	–	–	–	0,11
Zn	–	–	0,01	–	–	–	–	–	–	–
Σ	99,80	100,00	99,87	99,96	99,96	100,00	100,00	100,00	99,91	100,00
Wyniki w przeliczeniu na tlenki [% mas.]										
SiO <sub>2</sub>	55,01	52,67	56,31	57,71	54,24	35,02	50,04	54,45	45,83	59,36
TiO <sub>2</sub>	0,29	0,28	0,31	–	–	0,13	–	–	–	0,23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,49	3,22	3,31	2,15	30,04	27,97	12,69	9,22	10,63	0,48
FeO	10,48	10,87	9,62	8,55	–	0,08	0,13	–	–	9,81
MnO	1,04	1,35	0,75	1,10	–	–	–	–	0,21	1,41
MgO	9,91	12,25	11,01	12,14	–	11,51	16,52	10,58	14,68	9,66
CaO	18,79	19,36	17,73	17,68	–	24,28	17,52	22,71	28,18	17,90
Na <sub>2</sub> O	–	–	–	0,68	11,46	0,66	2,83	2,78	–	0,93
K <sub>2</sub> O	–	–	–	–	4,26	0,34	0,27	0,26	–	0,21
ZnO	–	–	0,21	–	–	–	–	–	–	–
Σ	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,99	100,00	100,00	99,53	99,99
Wyniki w przeliczeniu na 6 atomów tlenu										
Si	2,02	1,96	2,08	2,09	1,86	1,28	1,77	1,94	1,68	2,17
Ti	0,008	0,008	0,02	–	–	0,004	–	–	–	0,008
Al	0,19	0,14	0,14	0,10	1,21	1,20	0,53	0,39	0,46	0,02
Fe	0,32	0,34	0,29	0,26	–	0,002	0,004	–	–	0,30
Mn	0,03	0,04	0,02	0,03	–	–	–	–	0,07	0,04
Mg	0,55	0,69	0,60	0,66	–	0,63	0,88	0,56	0,81	0,53
Ca	0,74	0,77	0,69	0,69	–	0,95	0,67	0,87	1,11	0,70
Na	–	–	–	0,05	0,76	0,05	0,19	0,19	–	0,07
K	–	–	–	–	0,19	0,02	0,01	0,01	–	0,01
Zn	–	–	0,006	–	–	–	–	–	–	–

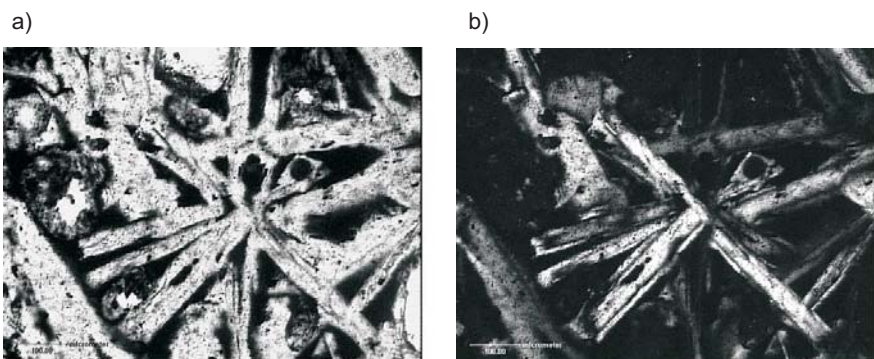




Fot. 5. Kryształy melilitów o pokroju tabliczkowym i budowie pasowej, 200x, a) 1N b) XN

Phot. 5. Tabular habit and zonal structure of melilite, 200x, a) 1N b) XN

— Kryształy o wydłużonym pokroju oraz formy szkieletowe tworzące promieniste skupienia, a także postaci w kształcie litery X (fot. 6). Takie formy melilitów powstają przy szybkim studzeniu żużla.



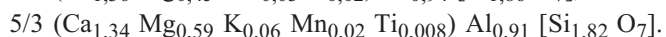
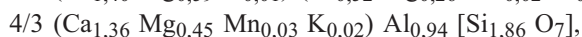
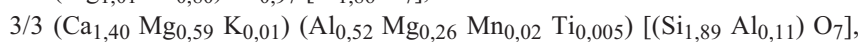
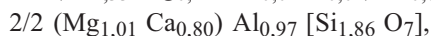
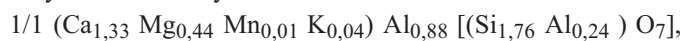
Fot. 6. Promieniste skupienia melilitów, 200x, a) 1N b) XN

Phot. 6. Radiant aggregates of melilite, 200x, a) 1N b) XN

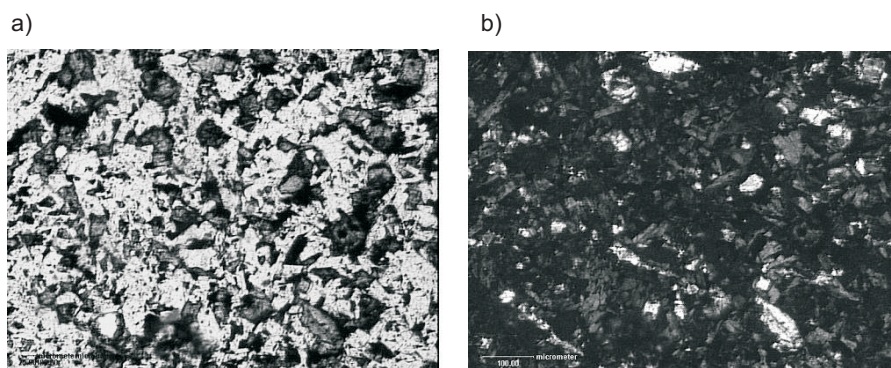
— Drobne kryształy o zróżnicowanym pokroju (fot. 7).

Skład chemiczny melilitów przedstawia tabela 3.

Przykładowe wzory melilitów:



Melility występują w warstwach nr 1, 2, 3, w warstwie nr 4 nie stwierdzono ich obecności. Skład chemiczny melilitów jest bardzo zróżnicowany i – podobnie jak w przypadku piroksenów – często odbiega od ich składu stwierdzonego w skałach, co może być



Fot. 7. Drobne kryształy melilitów, 200x, a) 1N b) XN

Phot. 7. Fine grains of melilite, 200x, a) 1N b) XN

TABELA 3

Skład chemiczny melilitów – przykładowe analizy

TABLE 3

Chemical composition of melilite – examples

Składnik	Numer analizy/ numer warstwy				
	1/1	2/2	3/3	4/3	5/3
1	2	3	4	5	6
Wyniki z mikroanalizatora [% mas.]					
Al	7,62	5,10	4,61	6,29	6,26
Ca	13,52	6,20	15,31	13,62	13,78
Mg	2,64	4,77	5,59	2,69	3,63
Mn	0,18	–	0,23	0,48	0,35
K	0,43	–	0,11	0,44	0,61
Na	–	–	–	–	–
O	63,20	73,86	59,24	63,53	62,24
Si	12,40	10,06	14,84	12,95	13,01
Ti	–	–	0,07	–	0,10
Σ	99,99	99,99	100,00	100,00	99,98
Wyniki w przeliczeniu na tlenki [% mas.]					
SiO <sub>2</sub>	40,94	45,26	43,63	44,05	42,08
TiO <sub>2</sub>	–	–	0,17	–	0,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,18	20,22	12,36	18,25	17,85
MnO	0,36	–	0,42	0,95	0,68
MgO	6,78	16,44	13,04	6,89	9,13
CaO	28,94	18,08	30,19	29,05	28,89
Na <sub>2</sub> O	–	–	–	–	–
K <sub>2</sub> O	0,80	–	0,19	0,81	1,11
Σ	100,00	100,00	100,00	100,00	99,99

1	2	3	4	5	6
Wyniki w przeliczeniu na 7 atomów tlenu					
Si	1,76	1,86	1,89	1,86	1,82
Ti	–	–	0,005	–	0,008
Al	1,12	0,97	0,63	0,94	0,91
Mn	0,01	–	0,02	0,03	0,02
Mg	0,44	1,01	0,85	0,45	0,59
Ca	1,33	0,80	1,40	1,36	1,34
Na	–	–	–	–	–
K	0,04	–	0,01	0,02	0,06

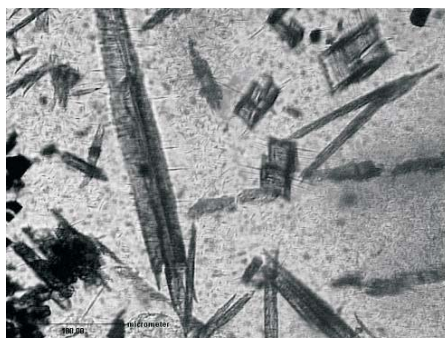
związane z licznymi wrostkami występującymi w obrębie kryształów, o czym wspomniano już wcześniej.

Grupę tę reprezentuje melilit (analiza 3/3) oraz minerały, których skład chemiczny zbliżony jest do gehlenitu (analizy 1/1, 2/2, 4/3, 5/3) z podstawieniami Mg, Mn, K lub Ti.

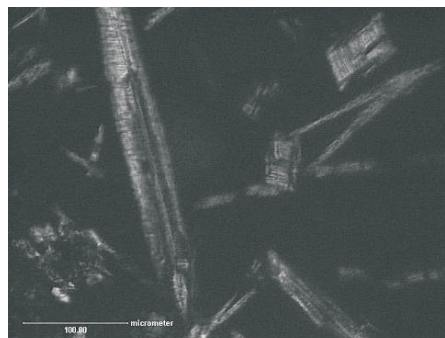
#### ***Wollastonit, pseudowollastonit***

Fazy te występują w postaci wydłużonych, igiełkowatych ziaren o słabo widocznej łupliwości. Różnią się pomiędzy sobą wartościami dwójłomności; wollastonit charakteryzuje się szarymi barwami interferencyjnymi I rzędu, natomiast jego polimorficzna, wysokotemperaturowa odmiana – pseudowollastonit – jest silnie dwójłomna (fot. 8). Wollastonit i pseudowollastonit występują przede wszystkim w odpadach z warstwy nr 2 i 3 (tab. 4).

a)



b)



Fot. 8. Kryształy pseudowollastonitu, 400x, a) 1N b) XN

Phot. 8. Pseudowollastonite, 400x, a) 1N b) XN

TABELA 4

Skład chemiczny wollastonitu – przykładowe analizy

TABLE 4

Chemical composition of wollastonite – examples

Składnik	Numer analizy/ numer warstwy			
	1/1	2/2	3/3	4/3
Wyniki z mikroanalizatora [% mas.]				
Al	–	0,09	0,28	0,04
Ca	25,10	24,34	18,81	23,85
Mg	0,09	0,09	–	0,17
Mn	0,06	0,09	0,10	0,05
O	61,06	62,16	62,43	62,92
Si	13,54	13,22	18,28	12,97
Ti	–	–	0,10	–
Σ	99,85	99,99	100,00	100,00
Wyniki w przeliczeniu na tlenki [% mas.]				
SiO <sub>2</sub>	45,26	45,28	53,64	47,26
TiO <sub>2</sub>	–	–	0,25	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0,27	0,78	0,12
MnO	0,12	0,19	0,19	0,12
MgO	0,23	0,24	–	0,46
CaO	54,38	54,03	45,14	51,95
Σ	99,99	100,00	100,00	100,00
Wyniki w przeliczeniu na 9 atomów tlenu				
Si	2,73	2,74	3,06	2,73
Ti	–	–	0,01	–
Al	–	–	0,05	0,009
Mn	0,006	–	0,009	0,005
Mg	0,02	–	–	0,04
Ca	3,16	3,51	2,76	3,13

Przykładowe wzory wollastonitu:

1/1 (Ca<sub>3,16</sub>Mg<sub>0,02</sub>Mn<sub>0,006</sub>) [(Si<sub>2,73</sub> O<sub>9</sub>),

2/2 Ca<sub>3,51</sub> [Si<sub>2,74</sub> O<sub>9</sub>],

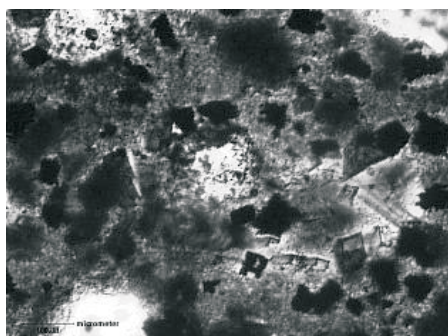
3/3 (Ca<sub>2,76</sub> Ti<sub>0,01</sub> Mn<sub>0,009</sub>) [(Si<sub>3,06</sub> Al<sub>0,05</sub> O<sub>9</sub>),

4/3 (Ca<sub>3,13</sub> Mg<sub>0,04</sub> Mn<sub>0,005</sub>) [(Si<sub>2,73</sub> Al<sub>0,009</sub> ) O<sub>9</sub>].

W składzie chemicznym wollastonitu stwierdzono liczne domieszki Mg i Mn, które mogą tworzyć diadochowe podstawienia z Ca oraz Al, częściowo zastępujący Si. Ponadto oznaczono także obecność Ti.

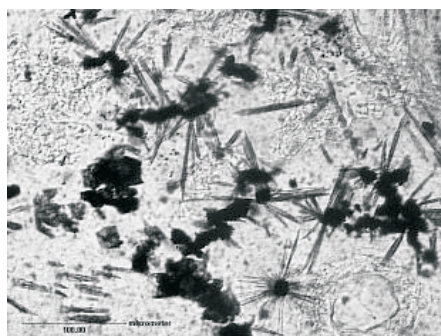
Fazom krzemianowym bardzo często towarzyszą fazy nieprzeźroczyste, które tworzą ziarna o zróżnicowanym pokroju:

- kostkowym (fot. 9, 10),
- w formie dendrytów (fot. 3),
- formy drobnoziarniste (fot. 10),
- nieregularne, strzępiaste (fot. 9),
- jako wrostki (fot. 4).



Fot. 9. Fazy nieprzeźroczyste, 200x, 1N

Phot. 9. Opaque phases, 200x, 1N



Fot. 10. Fazy nieprzeźroczyste, 400x, 1N

Phot. 10. Opaque phases, 400x, 1N

Formy kostkowe faz nieprzeźroczystych charakterystyczne są dla magnetytu.

Nieregularne formy, na ogół słabo przeświecające w płycie ciennej, o ciemnoczerwonym zabarwieniu reprezentowane są przez hematyt, którego nagromadzenia można także zaobserwować jako naloty na powierzchni faz krzemianowych, głównie piroksenów i melilitów.

Skupienia dendrytyczne prawdopodobnie są związane z obecnością tlenków manganu; taka forma występowania jest dla nich charakterystyczna.

Formy drobnoziarniste wydzielają się podczas dewitryfikacji szkliwa. Ponadto można zaobserwować, że wokół fragmentów szkliwa oraz faz krzemianowych tworzą się czarne obwódki wydzielających się metali (fot. 2).

Analiza w mikroobszarach (tab. 5) wykazała, że większość z tych form, obok metali, głównie żelaza, zawiera w swoim składzie znaczne ilości tlenu. Wskazuje to na obecność w odpadach form tlenkowych: magnetytu i hematytu, których obecność oznaczono także dzięki analizie rentgenostrukturalnej (rys. 3). Fazy te obok dominującego żelaza zawierają także domieszki innych pierwiastków: Mg, Mn, Ti, Zn oraz Cu i V. Ponadto w ich składzie pierwiastkowym stwierdzono obecność Ca i Al, które są związane z zanieczyszczeniami znajdującymi się na powierzchni kryształów.

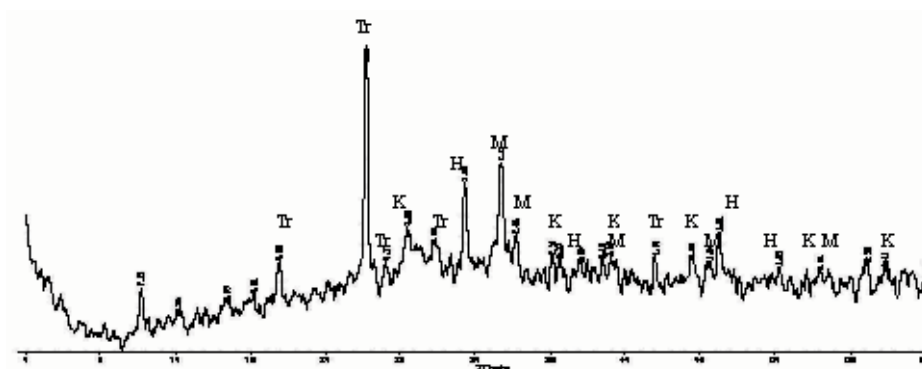
TABELA 5

Skład chemiczny faz nieprzezroczystych – przykładowe analizy

TABLE 5

Chemical composition of opaque phases – examples

Składnik	Numer analizy						
	1	2	3	4	5	6	7
Wyniki z mikroanalizatora [% mas.]							
Al	0,29	0,11	0,23	0,17	0,81	–	0,12
Ca	–	0,20	–	0,25	–	0,19	–
Cu	0,01	–	–	–	–	1,63	1,45
Fe	32,75	32,24	33,91	36,71	34,17	21,05	26,10
Mg	–	0,69	0,59	0,58	0,42	6,74	7,48
Mn	–	2,69	2,56		2,34	4,28	6,24
O	66,92	63,52	61,65	62,10	61,11	65,59	57,69
Ti	–	0,41	0,78	0,19	0,43	–	–
Zn	0,03	–	–	–	0,41	0,51	0,92
V	–	0,10	0,12	–	0,11	–	–
Σ	100,00	99,96	99,84	100,00	98,87	99,99	100,00



Rys. 3. Rentgenogram odpadów

H – hematyt, K – kalcyt, M – magnetyt, Tr – trydymit

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of waste

H — hematite, K — calcite, M — magnetite, Tr — tridymite

### Podsumowanie

Fazy krzemianowe wchodzące w skład badanych odpadów po hutnictwie żelaza i stali charakteryzują się bardzo zróżnicowanym składem chemicznym, często znacznie odbie-

gającym od składu minerałów występujących w naturalnych skałach. W związku z tym, ustalenie wzorów strukturalnych minerałów syntetycznych jest utrudnione, zwłaszcza że krystalizując w warunkach pieca hutniczego, zawierają one liczne wrostki, często związane z nagromadzeniami metali ciężkich. Podobną sytuację tworzenia się nowych faz mineralnych obserwowano także w odpadach po hutnictwie cynku i ołowiu (Kucha, Jędrzejczyk 1995; Jonczy 2006b).

W wyniku wietrzenia faz krzemianowych, podczas składowania odpadów, metale mogą być uwalniane i wraz z roztworami infiltrującymi odpady mogą migrować do środowiska przyczyniając się do jego zanieczyszczenia.

#### LITERATURA

- Bielankin D.S., Iwanow B.W., Łapin W.W., 1957 – Petrografia kamieni sztucznych. Wyd. Geologiczne, Warszawa, s. 419–474.
- Chodyncka L., 2003 – Wpływ zwałowisk odpadów hutniczych na środowisko Górnego Śląska. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Górnictwo z. 256, Gliwice, s. 57–61.
- Jonczy I., 2006a – Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna zwałowiska odpadów poprodukcyjnych huty cynku i ołowiu w Rudzie Śląskiej-Wirku oraz jego wpływ na środowisko. Monografia, Wyd. Pol. Śl., Gliwice, s. 63–67.
- Jonczy I., 2006b – Charakterystyka mineralogiczna składników odpadów hutniczych rud Zn-Pb ze zwałowiska w Rudzie Śląskiej-Wirku. Gosp. Sur. Min. t. 22, z. spec. 3, s. 407–415.
- Kucha H., Jędrzejczyk B., 1995 – Primary minerals of mining and metallurgical Zn-Pb dumps at Bukowno, Poland and their stability during weathering. Mineralogia Polonica 26/2, s. 75–100.
- Probiez K., 2001 – Górnictwo na cenzurowanym. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice, s. 38–40.

#### FAZY KRZEMIANOWE JAKO SKŁADNIK ODPADÓW PO HUTNICTWIE ŻELAZA I STALI NA PRZYKŁADZIE ODPADÓW ZE ZWAŁOWISKA HUTY KOŚCIUSZKO

#### Słowa kluczowe

Zwałowisko, odpady po hutnictwie żelaza i stali, fazy krzemianowe, metale ciężkie

#### Streszczenie

W przeszłości hutnictwo żelaza i stali było jedną z najbardziej rozwiniętych gałęzi przemysłu na Górnym Śląsku. Obecnie wiele zakładów zostało już zamkniętych lub ich działalność została znacznie ograniczona. Pozostałością po nich są zwałowiska odpadów, m.in. zwałowisko Herman w Chorzowie, powstałe w wyniku działalności Huty Kościuszk.

Odpady po hutnictwie żelaza i stali są coraz częściej wielokierunkowo wykorzystywane, co wymusza konieczność prowadzenia badań nie tylko właściwości technicznych odpadów, ale także analiz mineralogiczno-geochemicznych, gdyż pomimo upływu lat składniki odpadów nadal zawierają metale ciężkie, które uwalniane podczas procesów wietrzenia mogą się stać przyczyną zanieczyszczenia środowiska.

W artykule przeprowadzono analizę mineralogiczną faz krzemianowych, stanowiących jeden z podstawowych składników odpadów. Stwierdzono, że charakteryzują się one zróżnicowanym składem chemicznym, często znacznie odbiegającym od składu minerałów występujących w naturalnych skałach, zawierają liczne wrostki oraz podstawnienia metali ciężkich.

SILICATE PHASES AS THE COMPONENT OF WASTE MATERIAL AFTER STEEL AND IRON INDUSTRY,  
FOR EXAMPLE THE KOŚCIUSZKO STEEL WORKS WASTE DUMP

Key words

Waste dump, wastes after steel and iron industry, silicate phases, heavy metals

Abstract

In the Upper Silesia iron and steel industry was one of the best developed branches of industry. There are still dumping grounds in many Silesian cities although many steel works have been closed down or their activities have been considerably reduced. The ecological hazard can be illustrated by the dump in Chorzów, left by the Kościuszko Steel Works.

The waste after steel and iron industry, despite long storage, still contains considerable amounts of elements, including heavy metals, which are continually released during progressive weathering processes and this is a reason why the dumps are dangerous for environment.

The article presents results of research on silicate phases. The silicate phases are one of the basic component of slags and are characterized by the diversified chemical composition. Heavy metals are present in the structure of silicate phases and they also form inclusions in these minerals.