



<https://doi.org/10.32056/KOMAG/KOMEKO2021.3>

Badania zawartości pierwiastków ziem rzadkich w wybranych polskich surowcach skalnych

Paweł Friebe – Instytut Techniki Górniczej KOMAG

Streszczenie: Pierwiastki ziem rzadkich (REE) cieszą się stale rosnącym zainteresowaniem, związanym z ich cenniejszymi właściwościami. Pierwiastki te są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie, ale najczęściej występują w niskich koncentracjach. Aktualnie zasoby Polski ograniczają się do kilku ubogich złóż. Ze względu na to podjęto prace mające na celu rozszerzenie wiedzy o zawartości pierwiastków ziem rzadkich w polskich surowcach. Do badań wybrano 5 polskich surowców skalnych. Badania były wykonywane za pomocą metody spektrometrii mas, z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). Stwierdzono występowanie pierwiastków ziem rzadkich w badanych materiałach w zakresie 14,8-190,0 ppm. Największe koncentracje wykazało kruszywo bazaltowe i halozyt, a najniższe koncentracje kruszywo granitowe i piasek 2. Następnie wydzielono klasę ziarnową 0,045-0 mm w celu zbadania koncentracji REE w drobnych ziarnach materiałów.

Słowa kluczowe: pierwiastki ziem rzadkich (REE), przesiewanie, surowce skalne

Determination of the rare earth elements content in the selected Polish rock materials

Abstract: There is growing demand for rare earth elements (REE) due to their valuable properties. The elements are widely distributed in nature, but mostly in low concentrations. Poland's resources are currently limited to a few deposits. The project was undertaken to extend the knowledge about the content of rare earth elements in the selected Polish raw materials. Five Polish rock materials were selected for testing. The method of mass spectrometry with inductively coupled plasma ionization (ICP-MS) was used. The rare earth elements content in the tested materials was found to be in the range of 14.8-190.0 ppm. Their highest content was found in basalt aggregate and halloysite, and the lowest content in granite aggregate and sand. Grain class of 0.045-0 mm was separated to determine the REE content in fine grains of materials.

Keywords: Rare Earth Elements (REE), screening, rock materials

1. Wprowadzenie

Pierwiastki ziem rzadkich (REE – Rare Earth Elements) to grupa pierwiastków, w skład której wchodzi lantanowce skand i itr. Pierwiastki te cieszą się wielkim zainteresowaniem, które stale rośnie. Zainteresowanie to jest związane z szeregiem pożądanych własności tych pierwiastków. Własności te są wykorzystywane w wielu nowoczesnych technologiach. Istnieje podział tych pierwiastków na lekkie pierwiastki ziem rzadkich – LREE (La-Eu) oraz na ciężkie pierwiastki ziem rzadkich – HREE (Gd–Lu i Y) [1]. W literaturze występuje również inny, bardziej precyzyjny podział, częściej wykorzystywany przy ekstrakcji: lekkie pierwiastki ziem rzadkich – LREE (La–Pm), średnie pierwiastki ziem rzadkich – MREE (Sm–Gd), ciężkie pierwiastki ziem rzadkich – HREE (Tb–Sc i Y) [2].

Pierwiastki ziem rzadkich są pierwiastkami szeroko rozpowszechnionymi w przyrodzie. Jednakże, głównym problemem w ich pozyskiwaniu jest to, że występują najczęściej w niskich koncentracjach. Złóża charakteryzujące się wysoką koncentracją tych pierwiastków występują bardzo rzadko. Aktualnie Polska posiada kilka rozpoznanych zasobów surowcowych, które nie mogą stanowić ekonomiczne uzasadnione źródło pozyskiwania REE. Ich występowanie w postaci ubogich złóż ogranicza się do rejonu Szklarskiej Poręby, Sudetów, okolic Białegostoku oraz piasków plaż morza Bałtyckiego. Za potencjalne źródło metali ziem rzadkich uznawane są hałdy odpadów z przemysłu fosfogipsowego



oraz popioły z elektrowni ze spalania i współspalania węgla. Odpady te stanowią istotne źródło odzysku pierwiastków ziem rzadkich. W związku z tym Instytut Techniki Górniczej KOMAG podjął prace poszukiwawcze źródeł pozyskiwania pierwiastków ziem rzadkich w Polsce. Badania dotyczące odzysku pierwiastków ziem rzadkich były już prowadzone m. in. przez GiG, PAN, AGH [3, 4, 5].

Ze względu na stwierdzone występowanie pierwiastków ziem rzadkich w surowcach skalnych na świecie [6, 7, 8], podjęto próbę badań polskich surowców. Perspektywicznymi miejscami pozyskiwania pierwiastków ziem rzadkich w Polsce mogą być aktualnie eksploatowane złoża surowców skalnych. Istniejące ciągi technologiczne mogą posłużyć jako etap klasyfikacji wstępnej, surowego materiału ze złoża. Nawet niska zawartość minerałów zawierających pierwiastki ziem rzadkich, stwarza możliwość ekonomicznie uzasadnionej inwestycji w maszyny i urządzenia do separacji. Aktualnie działające zakłady górnicze na świecie eksploatują złoża o koncentracji pierwiastków ziem rzadkich powyżej 500 ppm [9].

Badania będące przedmiotem niniejszego rozdziału skierowane są na potwierdzenie występowania pierwiastków ziem rzadkich w wybranych surowcach skalnych. Występowanie pierwiastków ziem rzadkich w surowcach pochodzenia naturalnego zależna jest od obecności minerałów ziem rzadkich, takich jak [10]:

- bastnazyt,
- monacyt,
- ksenotym,
- apatyt i inne

oraz zależy również od obecności zaadsorbowanych jonów pierwiastków ziem rzadkich (minerały sorpcyjno-ilaste).

W przeróbce mechanicznej surowców zawierających pierwiastki ziem rzadkich wykorzystuje się między innymi: separatory stożkowe, wzbogacalniki strumieniowo-zwojowe, maszyny flotacyjne, separatory magnetyczne, separatory elektrostatyczne czy separatory Multi-Gravity. Wymienione maszyny i urządzenia, można podzielić ze względu na sprawność wzbogacania. Do urządzeń o względnie małej sprawności wzbogacania należy zaliczyć separatory stożkowe oraz wzbogacalniki strumieniowo-zwojowe. Urządzeniami o względnie wysokiej sprawności wzbogacania są np. separatory magnetyczne bądź separatory elektrostatyczne. Jednakże podział urządzeń ze względu na sprawność wzbogacania nie determinuje ich kolejności zastosowania w ciągach technologicznych [11].

Badania wykazały, że pierwiastki ziem rzadkich mogą koncentrować się w ziarnach o mniejszych wielkościach [12]. Z tego powodu przed skierowaniem materiału do wzbogacania powinno się zbadać rozkład interesujących składników (REE) w klasach ziarnowych. Jeżeli wykaże się wyższą zawartość pierwiastków ziem rzadkich, w konkretnej klasie ziarnowej należy ją wydzielić z całości materiału i następnie poddać wzbogacaniu.

2. Cel badań

Głównym celem prac badawczych prowadzonych w Instytucie Techniki Górniczej KOMAG jest zidentyfikowanie takiego materiału, który poddany procesom przeróbczym pozwoli uzyskać koncentrat zawierający około 60% minerałów ziem rzadkich. Według literatury warunkiem przydatności materiału, w celu uzyskania pierwiastków ziem rzadkich o wysokiej czystości, jest uzyskanie około 60% minerałów ziem rzadkich w koncentracie po przeróbce mechanicznej [13]. Aby zrealizować ten cel sporządzony został następujący plan badań:



- a. Wyodrębnienie próbek reprezentatywnych z pozyskanych materiałów. Analiza próbek pod kątem zawartości pierwiastków ziem rzadkich. Wyznaczenie trzech materiałów o najwyższej zawartości REE.
- b. Wydzielenie klas ziarnowych 0,045-0 mm z wyznaczonych wcześniej próbek. Analiza wydzielonych drobnych klas ziarnowych materiałów pod względem zawartości pierwiastków ziem rzadkich oraz zbadanie, czy w najdrobniejszych ziarnach badanego surowca pierwiastki ziem rzadkich koncentrują się w większym stopniu.
- c. Analiza wyników otrzymanych w podpunktach a. i b. Określenie przydatności nowych materiałów. Podsumowanie przeprowadzonych prac.

3. Pierwiastki ziem rzadkich w surowcach skalnych – analiza literatury

W przyrodzie brak jest złóż pierwiastków ziem rzadkich w czystej postaci. Pierwiastki te najczęściej występują w postaci minerałów bądź związków powstałych po jonizacji minerałów. Na dzień dzisiejszy nauce znane jest więcej niż 250 minerałów zawierających pierwiastki ziem rzadkich. Z powodu ich niewielkiego nagromadzenia, nieliczne z nich nadają się do eksploatacji. Aktualnie eksploatowane są złoża zawierające głównie następujące minerały: bastnazyt, monacyt, ksenotym oraz minerały sorpcyjno-ilaste [14, 6]. Minerały te zostały scharakteryzowane w dalszej części publikacji.

Bastnazyt należy do grupy minerałów fluorowęgłanowych. Wzór chemiczny jest następujący: $CeCO_3(OH,F)$. Cer może być zastępowany przez inne lekkie pierwiastki ziem rzadkich (LREE) np. lantan. Mineral ten można odnaleźć w skałach magmowych, takich jak pegmatyty czy granity. Występuje on również w skałach metamorficznych, w strefach, gdzie dominującą rolę odgrywa metamorfizm kontaktowy [15]. Wraz z tym minerałem mogą współwystępować inne minerały zawierające pierwiastki ziem rzadkich, takie jak allanit lub fluoceryt [16].

Monacyt należy do grupy minerałów fosforanowych. Wzór chemiczny jest następujący: $(Ce,La,Nd,Th)(PO_4)$. Cer, lantan, neodym oraz tor występują wymiennie w strukturze minerału. Mineral ten najczęściej występuje jako mineral akcesoryczny. Najczęściej jest spotykany w skałach magmowych lub metamorficznych np. granit, pegmatyt, bazalt, łupki oraz gnejs [17, 18, 19, 20]. Monacyt można również spotkać jako składnik skał osadowych. Mineral ten jest jednym z minerałów bardziej odpornych na działanie atmosfery. Wskutek wietrzenia skał macierzystych, zawierających monacyt, może dochodzić do akumulacji minerału w materiale pozostałym po tym procesie. Powstałe w ten sposób złoża okruchowe o odpowiednich zasobach, może być przedmiotem eksploatacji w celu pozyskania pierwiastków ziem rzadkich oraz toru [21].

Minerały sorpcyjno-ilaste są to minerały o bardzo niewielkich rozmiarach. Dzięki niewielkim rozmiarom ziaren tych minerałów oraz dużej powierzchni właściwej, są one w stanie adsorbować znaczne ilości jonów związków chemicznych. Do powstania złóż minerałów sorpcyjno-ilastych zawierających pierwiastki ziem rzadkich dochodzi w trakcie wietrzenia skał. Zachodzi wtedy jonizacja związków tych pierwiastków i następnie ich adsorpcja na powierzchniach minerałów sorpcyjno-ilastych. Głównymi skałami macierzystymi minerałów sorpcyjno-ilastych są skały magmowe – granity [7]. Minerały te są jednym z głównych źródeł pozyskiwania ciężkich pierwiastków ziem rzadkich. Ze względu na słabsze (sorpcyjne) związanie jonów pierwiastków ziem rzadkich, pozyskanie koncentratu tych pierwiastków jest znacznie łatwiejsze [22]. Złoża minerałów sorpcyjno-ilastych, głównie znajdujących się w Chinach składają się z ilów (40-70%). Iły znajdujące się w tych złożach to haloizyt (25-50%), illit (5-20%), kaolinit (5-10%) oraz montmorylonit (<1%) [23]. Haloizyt należy do glino-krzemianów warstwowych z podgrupy kaolinitu. Występuje on bardzo rzadko w czystej, jednorodnej



postaci, najczęściej jest minerałem towarzyszącym kaolinitowi, ale także minerałom żelazonośnym, skaleniom i piaskom kwarcowym.

Ksenotym należy do grupy minerałów fosforanowych. Wzór chemiczny jest następujący: YPO_4 . Jednymi z głównych cech tego minerału jest zawartość itru sięgająca powyżej 50% oraz niska zawartość lekkich pierwiastków ziem rzadkich. W porównaniu do monacytu posiada znacznie niższą zawartość toru [24]. Minerał ten najczęściej można spotkać jako minerał akcesoryczny w skałach magmowych. Ksenotym może również występować w złożach okrucowych, których geneza jest podobna do genezy złóż okrucowych zawierających monacyt [25]. Wykazano, że w ksenotymie może znajdować się również wolfram oraz pierwiastki promieniotwórcze, takie jak uran oraz tor [26].

Ksenotym, monacyt oraz bastnazyt są minerałami mogącymi występować w skałach, takich jak granit, bazalt, pegmatyt i innych wymienionych powyżej. Poniżej scharakteryzowano materiały, które zostały wykorzystane do badań.

Granit jest głębinową skałą magmową o budowie jawnokrystalicznej. Skała ta powstaje z powolnej krystalizacji magmy pod powierzchnią Ziemi. Głównymi minerałami granitu są ortoklaz, plagioklaz, kwarc i biotyt. Zawartość pierwiastków ziem rzadkich w tej skale zależy od zawartości minerałów akcesorycznych. Część minerałów akcesorycznych granitu zawiera REE. Są nimi między innymi: monacyt, ksenotym, allanit, tytanit oraz anataz [27, 28].

Bazalt jest to zasadowa skała lita wylewna (wulkaniczna) o strukturze bardzo drobnoziarnistej (skrytokrystaliczna) lub afanitowej, czasem porfirowej. Głównymi minerałami tej skały są piroksen, plagioklaz, mika, amfibol. W wielu pracach wykazano obecność pierwiastków ziem rzadkich w skałach bazaltowych [8, 29, 30]. Obecność pierwiastków ziem rzadkich również w tych skałach jest związana z zawartością minerałów akcesorycznych [31].

4. Charakterystyka materiałów wykorzystanych w badaniach

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury dokonano wyboru materiałów, które zostały wykorzystane do badań. Wybrano następujące kruszywa ze złóż magmowych: granit, bazalt; kruszywa ze złóż osadowych: piaski; minerał ilasty: haloizyt. Charakterystykę tych materiałów przedstawiono poniżej.

- Granit – kopalnia granitu 1

Kopalnia ta produkuje kruszywa granitowe o wielu zakresach uziarnienia. Złoże kopalni jest urabiane za pomocą robót wiertniczo-strzałowych. Technologia zakładu obejmuje wielostopniową klasyfikację oraz kruszenie. Materiał wykorzystany w badaniach jest jednym z produktów handlowych kopalni: kruszywo granitowe 2-0 mm, masa próbki: 20 kg. Granit został pobrany przez załogę kopalni.

- Bazalt – kopalnia bazaltu 1, kopalnia bazaltu 2

Kopalnie te produkują kruszywa bazaltowe o wielu zakresach uziarnienia. Złoże kopalń są urabiane za pomocą robót wiertniczo-strzałowych. Technologia zakładów obejmuje wielostopniową klasyfikację oraz kruszenie. Materiały wykorzystane w badaniach są jednymi z produktów handlowych kopalni: kruszywo bazaltowe 2-0 mm, masa próbek: 20 kg. Kruszywa zostały pobrane przez załogę kopalń.

- Haloizyt – kopalnia haloizytu 1

Obecnie na świecie zaledwie kilka kopalń wydobywa ten minerał. Haloizyt ze złoże kopalni stanowi produkt wietrzenia skał bazaltowych. Kopalnia ta jest kopalnią odkrywkową. Surowiec ma jednorodny skład w całym przekroju, brak jest przerostów i wtrąceń typu żyłowego.



Skład mineralny kopaliny jest następujący:

- haloizyt: 75-80%,
- tlenki żelaza (głównie hematyt i magnetyt): 18-22%,
- tlenki żelaza i tytanu (głównie ilmenit): 2-4%.

Materiał wykorzystany do badań, jest surowym materiałem, pobranym ze złoża, przez załogę kopalni. Próbka materiału ważyła 20 kg.

- Piasek 1 – kopalnia piasku 1

Kopalnia eksploatuje złożo piaskowo-żwirowe. Technologia zakładu obejmuje wydobycie surowego materiału ze złoża za pomocą pogłębiarki ssącej – refulera. Następnie materiał przechodzi wiele etapów płukania, klasyfikacji i odwadniania. Wykorzystywanymi urządzeniami do tego celu są m.in. przesiewacze wibracyjne, odwadniacz kołowy czy klasyfikator pulsacyjny. Materiał użyty w badaniach jest to przepad z sit klasyfikatora pulsacyjnego o uziarnieniu <2 mm, masa próbki: 20 kg. Piasek został pobrany przez załogę żwirowni.

- Piasek 2 – kopalnia piasku 2

Kopalnia piasku eksploatuje złożo, którego kopalina główną jest piasek podsadzkowy, a kopalina towarzyszącą mieszanka piaskowo-żwirowa. Złożo jest urabiane za pomocą koparki wielonaczyniowej. Następnie materiał jest transportowany na zakład przerobczy, gdzie przechodzi proces płukania, klasyfikacji i suszenia. Produktami handlowymi są: piaski budowlane, piaski płukane i suszone oraz żwiry. Surowy materiał został pobrany ze złoża przez pracowników Instytutu Techniki Górniczej KOMAG. Próbka materiału ważyła 20 kg.

5. Badania zawartości pierwiastków ziem rzadkich

W pierwszej kolejności dokonano pomniejszenia próbek badawczych do 0,5 kg za pomocą metody kwartowania. Uzyskane w ten sposób próbki zostały przebadane pod względem zawartości pierwiastków ziem rzadkich. Badania zawartości REE zostały przeprowadzone w Laboratorium Inżynierii Materiałowej i Środowiska w ITG KOMAG. Próbki uzyskanych materiałów były poddane mineralizacji w układzie zamkniętym, na mokro.

Urządzeniem wykorzystywanym do tego celu był mineralizator mikrofalowy. Jakość roztwarzania badanych próbek była poddana ocenie wizualnej. W wyniku procesu mineralizacji uzyskano dla większości próbek bezbarwny i klarowny roztwór. Badania zawartości pierwiastków ziem rzadkich wykonano metodą spektrometrii mas, z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). Otrzymane wyniki przedstawiono w tabelach 1 i 2 oraz na rysunku 1. Na czerwono zaznaczono HREE, na pomarańczowo MREE, a na niebiesko LREE.

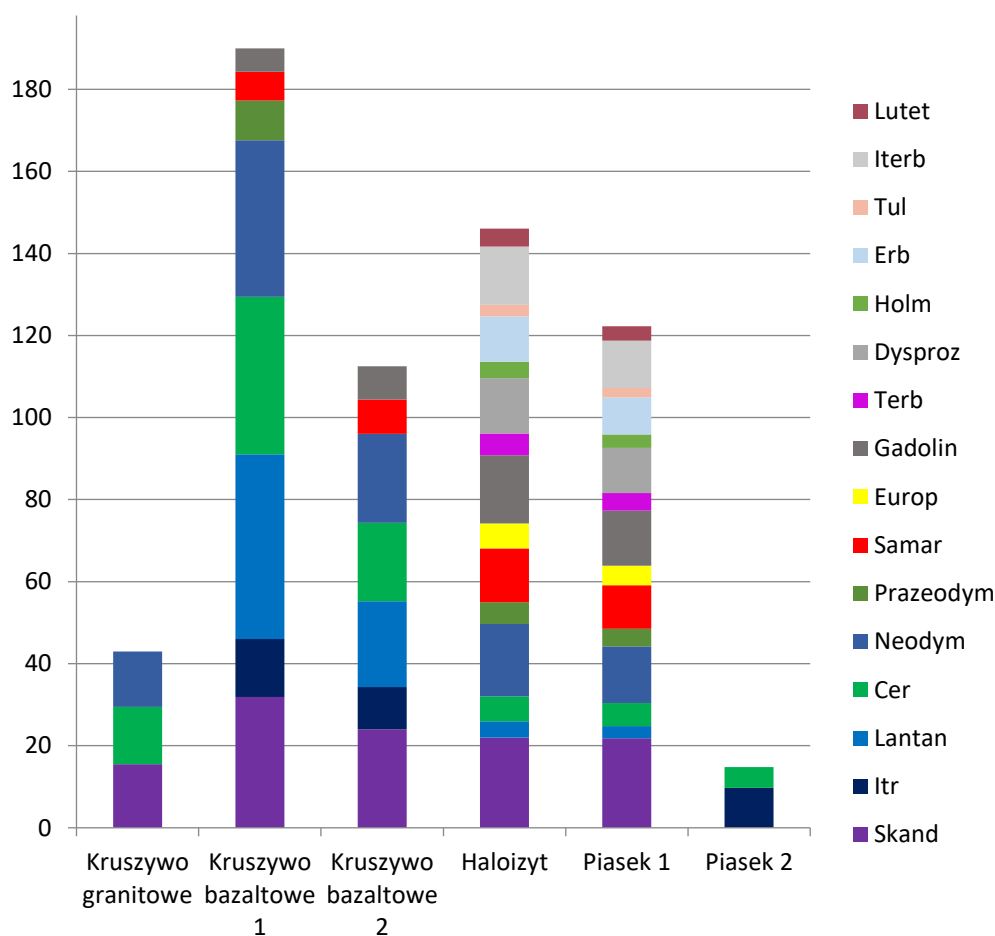
W tabeli 2 przedstawiono zsumowane zawartości HREE, MREE oraz LREE.



Zestawienie wyników analizy zawartości pierwiastków ziem rzadkich w surowych materiałach

Tabela 1

Identyfikacja próbki	Zawartość pierwiastków ziem rzadkich [ppm]					
	Sc	Y	La	Ce	Nd	Pr
Kruszywo granitowe	15,5	-	-	14,0	13,5	-
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
	-	-	-	-	-	-
	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma=43,0$	
	-	-	-	-		
Kruszywo bazaltowe 1	31,9	14,1	45,0	38,4	38,2	9,7
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
	7,0	-	5,7	-	-	-
	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma=190,0$	
	-	-	-	-		
Kruszywo bazaltowe 2	24,0	10,3	20,9	19,1	21,7	-
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
	8,4	-	8,1	-	-	-
	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma=112,5$	
	-	-	-	-		
Haloizyt	22,0	-	4,0	6,1	17,6	5,4
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
	13,1	6,1	16,6	5,3	13,5	4,0
	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma=146,2$	
	11,1	2,8	14,2	4,4		
Piasek 1	21,8	-	3,0	5,6	13,9	4,3
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
	10,7	4,8	13,4	4,3	11,0	3,3
	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma=122,5$	
	9,1	2,3	11,5	3,5		
Piasek 2	Sc	Y	La	Ce	Nd	Pr
	-	9,7	-	5,1	-	-
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
	-	-	-	-	-	-
	Er	Tm	Yb	Lu	$\Sigma=14,8$	
	-	-	-	-		



Rys. 1. Zbiorczy wykres wyników analizy zawartości pierwiastków ziem rzadkich w surowych materiałach

[Źródło: opracowanie własne]

Spośród badanych próbek, najwyższą sumaryczną zawartość pierwiastków ziem rzadkich posiada kruszywo bazaltowe i jest to 190,0 ppm. Następnym materiałem, w kolejności pod względem sumarycznej zawartości badanych pierwiastków jest haloizyt – 146,03 ppm i piasek 1 – 122,22 ppm. Z tych materiałów zostaną wydzielone klasy ziarnowe 0,045-0 mm.

**Summaryczne zawartości HREE, MREE oraz LREE w surowych materiałach**

Tabela 2

Identyfikacja próbki	Zawartość pierwiastków ziem rzadkich [ppm]		
	HREE	MREE	LREE
Kruszywo granitowe	15,5	0	27,5
Kruszywo bazaltowe 1	46,0	12,7	131,3
Kruszywo bazaltowe 2	34,3	16,5	61,7
Haloizyt	77,3	35,8	33,1
Piasek 1	66,8	28,9	26,8
Piasek 2	9,7	0	5,1

W celu uzyskania klas ziarnowych 0,045-0 mm wykorzystano laboratoryjny przesiewacz wibracyjny. Za pomocą metody kwartowania wydzielono próbki o masie 1 kg: kruszywa bazaltowego, haloizytu oraz piasku. Proces przesiewania prowadzony był na mokro. Po zakończeniu procesu, produkty wysuszono w suszarce elektrycznej i wyznaczono ich wychody masowe. Następnie obliczono wychody procentowe uzyskanych klas ziarnowych, przedstawione w poniższej tabeli 3.

Wychody klas ziarnowych 0,045-0 mm w próbkach haloizytu, piasku oraz bazaltu

Tabela 3

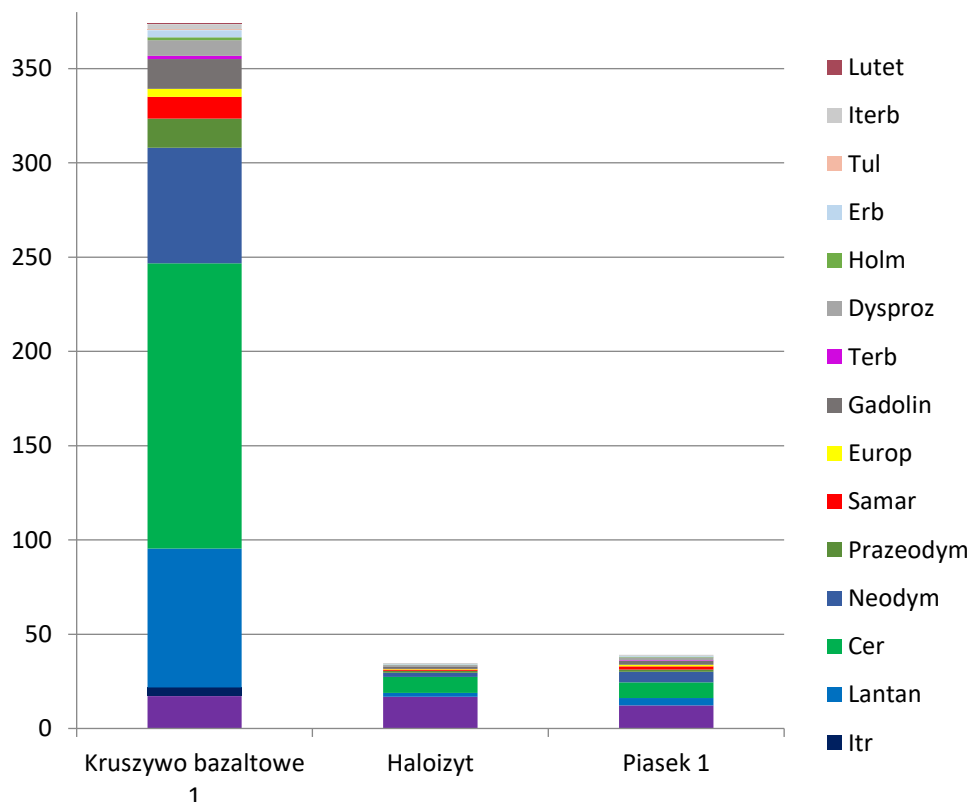
Identyfikacja próbki	Wychód klasy 0,045-0 mm [%]
Bazalt	11,5
Haloizyt	38,7
Piasek	0,65

Po wyznaczeniu wychodów materiału w klasie 0,045-0 mm, zostały one przeanalizowane pod względem zawartości pierwiastków ziem rzadkich. Wykorzystano metodykę ICP-MS opisaną na początku tego rozdziału. Zestawienie wyników analizy przedstawiono w tabelach 4 i 5 oraz na rysunku 2.

Wyniki analizy zawartości pierwiastków ziem rzadkich w klasach ziarnowych 0,045-0 mm

Tabela 4

Rodzaj próbki	Zawartość pierwiastków ziem rzadkich [ppm]					
	Sc	Y	La	Ce	Nd	Pr
Kruszywo bazaltowe 1	17,2	4,6	73,6	151,4	61,3	15,4
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
	11,6	4,3	15,8	1,7	8,4	1,5
	Er	Tm	Yb	Lu	Σ=374,3	
Haloizyt	16,9	-	2,0	8,4	2,3	1,0
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
	0,7	0,3	1,0	0,1	0,9	0,1
	Er	Tm	Yb	Lu	Σ=34,7	
Piasek	12,3	-	3,9	8,3	5,6	1,2
	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
	1,6	1,0	2,0	0,3	1,6	0,3
	Er	Tm	Yb	Lu	Σ=39,2	



Rys. 2. Zestawienie wyników analizy zawartości pierwiastków ziem rzadkich

[Źródło: opracowanie własne]

**Sumaryczne zawartości HREE, MREE oraz LREE w surowych materiałach**

Tabela 5

Identyfikacja próbki	Zawartość pierwiastków ziem rzadkich [ppm]		
	HREE	MREE	LREE
Kruszywo bazaltowe 1	40,9	31,7	301,7
Haloizyt	19,0	2,0	13,7
Piasek 1	15,6	4,6	19,0

6. Analiza otrzymanych wyników

Badania kruszywa granitowego wykazały sumaryczną zawartość pierwiastków ziem rzadkich wynoszącą 43,0 ppm, na którą składają się 3 pierwiastki tj. skand 15,5 ppm, cer 14,0 ppm, neodym 13,5 ppm. Na sumaryczną zawartość pierwiastków ziem rzadkich w kruszywie bazaltowym 1 (190,0 ppm) składa się 8 poszczególnych pierwiastków, spośród których największą koncentrację wykazuje lantan i jest to 45,0 ppm. Kruszywo bazaltowe 2 posiada zawartość REE wynoszącą 112,5 ppm, na którą składa się 7 pierwiastków. Spośród pierwiastków, których obecność stwierdzono w kruszywie bazaltowym 2 najwyższą zawartość posiada pierwiastek skand 22,0 ppm. Haloizyt posiada zawartość REE na poziomie 146,2 ppm, na którą składa się 15 pierwiastków. Najwyższą koncentrację spośród 15 pierwiastków posiada skand – 24,0 ppm. Piasek 1 wykazał zawartość REE wynoszącą 122,5 ppm, na którą składa się 15 pierwiastków, spośród których najwyższą zawartość posiada skand – 21,8 ppm. Piasek 2 wykazał koncentrację REE, która wyniosła 14,8 ppm. Spośród wszystkich 16 badanych pierwiastków ziem rzadkich w tym materiale stwierdzono obecność tylko itru 9,7 ppm oraz ceru 5,1 ppm.

W tabeli 2 przedstawiono udział ciężkich, średnich i lekkich pierwiastków ziem rzadkich w badanych surowych materiałach. Kruszywa łamane pochodzenia magmowego: kruszywo granitowe oraz kruszywo bazaltowe posiadają większe powinowactwo do lekkich pierwiastków ziem rzadkich (LREE) ze względu na ich najwyższą koncentrację. Pozostałe materiały jakimi są haloizyt, piasek 1 oraz piasek 2 posiadają większe powinowactwo do ciężkich pierwiastków ziem rzadkich (HREE) ze względu na ich najwyższą koncentrację.

Spośród badanych surowych próbek materiałów, najwyższą sumaryczną zawartość pierwiastków ziem rzadkich posiada kruszywo bazaltowe i jest to 190,0 ppm. Następnym materiałem, w kolejności pod względem sumarycznej zawartości badanych pierwiastków jest haloizyt – 146,2 ppm i piasek 1 – 122,5 ppm. Najniższe sumaryczne zawartości pierwiastków ziem rzadkich zostały stwierdzone dla kruszywa granitowego – 43,0 ppm oraz dla piasku 2 14,8 ppm.

Do badań zawartości pierwiastków ziem rzadkich w klasie ziarnowej <0,045 mm zostały wybrane materiały: kruszywo bazaltowe 1, haloizyt oraz piasek 1. Najwyższą zawartość ziaren <0,045 mm posiada haloizyt – 38,7 %, a najniższą piasek 1 – 0,65 %. Spodziewany wzrost zawartości pierwiastków ziem rzadkich został osiągnięty tylko w przypadku kruszywa bazaltowego z kopalni bazaltu 1. Sumaryczna koncentracja poszukiwanych pierwiastków w tym materiale wzrosła ze 190,0 ppm do 374,3 ppm, co daje wzrost o około 97% (stopień wzbogacenia klasy ziarnowej w stosunku do całej próbki- 1,97). Na podstawie tabeli 5 można stwierdzić, że w największym stopniu wzrosła koncentracja lekkich pierwiastków ziem rzadkich. Przed odsianiem klasy ziarnowej 0,045-0 mm, w surowym



materiale lekkie pierwiastki ziem rzadkich stanowiły 68% całości. W uzyskanej klasie ziarnowej lekkie pierwiastki ziem rzadkich obejmowały 81% całości. Uzyskany wzrost koncentracji jest niewystarczający do dalszego wykorzystania kruszywa bazaltu w celu uzyskania pierwiastków ziem rzadkich z zyskiem.

7. Podsumowanie

W 2009 r. międzynarodowa Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju umieściła pierwiastki ziem rzadkich na liście tzw. surowców strategicznych. Unia Europejska w 2020 r. opublikowała listę surowców krytycznych dla Unii, surowców o znaczeniu strategicznym dla rozwoju nowoczesnych technologii. Na liście tej znalazły się m.in. pierwiastki ziem rzadkich. Ze względu na kluczowe znaczenie tych pierwiastków niezbędne jest poszukiwanie alternatywnych źródeł ich pozyskiwania. Z tego powodu przeprowadzono badania zawartości pierwiastków ziem rzadkich w surowcach skalnych.

Przeprowadzone badania miały na celu określenie czy w analizowanych surowcach skalnych znajdują się pierwiastki ziem rzadkich o koncentracji umożliwiającej ich odzysk z korzyścią ekonomiczną. Wyniki przeprowadzonych badań jednoznacznie wskazują na obecność pierwiastków ziem rzadkich w badanych próbkach materiałów. Wyniki badań wskazują na przewagę zawartości lekkich pierwiastków ziem rzadkich (LREE) w kruszywie bazaltowym 1 i 2 oraz kruszywie granitowym, a z kolei w haloizycie oraz piasku 1 i 2 w przewadze występują ciężkie pierwiastki ziem rzadkich (HREE). Ponadto, stwierdza się, że najczęściej występującym pierwiastkiem jest cer, ponieważ został oznaczony we wszystkich próbkach badanych materiałów.

W dalszej części badań wytypowano trzy materiały o najwyższej zawartości badanych pierwiastków, z których wyodrębniono klasy ziarnowe 0,045-0 mm. Założono, że w najdrobniejszej klasie ziarnowej koncentracja REE będzie najwyższa. Jednakże, w materiałach: haloizyt 1 oraz piasek 1 zaobserwowano spadek zawartości pierwiastków ziem rzadkich. Jedyny, zanotowany wzrost zawartości poszukiwanych pierwiastków uzyskano dla kruszywa bazaltowego 1. Zawartość poszukiwanych pierwiastków w tym materiale wzrosła z 190,0 do 374,3 ppm, co daje wzrost o około 97%.

Uzyskiwane zawartości pierwiastków ziem rzadkich w pobranych materiałach mieszczą się w granicy 14,8-190,0 ppm. Nawet w przypadku materiału zawierającego największą koncentrację jakim jest kruszywo bazaltowe, jest ona zbyt mała, aby przeprowadzić odzyskiwanie pierwiastków ziem rzadkich z zyskiem (brak przydatności). Spodziewany, wzrost zawartości badanych pierwiastków w najdrobniejszych ziarnach materiałów uzyskano tylko w przypadku kruszywa bazaltowego. Uzyskana, wyższa koncentracja poszukiwanych pierwiastków również jest niewystarczająca do przeprowadzenia uzasadnionej ekonomicznie ekstrakcji pierwiastków ziem rzadkich.

Literatura

1. King H.: <https://geology.com/articles/rare-earth-elements/>, dostęp: 30.04.2020
2. Koltun P., Tharumarajah A.: Life Cycle Impact of Rare Earth Elements, ISRN Metallurgy 2014, s. 1-10.
3. Całus-Moszek J., Białecka B.: Potencjał i zasoby metali ziem rzadkich w świecie oraz w Polsce. Artykuł przeglądowy, Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko / Główny Instytut Górnictwa 4/2012, s. 61-72.



4. Jarosiński A.: Możliwości pozyskiwania metali ziem rzadkich w Polsce, *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN*, 92/2016, s. 75-88.
5. Jarosiński A., Tora B.: Możliwości pozyskiwania wysokoprocentowych koncentratów metali ziem rzadkich w Polsce: aspekty surowcowo-technologiczne pozyskiwania metali ziem rzadkich w warunkach krajowych, *Inżynieria mineralna*, 2/2017, s. 93-100.
6. Jordens A., Cheng Y., Waters K.: A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, *Minerals Engineering* 41/2013, s. 97-114.
7. Gupta C., Krishnamurthy N.: Extractive metallurgy of rare earths, *International Materials Reviews* 37(1)/1992, s. 197-248.
8. Sanematsu K., Moriyama T., Sotouky L., Watanabe Y.: Mobility of Rare Earth Elements in Basalt-Derived Laterite at the Bolaven Plateau, Southern Laos, *Resource Geology* 61(2)/2011, s. 140-158.
9. Ganguli R., Cook D.: Rare earths: A review of the landscape, *MRS Energy & Sustainability* 5/2018.
10. P. Friebe: Badania zawartości pierwiastków ziem rzadkich w wybranych materiałach oraz ich odzysk, materiały niepublikowane ITG KOMAG 2019.
11. P. Friebe: Separacja minerałów zawierających pierwiastki ziem rzadkich, materiały niepublikowane ITG KOMAG 2018.
12. Cavalcante F., Belviso C., Piccarreta G., Fiore S.: Grain-Size Control on the Rare Earth Elements Distribution in the Late Diagenesis of Cretaceous Shales from the Southern Apennines (Italy), *Journal of Chemistry* 2014, s. 1-11.
13. <https://www.britannica.com/science/rare-earth-element/Preparation-of-the-metals>, dostęp: 30.04.2020
14. Gupta C., Krishnamurthy N.: Extractive metallurgy of rare earths. Boca Raton: CRC 2005, s. 73-77.
15. Turlin F., André-Mayer A., Moukhsil A., Vanderhaeghe O., Gervais F.: Unusual LREE-rich, peraluminous, monazite- or allanite-bearing pegmatitic granite in the central Grenville Province, Québec, *Ore Geology Reviews* 89/2017, s. 627-667.
16. Encyclopaedia Britannica, <https://www.britannica.com/science/bastnaesite>, dostęp: 09.10.2019.
17. Broska I., Kubiš M., Williams C., Konečný P.: The compositions of rock-forming and accessory minerals from the Gemic granites, *Bulletin of the Czech Geological Survey* 77/2002, s. 147-155.
18. René M.: REE and Y Mineralogy of the Krudum Granite Body, *Minerals* 8(7)/2018.
19. Mckeough M., Lentz D., Mcfarlane Ch., Brown J.: Geology and evolution of pegmatite-hosted U–Th ± REE–Y–Nb mineralization, Kulyk, Eagle, and Karin Lakes region, Wollaston Domain, northern Saskatchewan, Canada: examples of the dual role of extreme fractionation and hybridization processes, *Journal of Geosciences* 58/2013, s. 321-346.
20. Overstreet W.: The Geologic Occurrence Of Monazite, U.S. Govt. Print. Off. 1967, s. 38-42.
21. <https://geology.com/minerals/monazite.shtml>, dostęp: 30.03.2019.
22. Yaraghi A., Ariffin K., Baharun N.: A Short Review on REE Recovery from Ion-Adsorption Clay, *Aspects in Mining and Mineral Science*, vol. 2(5)/2019.
23. Gao Y., Fan Ch., Xu H.: Experimental study on adsorption of rare earth elements on kaolinite and halloysite, *Acta geologica sinica* 91/2017, s. 80-82.
24. http://nevada-outback-gems.com/mineral_information/Xenotime_mineral_info.htm, dostęp: 19.06.2019



25. Sibon M., Jamil H., Umor M., Hassan W.: Heavy mineral distribution in stream sediment of tapah Area, in Proc. AIP Conference Proceedings 1571 411/2013, s. 411-419.
26. Verplanck P., Hitzman M.: Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits, *Ore Geology Reviews*, vol 81(1)/2017, s. 396-399.
27. Ghaffar A.: Enrichment of rare earth and radioactive elements concentration in accessory phases from alkaline granite, South Sinai- Egypt, *Journal of African Earth Science* 147/2018, s. 393-401.
28. Tanaka T.: Geological significance of rare earth elements in Japanese 43geosynclinals basalts, *Contributions to Mineralogy and Petrology* 52/1975, s. 233-246.
29. Frey F., Haskin M., Poetz J., Haskin L.: Rare Earth abundances in some basic rocks, *Journal of Geophysical Research* 73/1968, s. 6085-6098.
30. Zhang Y., Yu K., Qian H.: LA-ICP-MS Analysis of Clinopyroxenes in Basaltic Pyroclastic Rocks from the Xisha Islands, Northwestern South China Sea, *Minerals* 8(12)/2018, s. 575.
31. Adamczyk Z., Białecka B., Całus-Moszek J., Komorek J, Lewandowska M.: Rare earth elements of Orzeskie beds of south-west part Upper Silesian Coal Basin (Poland), *Archives of Mining Sciences* 60/2015, s. 157-172.