

# 7

## WYKORZYSTANIE RENTGENOWSKIEJ ANALIZY SPEKTRALNEJ W MIKROOBSZARACH W OZNACZANIU PIERWIASTKÓW TOWARZYSZĄCYCH MINERAŁOM RUD CYNKOWO-OŁOWIOWYCH ZE ZŁOŻA KLUCZE I

### 7.1 WSTĘP

Złóża rud cynkowo-ołowiowych o znaczeniu gospodarczym w Polsce występują w rejonie śląsko-krakowskim, zajmując ponad 1200 km<sup>2</sup>. Swoim zasięgiem obejmują część Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (rejon bytomski, tarnogórski i chrzanowski) oraz jego północno-wschodnie obrzeża (rejon olkuski, siewierski i zawierciański) [3, 6, 22, 23].

W rudzie oprócz głównych metali: Zn, Pb i Fe występuje szereg cennych dla gospodarki domieszek. Część z nich zaliczana jest do pierwiastków krytycznych, których pozyskiwanie stanowi obecnie jeden z priorytetów zrównoważonej gospodarki surowcami w krajach Unii Europejskiej [10, 12]. Poszukiwania źródeł ich pozyskania często odnoszą się do badań dobrze znanych złóż, w tym złóż Zn-Pb rejonu śląsko-krakowskiego. Dotychczas prowadzone badania wykazują, że minerały rudne: sfaleryt, galena i markasyt są perspektywicznymi minerałami, które mogą być nośnikami m. in. kobaltu Co, galu Ga, germanu Ge, antymonu Sb, a także pierwiastków nie zaliczanych do krytycznych, jednak również stale poszukiwanych.

W celu opracowania możliwości pozyskania pierwiastków niezbędne jest nie tylko dokładne oznaczenie ich koncentracji, ale również określenie form ich występowania. Do badań zawartości pierwiastków w rudzie najczęściej stosowane są metody spektrometryczne np. ICP-OES, natomiast poznanie sposobu ich koncentracji w rudzie wymaga zastosowania innych metod. Obecnie różnorodność technik instrumentalnych daje szerokie pole analiz; w niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań minerałów rud Zn-Pb przy wykorzystaniu rentgenowskiej analizy spektralnej w mikroobszarach. Metoda ta była już z powodzeniem wykorzystana m.in. podczas analizy możliwości odzysku metali ze szlamów pochodzących z bieżącej produkcji ZGH Bolesław [11].

Badania przeprowadzono na próbkach minerałów kruszcowych z rejonu

olkuskiego, z I (obecnie eksploatowanego) oddziału złoża Klucze I.

## 7.2 BUDOWA GEOLOGICZNA OBSZARU BADAŃ

Podłoże olkuskiego obszaru złożowego stanowią sfałdowane i tektonicznie zaburzone utwory kambru, ordowiku i syluru. Na nich zalega dużej miąższości dewoński kompleks skał piaskowcowo-węglanowych oraz węglanowych i ilasto-piaskowcowych skał dolnego i górnego karbonu. Powyżej zalegają utwory permu, triasu i jury [3].

Złóża Zn-Pb rejonu śląsko-krakowskiego związane są z dolomitami kruszconośnymi, których zasięg obejmuje kilka pięter triasu; złoża o znaczeniu gospodarczym to przede wszystkim warstwy gorazdeckie i gogolińskie górne dolnego wapienia muszlowego [6].

Minerały rudne są związane z dolomitami kruszconośnymi; tworzą wśród nich zróżnicowane formy, albo rozwinięte zgodnie w systemie węglanowym uwarstwionym poziomo, albo niezgodnie, przecinające warstwy węglanowe. W pierwszym przypadku charakterystyczne jest występowanie pseudopokładów, będących tak naprawdę płaskimi, poziomymi żyłami, w drugim: pni, soczew, gniazd; w obrębie uskoków i rowów tektonicznych pojawiają się brekcje [7, 9]. Budowa geologiczna złóż jest dość skomplikowana, co wiąże się z obecnością licznych uskoków, które dzielą złoża na odrębne bloki [20, 22, 23].

Geneza złóż Zn-Pb rejonu śląsko-krakowskiego od dawna budzi liczne dyskusje, jednak większa część pracowników nauki przyjmuje, że ze względu na prosty skład mineralny, charakter chemiczny oraz stratoidalną formę i płytkie występowanie mineralizacji w profilu geologicznym jest to formacja pochodzenia hydrotermalnego – niskotemperaturowa [7, 9, 22, 23]. Poglądy na tematy genezy złóż Zn-Pb z rejonu śląsko-krakowskiego ciągle budzą kontrowersje i nie ma zgodności odnośnie źródła substancji kruszcowej oraz mechanizmu mineralizacji. Przeważa pogląd, że dolomity kruszconośne powstały w środkowym i górnym triasie w wyniku metasomatozy wywołanej przez roztwory niosące związki magnezu. Nośnikiem kruszców były natomiast niskotemperaturowe roztwory hydrotermalne pochodzące z nieznanego ogniska magmowego, więc okruszczowanie siarczkami jest epigenetyczne w stosunku do dolomitów [3, 4, 6, 13, 16].

## 7.3 ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Zakresem badań objęto minerały rudne (sfaleryt, galenę i markasyt), których próbki zostały pobrane z I oddziału złoża Klucze I, z czynnych, obecnie (2016/2017) eksploatowanych przez Kopalnię Pomorzany wyrobisk.

Wstępną pierwiastkową analizę jakościową wykonano metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (XRF – ang. *X-Ray Fluorescence*). Badania przeprowadzono na Politechnice Śląskiej, w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii na Wydziale Chemicznym, przy wykorzystaniu Spektrometru Philips PW 2400 Analytical X-Ray, wyposażonego w lampę rodową, dwa

kryształy analizujące (LiF200 i PE002) oraz dwa detektory (scyntylicyjny i przepływowy). Oznaczenia ilościowe zawartości pierwiastków wykonano techniką optycznej spektrometrii emisji z plazmą sprzężoną indukcyjnie, przy wykorzystaniu spektrometru ICP-OES OPTIMA 8000. Badania przeprowadzono w trzykrotnym powtórzeniu, a następnie obliczono średnią zawartość pierwiastków w każdej próbce. Do stosowanej metody obliczono parametry walidacyjne: LOD = 2,5 ppm; LOQ = 7,5 ppm.

Badania przy wykorzystaniu rentgenowskiej analizy spektralnej w mikroobszarach wykonano w Instytucie Metali Nieżelaznych w Zakładzie Materiałów Proszkowych i Kompozytowych w Gliwicach, przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego typu JXA 8230 firmy JEOL. Analizy prowadzono na zgładach metalograficznych, które zostały napyłone cienką warstwą węgla w celu odprowadzenia ładunku elektrycznego. Wykonano powierzchniowe rozkłady rentgenowskie pierwiastków metodą falowo-dyspersyjną (WDS). Punktowe analizy ilościowe z wybranych ziaren wykonano wzorcową metodą falowo-dyspersyjną (WDS) przy napięciu 15 kV i prądzie wiązki 30 nA. Dla każdego z minerałów rudnych (sfalerytu, galeny i markasytu) przeanalizowano kilkanaście mikroobszarów o wymiarach 60µm x 45µm, podając dla każdego z nich analizy średnie.

Granice wykrywalności mierzonych pierwiastków wynikające z liczby zliczeń (obliczane dla każdego pojedynczego pomiaru) zawierają się w przedziale od 100 ppm do 200 ppm. Każdy pierwiastek mierzono w dwukrotnie dłuższym czasie niż w standardowych analizach: 20 s pomiar dla maksimum linii oraz po 10 s pomiary tła.

Mapy rozkładu pierwiastków wykonano z mikroobszarów o wymiarach 75 µm x 56 µm. Na mapach rozkładu pierwiastków, zmiany koncentracji odzwierciedlają barwy od czerwonej – maksymalna koncentracja, poprzez żółtą, zieloną, niebieską do czarnej – zawartość minimalna.

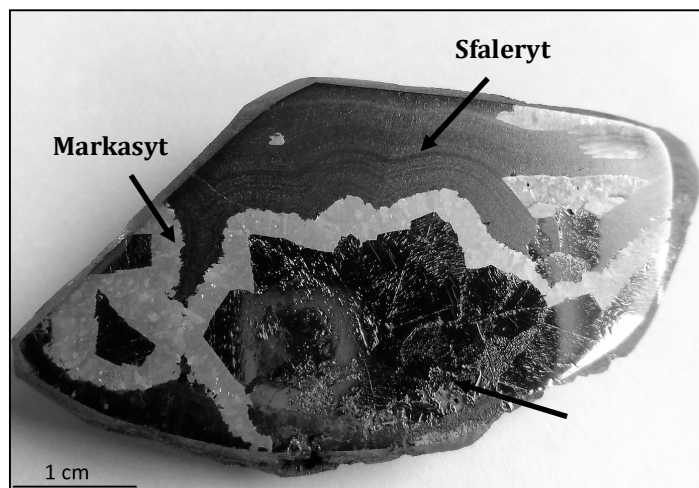
W artykule zamieszczono po 5 przykładowych analiz (patrz tabele 7.1-7.3) z poszczególnych mikroobszarów w danym mineralu oraz przykładową mapę rozkładu pierwiastków dla pojedynczego mikroobszaru (patrz rys. 7.3).

#### **7.4 CHARAKTERYSTYKA MINERAŁÓW RUDNYCH**

W złożu można wyróżnić dwa typy rudy: rudę pierwotną – siarczkową oraz rudy wtórne, utlenione, nazywane galmanami.

W niniejszym artykule uwagę skupiono na rudach siarczkowych: sfalerycie ZnS, galenie PbS oraz markasycie FeS<sub>2</sub>. Sfaleryt, galena oraz markasyt w analizowanych próbkach współwystępują ze sobą, wzajemnie się przerastając [9] (rys. 7.1).

Sfaleryt w złożu najczęściej występuje w postaci kolomorficzej, określanej jako blenda skorupowa, dla której charakterystyczna jest kilkietapowa krystalizacja, a także zmienny skład chemiczny. Może, więc zawierać domieszki innych pierwiastków: Fe, Cd, Pb, Mn oraz Ag, Sb, Tl, Ge, Cu, Ga, In, Co, Mo, Ni i Bi [6, 7, 17]. Barwa analizowanego sfalerytu jest brunatna, rysa żółta, połysk matowy, twardość około 3,5.



Rys. 7.1 Minerale rudy Zn-Pb ze złoza Klucze I

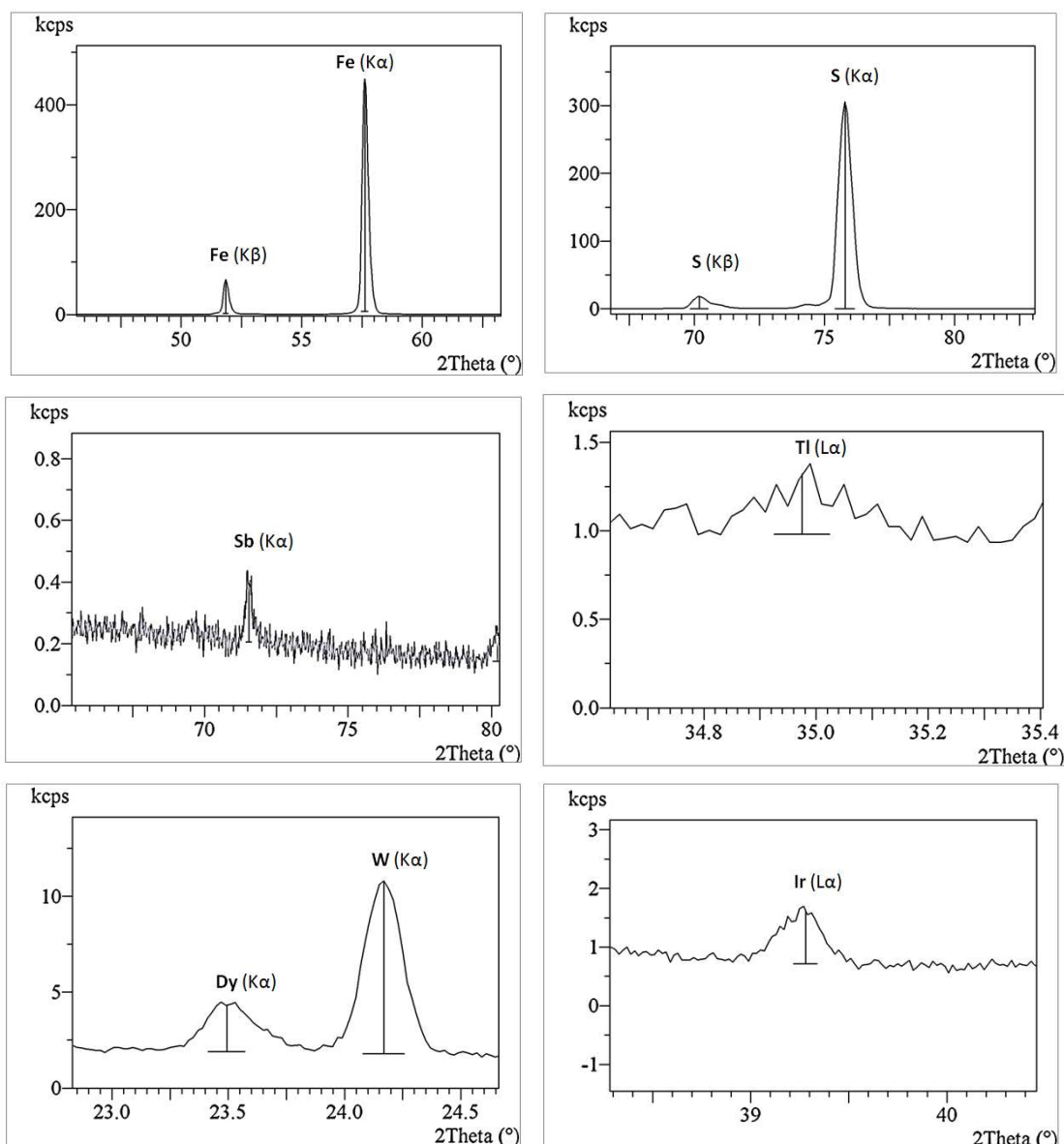
Galena tworzy drobnokrystaliczne skupienia o ołowianoszarej barwie, czarnoszarej rysie i silnie metalicznym połysku. Twardość galeny to około 2,5 w skali Mohsa. Galena może zawierać domieszki: Zn, Fe, Mn, Ag, Cu oraz As, Tl, In, Ge, Co, Ni, Mo, Bi, Cd, Sn, Gd [6, 7, 17].

Markasyt tworzy drobne kryształy o wydłużonym pokroju tworzące promieniste skupienia. Barwa markasytu jest żółta z zielonkawym odcieniem, rysa czarna również z zielonym odcieniem, połysk metaliczny, twardość 5,5. Domieszki w siarczku żelaza związane są z obecnością: As, Tl, Sb, Pb, Zn oraz Mn, Cu, Ni, Mo, Co, Ag, Cd [6, 7, 17].

## 7.5 WYNIKI BADAŃ LABORATORYJNYCH

Badania jakościowe składu pierwiastkowego minerałów rudnych (sfalerytu, galeny i markasytu) przy wykorzystaniu rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej XRF wykazały w nich obecność domieszek pierwiastków takich jak: tal Tl, antymon Sb, wolfram W, dysproz Dy i iryd Ir. Przykładowy obraz otrzymanych rentgenogramów próbki markasytu pokazano na rysunku 7.2.

Przedstawione wyniki intensywności dla W, Dy i Ir są obarczone interferencjami pochodzącymi od innych pierwiastków, w związku z tym nie było możliwości przeprowadzenia analizy jakościowej tych pierwiastków przy wykorzystaniu techniki XRF. Obecność W, Dy i Ir potwierdzono poprzez dodatek wzorca poszczególnych pierwiastków do badanych próbek. Wyniki uzyskane przy wykorzystaniu rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej XRF miały tylko poglądowy charakter, w celu potwierdzenia obecności Tl, Sb, W, Dy i Ir oraz precyzyjnego oznaczenia ich ilości w minerałach rudnych, zastosowano technikę ICP-OES.



Rys. 7.2 Przykładowe rentgenogramy dla markasytu

Przykładowe analizy, dla próbek pobranych z jednego z wyrobisk, zestawiono w tabeli 7.1.

Tabela 7.1 Ilościowe oznaczenia pierwiastków w minerałach rudnych, przykładowe analizy, metoda ICP-OES

Minerał	Zawartość [ppm]				
	Tl	Sb	W	Dy	Ir
Sfaleryt	237	1157	12212	230	105
Galena	81	898	1094	52	54
Markasyt	312	314	3361	220	160

Kolejno dla oznaczania zawartości Tl, Sb, W, Dy i Ir w minerałach rud Zn-Pb zastosowano rentgenowską analizę spektralną w mikroobszarach.

Uzyskane wyniki badań przedstawiono w tabelach 7.2-7.4 oraz na rysunku 7.3.

**Tabela 7.2 Zawartość pierwiastków w sfalerycie wyznaczone metodą mikroanalizy rentgenowskiej (EPMA) techniką z dyspersją długości fali (WDS)**

Nr analizy	Zawartość [% wag.]									
	Pb	Zn	Fe	S	Cd	Sb	Tl	W	Dy	Ir
1	-	65,74	0,035	32,69	1,164	-	0,076	0,205	0,051	0,040
2	0,141	65,81	-	32,75	1,133	0,001	0,144	-	-	-
3	-	66,10	0,001	32,56	1,109	-	0,180	0,003	0,013	0,034
4	0,110	66,37	0,022	32,65	0,635	-	0,148	0,020	0,009	0,037
5	0,197	65,96	0,046	32,36	1,094	-	0,175	0,076	0,039	0,057

**Tabela 7.3 Zawartość pierwiastków w galenie wyznaczone metodą mikroanalizy rentgenowskiej (EPMA) techniką z dyspersją długości fali (WDS)**

Nr analizy	Zawartość [% wag.]								
	Pb	Zn	Fe	S	Cd	W	Dy	Ir	
1	86,80	0,013	-	13,04	0,106	-	-	-	
2	87,02	-	-	12,91	0,063	-	-	-	
3	86,84	0,072	0,008	12,96	0,078	0,044	-	-	
4	87,10	0,000	0,030	12,65	0,099	0,080	-	0,039	
5	87,12	0,061	0,000	12,66	0,124	-	0,017	-	

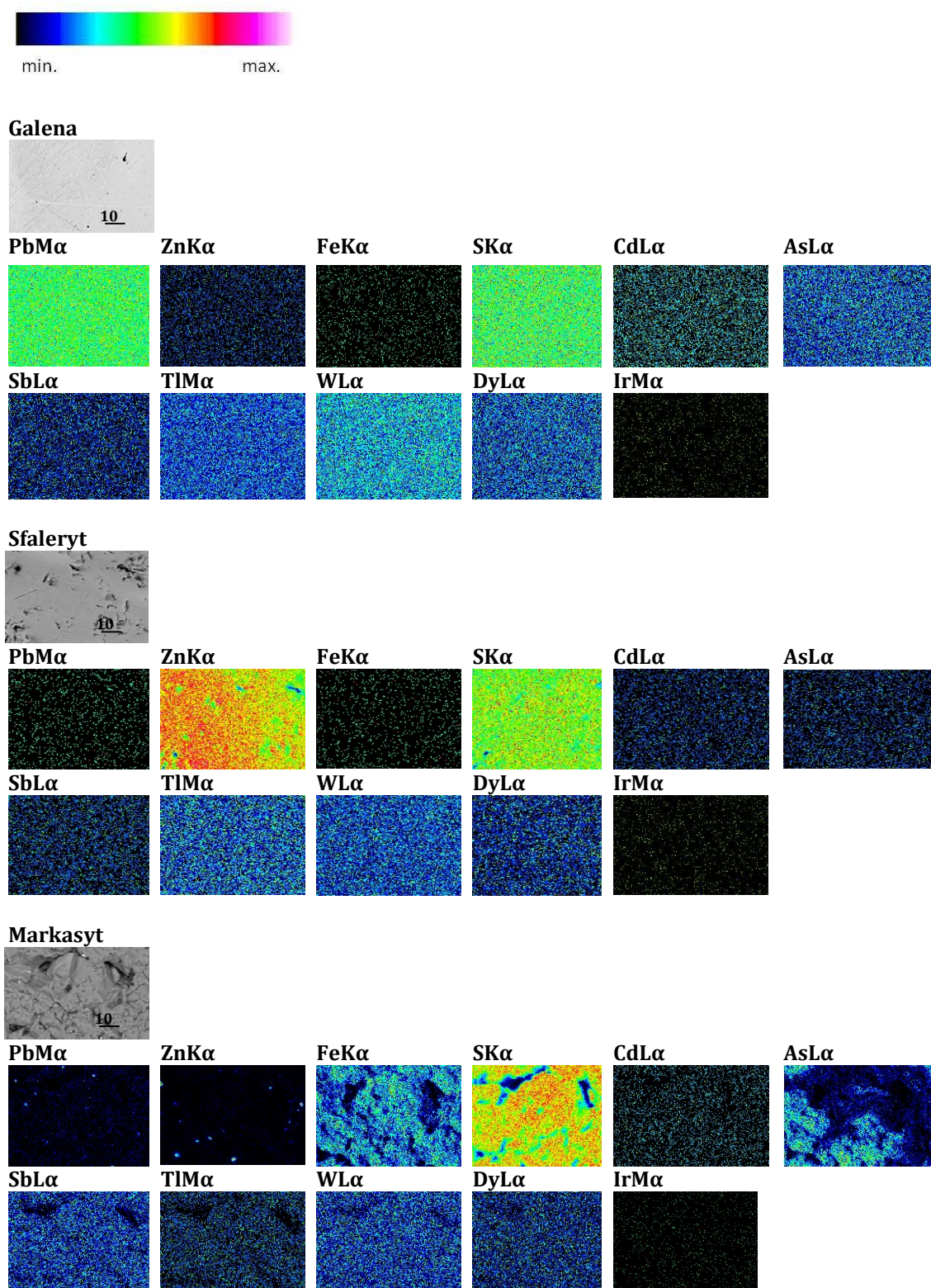
**Tabela 7.4 Zawartość pierwiastków w markasycie wyznaczone metodą mikroanalizy rentgenowskiej (EPMA) techniką z dyspersją długości fali (WDS)**

Nr analizy	Zawartość [% wag.]										
	Pb	Zn	Fe	S	Cd	As	Sb	Tl	W	Dy	Ir
1	0,707	0,137	45,221	53,087	-	0,449	0,018	0,267	-	0,113	-
2	4,333	0,227	43,572	49,818	0,014	1,767	-	0,186	-	0,060	0,005
3	1,137	0,816	44,568	51,008	-	2,076	0,007	0,279	-	0,088	0,022
4	0,712	0,037	45,659	53,020	-	0,150	-	0,249	0,039	0,105	0,018
5	1,050	0,271	44,433	53,520	0,032	0,176	-	0,310	0,141	0,054	-

Przeprowadzone badania wykazały, że cynk Zn, ołów Pb oraz żelazo Fe współwystępują w siarczkowych minerałach rudnych; w sfalerycie stwierdzono domieszki Pb i Fe, w galenie Zn i Fe, natomiast w markasycie Pb i Zn; ponadto we wszystkich z nich rozproszony jest kadm Cd, a markasyt dodatkowo wzbogacony jest w arsen As.

Zawartość domieszek Zn i Fe w galenie jest nieznaczna i może budzić wątpliwości, jednak masowy współczynnik absorpcji charakterystycznego promieniowania  $FeK\alpha$  dla ołowiu nie jest szczególnie wysoki i wynosi  $427,6 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

Wiele pierwiastków absorbuje tę długość fali znacznie bardziej (np. Cs, Ba, Sb, Te), poza tym zjawiska fizyczne zachodzące w danym materiale w związku z oddziaływaniem wiązki elektronowej i wzbudzonym promieniowaniem rentgenowskim uwzględnione są w procedurze korekcyjnej ZAF (poprawki na różnice liczb atomowych Z, absorpcję A i fluorescencję F). W związku z tym w dotychczasowej praktyce nie zaobserwowano szczególnych trudności pomiarowych dla takiej konfiguracji pierwiastków.



Rys. 7.3 Rozkłady powierzchniowe pierwiastków dla poszczególnych minerałów rudnych

Wśród pozostałych pierwiastków towarzyszących minerałom rud Zn-Pb stwierdzono obecność: antymonu Sb, talu Tl, wolframu W, dysprozu Dy oraz irydu Ir. Poszczególne pierwiastki w zależności od rodzaju minerału występują w zróżnicowanych ilościach, lub są charakterystyczne dla jednego z nich.

Najuboższa w domieszki jest galena, jedynie w kilku mikroobszarach oznaczono obecność W, Dy i Ir. Sfaleryt i markasyt są bogatsze w pierwiastki towarzyszące; obok tych, które występują w galenie, zawierają również Sb i Tl.

We wszystkich minerałach rudnych pierwiastki tworzące domieszki występują w stanie rozproszonym; należy jednak zwrócić uwagę, że sposób ich rozproszenia w poszczególnych minerałach jest nierównomierny, o czym świadczą ilościowe oznaczenia pierwiastków w pojedynczych mikroobszarach. Nie zaobserwowano natomiast żadnej zależności pomiędzy współwystępowaniem Sb, Tl, W, Dy i Ir.

Analizowane pierwiastki mają duże znaczenie przemysłowe i znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach gospodarki. Dodatkowo większość z nich, oprócz talu, zaliczana jest do grupy pierwiastków krytycznych, których pozyskiwanie z nowych źródeł stanowi jeden z filarów zrównoważonej gospodarki w krajach Unii Europejskiej.

Tal jest miękkim metalem, który reaguje z rozcieńczonymi mocnymi kwasami nieorganicznymi (oprócz HCl) wypierając z nich wodór; jego zawartość w skorupie ziemskiej szacuje się na 0,6 ppm. Pomimo swoich toksycznych właściwości jest stosowany jako składnik stopów odpornych na korozję, do produkcji szkielec optycznych, elementów półprzewodnikowych oraz termometrów [1, 15, 19, 21, 24, 25]. W minerałach rud Zn-Pb tal jest pierwiastkiem stanowiącym dość znaczną domieszkę w markasycie (0,186-0,310% wag.), a także w sfalerycie, gdzie jednak występuje w mniejszych ilościach od 0,076 do 0,180% wag. Galena jest pozbawiona domieszek talu.

Antymon jest kruchym pierwiastkiem z grupy półmetali (metaloidów); jego przybliżona zawartość w skorupie ziemskiej waha się w granicach od 0,2 do 0,5 ppm. Znajduje zastosowanie jako domieszka w stopach drukarskich, do produkcji zapalek, w domieszkowaniu półprzewodników, jako niepalny składnik dodawany do plastików [1, 19, 24, 25]. W badanych minerałach rudnych antymon stwierdzono w pojedynczych mikroobszarach w markasycie (0,007-0,018% wag.) i sfalerycie (0,001% wag.); w galenie nie oznaczono jego obecności.

Wolfram w czystej postaci jest metalem ciągliwym, łatwo poddającym się obróbce, natomiast domieszka węgla powoduje, że staje się twardy i kruchy. W skorupie ziemskiej jego koncentracja wynosi 1,25 ppm. Wolfram stosowany jest jako dodatek stopowy do wysokogatunkowej stali, z jego stopów wykonuje się m. in. elektrody lamp elektronowych i rentgenowskich, ponadto używany jest do produkcji rdzeni polikarbidowych pocisków przeciwpancernych [1, 19, 24, 25]. W badanych próbkach pojawia się we wszystkich 3 analizowanych minerałach, najczęściej związany jest ze sfalerytem, w którym też wolfram charakteryzuje się najwyższymi koncentracjami, dochodzącymi do 0,205% wag. w pojedynczym mikroobszarze.

Dysproz, zaliczany do grupy metali ciężkich ziem rzadkich, jest pierwiastkiem łatwo palnym, rozciągliwym i giętkim. Jest to jednocześnie pierwiastek, który ma przyszłościowe znaczenie w nowatorskich dziedzinach gospodarki, gdyż znajduje zastosowanie w aplikacjach nuklearnych, w żarówkach energooszczędnych, do



produkcji laserów, w magnesach stałych, w nowych agregatach prądowców oraz samochodach elektrycznych [5, 18, 24]. W skorupie ziemskiej zawartość dysprozu wynosi około 4,5 ppm. Dysproz występuje przede wszystkim w markasycie (0,054-0,113% wag.), gdzie jego domieszkę stwierdzono we wszystkich analizowanych mikroobszarach w najwyższych, w stosunku do galeny i sfalerytu, koncentracjach. W sfalerycie zawartość dysprozu waha się w granicach od 0,009 do 0,051% wag., natomiast w galenie dysproz oznaczono w jednym mikroobszarze (0,017% wag.).

Iryd jest twardym i kruchym metalem, charakteryzuje się bardzo dużą gęstością; zaliczany jest do metali szlachetnych i jednocześnie jest jednym z najmniej reaktywnych pierwiastków. Jego właściwości chemiczne są zbliżone do osmu i platyny, dlatego też wraz z nimi jest łączony w grupę platynowców ciężkich. Jego naturalna koncentracja w skorupie ziemskiej wynosi 0,001 ppm. Używany jest głównie w postaci stopu z platyną i osmem do wytwarzania profesjonalnych i specjalistycznych narzędzi chirurgicznych, ponadto z irydu wykonywane są odważniki oraz jednostki długości np. słynna jednostka metra we Francji [1, 19, 24, 25]. Iryd najczęściej i w największych ilościach rozproszony jest w sfalerycie (0,034-0,057%), mniejsze zawartości irydu stwierdzono w markasycie (0,005-0,022% wag.), natomiast w galenie obecność irydu stwierdzono tylko w pojedynczym mikroobszarze.

## 7.6 DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

Minerały rud Zn-Pb bogate są w domieszki licznych pierwiastków; część z nich zaliczana jest do grupy pierwiastków krytycznych. Rudy rejonu śląsko-krakowskiego postrzegane są jako potencjalne źródło: Cd, Tl, As, Sb [3] oraz Ge, Ga, In, Se, Cu i Co [4]. Cabała [2] podaje, że w rudach Zn-Pb eksploatowanych przez kopalnię Pomorzany z III, IV i V oddziału obok głównych pierwiastków użytecznych (Zn, Pb, Fe) występują pierwiastki towarzyszące, które tworzą własne formy mineralne (Cd, Mn) oraz pierwiastki śladowe nie tworzące własnych minerałów (Ag, Ge, Tl, As, In, Co, Ni oraz Se).

Badania zawartości pierwiastków towarzyszących rudom Zn-Pb są ciągle aktualizowane, ponieważ poszczególne generacje siarczków cynku, ołowiu i żelaza zawierają zróżnicowane ich ilości, co jest uwarunkowane zmiennością chemizmu roztworów hydrotermalnych, dzięki którym powstały złoża [4, 7]. W związku z tym, analiza zawartości pierwiastków towarzyszących rudom, w świeżo odsłoniętych przez eksploatację partiach złoża, może dać pełniejszy obraz na temat ich występowania.

O zróżnicowaniu koncentracji pierwiastków towarzyszących rudom świadczą także przeprowadzone przez Autorów badania. Wykazano, że zawartość poszczególnych pierwiastków w danym mineralu rudnym jest zmienna, jak również zmienny jest stopień ich rozproszenia w analizowanych mikroobszarach. Nie bez znaczenia jest też geochemiczna skłonność poszczególnych domieszek do powiązania z konkretnym minerałem rudnym, co potwierdzają badania prowadzone przez Kuchę i Rajchel [14]. Żelazo, ołów, arsen i tal koncentrują się jako domieszki w sfalerycie, galena natomiast może zawierać domieszkę srebra i antymonu lub arsenu, a także talu

i żelaza.

Przeprowadzone badania wskazują, że obok szeroko opisywanych domieszek występujących z rudach Zn-Pb, takich jak Tl, Sb, As, Ag rudy te mogą być również nośnikami pierwiastków krytycznych: wolframu W, irydu Ir oraz dysprozu Dy. Poszukiwania nowych źródeł pierwiastków krytycznych, jak już wcześniej wspomniano, stanowią jeden z priorytetowych aspektów działania Unii Europejskiej w celu zapewnienia stabilizacji gospodarki. Pierwiastki te oznaczono w rudzie z I oddziału złoża Klucze I.

## 7.7 WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- Rentgenowska analiza spektralna w mikroobszarach jest jedną z technik, która może być wykorzystywana w badaniach nad obecnością pierwiastków towarzyszących minerałom rud Zn-Pb, w tym koncentracji w nich pierwiastków krytycznych.
- W poszczególnych mikroobszarach oznaczono skład jakościowy i ilościowy pierwiastków; na tej podstawie stwierdzono, że minerałom rudnym z I oddziału złoża Klucze I (sfalerytowi, galenie i markasytowi) obok Cd i As, towarzyszą W, Dy, Tl, Sb i Ir.
- Pierwiastki W, Dy i Ir, zaliczane obok Sb, do grupy pierwiastków krytycznych nie były dotychczas opisywane w literaturze, jako towarzyszące minerałom rud Zn-Pb; w badanych minerałach występują w stanie rozproszonym, przede wszystkim w sfalerycie i markasycie.
- Obecność wyżej wymienionych pierwiastków może stanowić przesłankę odnośnie możliwości pozyskiwania alternatywnych źródeł pierwiastków krytycznych.

## LITERATURA

1. A. Bielański. *Podstawy chemii nieorganicznej*. Warszawa: PWN, 2002.
2. J. Cabała. „Koncentracje pierwiastków śladowych w rudach Zn-Pb i możliwość przechodzenia ich do odpadów.” *Materiały konferencyjne, VI Konferencja Problemy Geologii w Ekologii i Górnictwie Podziemnym*, Ustroń, 1996, pp. 17-31.
3. J. Cabała. *Metale ciężkie w środowisku glebowym olkuskiego rejonu eksploatacji rud Zn-Pb*. Katowice: Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 2009.
4. J. Cabała, E. Konstantynowicz. „Charakterystyka śląsko-krakowskich złóż cynku i ołowiu oraz perspektywy eksploatacji tych rud” in *Perspektywy geologii złożowej i ekonomicznej w Polsce*. A. Jankowski, Ed. Katowice: Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 1999, pp. 76-98.
5. J. Całus-Moszko, B. Białecka. „Potencjał i zasoby metali ziem rzadkich w świecie oraz w Polsce. Artykuł przeglądowy.” *Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko, Research Reports Mining and Environment*, nr 4, pp. 61-72, 2012.
6. W. Gabzdyl. *Geologia złóż*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 1999.
7. T. Gałkiewicz, S. Śliwiński. „Charakterystyka geologiczna śląsko-krakowskich złóż cynkowo-ołowiowych.” *Annales Societatis Geologorum Poloniae, Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, vol. 53/1-4, pp. 63-90, 1983.

8. E. Górecka. „Mineral sequence development in the Zn-Pb deposits of the Silesian-Cracow area, Poland.” *Prace Instytutu Geologicznego*, nr 154, pp. 25-35, 1996.
9. M. Hubicka-Ptasińska, K. Mochnacka, M. Sass-Gustkiewicz. „Sukcesja mineralna w złożu rud cynku i ołowiu w kopalni Pomorzany oraz wstępna charakterystyka geochemiczna wybranych generacji siarczków.” *Annales Societatis geologorum Poloniae. Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, vol. 53/1-4, pp. 127-142, 1985.
10. I. Jonczy, B. Chwedorowicz. „Wybrane pierwiastki z grupy surowców krytycznych w żużlach stalowniczych.” *Przegląd Techniczny – Gazeta Inżynierska*, nr 13, pp. 36-39, 2016.
11. M. Kamińska, B. Skorupska, N. Kubacz. „Role of mineralogical identification in enrichment processes of waste material.” *Inżynieria Mineralna*, r. 15, nr 2, pp. 235-243, 2014.
12. *Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów z dnia 26.05.2014 r. w sprawie przeglądu wykazu surowców krytycznych dla UE i wdrażania inicjatywy na rzecz surowców.* [On-line]. Available: [http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2009\\_2014/documents/com/com\\_com\(2011\)0112\\_/com\\_com\(2011\)0112\\_pl.pdf](http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2009_2014/documents/com/com_com(2011)0112_/com_com(2011)0112_pl.pdf) [26.10.2016].
13. H. Kucha, B. Jędrzejczyk. „Primary minerals of mining and metallurgical Zn-Pb dumps at Bukowno, Poland, and their stability during weathering.” *Mineralogia Polonica*, vol. 26, pp. 75-99, 1995.
14. H. Kucha, B. Rajchel. „Wstępne badania geochemii talu i arsenu w rudach Zn-Pb Górnego Śląska.” *Geologia*, t. 35, z. 2/1, pp. 151-158, 2009.
15. Ch. LaCoste, B. Robinson, R. Brooks. „Uptake of thallium by vegetables; its significance for human health, phytoremediation and phytomining.” *Journal of Plant Nutrition*, no. 24 (8), pp. 1205-1215, 2001.
16. D. Leach et al. „Evidence for Mississippi Valley-type lead-zinc mineralization in the Cevennes region, Southern France, during Pyrenees orogeny” in *Mineral deposits at the beginning of the 21st century*. A. Piestrzyński et al. Ed. Lisse: Balkema, 2001, pp. 157-160.
17. R. Ney (Ed.). *Surowce metaliczne. Cynk, ołów*. Kraków: Wydawnictwo Centrum PPGSMiE, 1997.
18. K. Podbiera-Matysik, K. Gorazda, Z. Wzorek. „Kierunki zastosowania i pozyskiwania metali ziem rzadkich.” *Chemia, Czasopismo Techniczne – Chemistry Technical Transactions*, r. 109, z. 16, pp. 147-156, 2012.
19. A. Polański. *Geochemia i surowce mineralne*. Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne, 1988.
20. B. Radwanek-Bąk. „Charakterystyka petrograficzna utlenionych rud cynku ze złóż obszaru Bolesławia i Olkusza.” *Annales Societatis Geologorum Poloniae, Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, vol. 53/1-4, pp. 235-254, 1985.
21. H.D. Revanasiddappa, T.N. Kiran Kumar. „A novel method of the spectrophotometric determination of thallium using methiomeprazine hydrochloride.” *Turkish Journal of Chemistry*, no. 29, pp. 265-272, 2005.
22. M. Sass-Gustkiewicz. „Stratified sulfides Ores in Karst Cavities of the Olkusz Mine.” *Annales Societatis Geologorum Poloniae, Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, vol. XLV-1, pp. 63-68, 1975.

23. M. Sass-Gustkiewicz. „Zinc and Lead Mineralization in Collapse Breccias of the Olkusz Mine.” *Annales Societatis Geologorum Poloniae, Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, vol. XLV-3/4, pp. 303-326, 1975.
24. „The PubChem Project.” Internet: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> [26.10.2016]
25. „Układ okresowy pierwiastków.”  
Internet: <http://www.ewamalecka.republika.pl/index.html> [26.10.2016]

*Data przesłania artykułu do Redakcji: 10.2016*

*Data akceptacji artykułu przez Redakcję: 03.2017*

**dr hab. inż. Iwona Jonczy**

Politechnika Śląska,  
Wydział Górnictwa i Geologii  
Instytut Geologii Stosowanej  
ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice, Polska  
e-mail: iwona.jonczy@polsl.pl

**mgr inż. Beata Chwedorowicz**

Politechnika Śląska,  
Wydział Górnictwa i Geologii  
Instytut Geologii Stosowanej  
ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice, Polska  
e-mail: beata.chwedorowicz@polsl.pl

**dr Małgorzata Kamińska**

Instytut Metali Nieżelaznych,  
Zakład Materiałów Proszkowych  
i Kompozytowych  
Laboratorium Materiałów Kompozytowych  
i Badań Strukturalnych  
ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice, Polska  
e-mail: malgorzata.kaminska@imn.gliwice.pl

**dr inż. Bartosz Kowalski**

Politechnika Śląska,  
Wydział Chemiczny  
Katedra Chemii Nieorganicznej,  
Analitycznej i Elektrochemii  
ul. M. Strzody 7, 44-100 Gliwice, Polska  
e-mail: bartosz.kowalski@polsl.pl

**WYKORZYSTANIE RENTGENOWSKIEJ ANALIZY SPEKTRALNEJ W MIKROOBSZARACH  
W OZNACZANIU PIERWIĄTKÓW TOWARZYSZĄCYCH MINERAŁOM RUD  
CYNKOWO-OŁOWIOWYCH ZE ZŁOŻA KLUCZE I**

**Streszczenie:** Pierwiastki towarzyszące rudom cynkowo-ołowiowym budzą szczególne zainteresowanie zwłaszcza, że część z nich jest zaliczana do grupy pierwiastków krytycznych, których pozyskiwanie z nowych źródeł stanowi obecnie jeden z priorytetów gospodarki w krajach Unii Europejskiej. W celu precyzyjnego oznaczenia pierwiastków towarzyszących sfalerytowi, galenie i markasytowi należy zastosować metody instrumentalne, które w dokładny i wiarygodny sposób pozwolą na oznaczenie ich koncentracji oraz form występowania. Jedną z takich technik jest rentgenowska analiza spektralna w mikroobszarach, którą wykorzystano w badaniach minerałów rudnych ze złoża Klucze I. W kilkunastu mikroobszarach dla sfalerytu, galeny i markasytu oznaczono skład jakościowy i ilościowy pierwiastków; na tej podstawie stwierdzono, że siarczkom cynku, ołowiu i żelaza, obok kadmu Cd i arsenu As, towarzyszą tal Tl i antymon Sb, a także pierwiastki zaliczane do grupy krytycznych: wolfram W, dysproz Dy oraz iryd Ir. W, Dy i Ir nie były dotychczas opisywane w literaturze, jako towarzyszące minerałom rud Zn-Pb; w badanych minerałach występują w stanie rozproszonym, przede wszystkim w sfalerycie i markasycie. Ich obecność może stanowić przesłankę odnośnie możliwości pozyskiwania alternatywnych źródeł pierwiastków krytycznych.

**Słowa kluczowe:** minerały rud Zn-Pb, rentgenowska analiza spektralna w mikroobszarach, pierwiastki krytyczne

**USING OF THE X-RAY SPECTRAL MICROANALYSIS FOR THE DETERMINATION  
OF ELEMENTS ASSOCIATED WITH MINERALS OF ZINC-LEAD ORES FROM  
THE KLUCZE I DEPOSIT**

**Abstract:** Elements associated with lead-zinc ores arouse a particular interest of scientists, especially that some of them are included to the group of critical elements. Now, in the European Union the obtaining a new sources of them is one of the priorities of the economy. Instrumental methods, which in the most accurate and reliable way, allow for determination of the concentration and occurrence forms of elements associated with sphalerite, galena and marcasite, should be used. One of such technique is X-ray spectral microanalysis, which was used in the researches of ore minerals from Klucze I deposit. In several micro areas of galena, sphalerite and marcasite, the qualitative and quantitative composition of elements was marked; on this basis, it has been found, that sulfides of zinc, lead and iron, beside cadmium Cd, arsenic As, thallium Tl and antimony Sb, contain elements included to the group of critical elements: tungsten W, dysprosium Dy, and iridium Ir. W, Dy and Ir were not previously described in the literature as associated elements of Zn-Pb minerals; in the studied minerals, these elements are dispersed mainly in sphalerite and marcasite. Their presence can be the premise regarding the possibility of obtaining alternative sources of critical elements.

**Key words:** minerals of Zn-Pb ores, X-ray spectral microanalysis, critical elements