

Żużel hutniczy – niebezpieczny odpad, wartościowy surowiec czy źródło cennych informacji?

Jakub Kierczak¹, Anna Potysz¹, Anna Pietranik¹



J. Kierczak



A. Potysz



A. Pietranik

Metallurgical slag – hazardous waste, valuable raw material or a source of useful information? Prz. Geol., 73: 829–836; doi: 10.7306/2025.89

Abstract. Metallurgical slags are a byproduct of metal ore smelting and are classified as waste from thermal processes. The production of one tonne of copper or lead generates approximately two tonnes of slag. During thousands of years of metallurgy, vast amounts of slags have been produced and deposited in slag heaps. Although slags contain significantly less metal than the corresponding ores, their metal concentrations are still higher than those found in barren rocks. Slags have gained increasing significance in the search for alternative metal sources and with growing environmental awareness. Due to their similarity to igneous rocks, they can be studied

using classical methods of Earth sciences. Results of those studies support the development of metal recovery technologies and enhance our understanding of element cycles in environments affected by human activity. Moreover, research on historical slags provides valuable insights into the development of ancient civilizations. Studying slags not only contributes to better management of metallurgical waste but also offers important knowledge about both the past and future use of mineral resources.

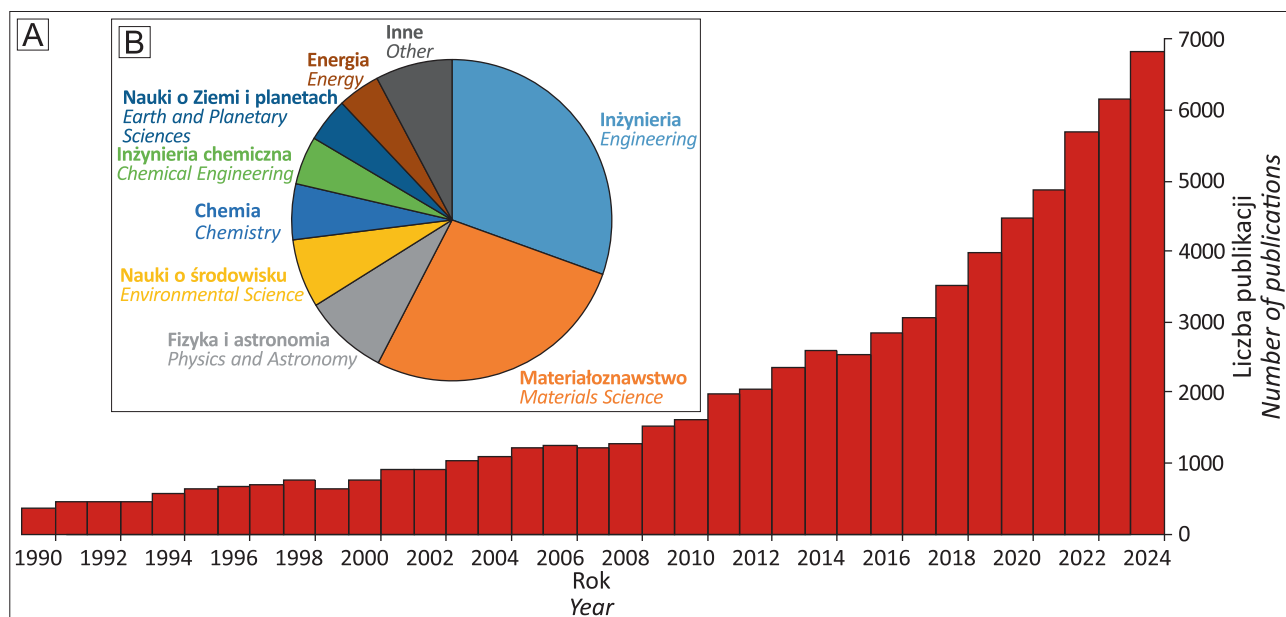
Keywords: metallurgical slag, chemical and phase characterization, secondary raw materials, environmental impact of slag, metal recovery

Wydobycie i przetwarzanie surowców mineralnych ma ogromne znaczenie dla współczesnej gospodarki i umożliwia ciągły rozwój naszej cywilizacji. Procesy te prowadzą jednak do powstawania szerokiej gamy produktów ubocznych, czyli różnego rodzaju odpadów, głównie przemysłowych. Jednym z nich jest żużel hutniczy generowany podczas przetapiania rud metali lub surowców wtórnych, takich jak: zużyte baterie, złom metalowy, płytki obwodów komputerowych. Wśród wielu klasyfikacji żużli najpopularniejsza opiera się na rodzaju rudy przetwarzanej w procesie metalurgicznym. Według tej klasyfikacji wyróżnia się m.in. żużle powstające w trakcie przeróbki rud żelaza i produkcji stali oraz żużle nieżelazne (Piatak i in., 2021). Na podstawie danych o globalnej produkcji żelaza i stali oszacowano, że w 2021 r. wyprodukowano od 530 do 690 mln t żużla (US Geological Survey, 2022). Żużle z przetwórstwa metali nieżelaznych powstają w znacznie mniejszych ilościach niż żużle żelazowo-stalownicze. Według informacji o całkowitej produkcji tych metali w ostatnich latach szacuje się, że roczna produkcja żużli miedziowych i ołowiowych wynosi odpowiednio ok. 20,5 i 5,5 mln t (Piatak, Ettler, 2021). Prawodawstwo europejskie traktuje podobnie żużle nieżelazne i żelazne. Zgodnie z klasyfikacją odpadów (Decyzja Komisji, 2000) wszystkie żużle należą do kategorii 10., czyli do odpadów z procesów termicznych. Większość żużli (żelazne, stalownicze, miedziowe) jest uznawana za odpady inne niż niebezpieczne, ale niektóre z nich (żużle cynkowo-ołowiowe) są klasyfikowane jako odpady niebezpieczne. Wynika to głównie z wysokiego stężenia pierwiastków metalicznych w tych ostatnich i możliwości ich uwolnienia do środowiska w wyniku wietrzenia.

W ostatnich dziesięcioleciach w literaturze naukowej obserwujemy ogromny wzrost zainteresowania badaniami żużli metalurgicznych. Słowo kluczowe żużel (*slag*) wprowadzone do bazy danych publikacji naukowych Scopus skutkuje pojawieniem się ponad 80 tys. wyników (stan na początek lutego 2025 r.). Szczególnie wyraźny wzrost liczby publikacji obserwujemy na przestrzeni ostatnich 15 lat (z 1536 w 2009 r. do 6836 w 2024 r.; ryc. 1A). Na podstawie analizy bazy Scopus, która klasyfikuje publikacje w różnych kategoriach tematycznych (ryc. 1B), można stwierdzić, że większość badań żużli hutniczych koncentruje się na ich ponownym wykorzystaniu. Ponad 50% publikacji zostało zakwalifikowanych do takich dyscyplin jak: inżynieria, materiałoznawstwo czy inżynieria chemiczna. Istotną część badań żużli hutniczych skupia się także na wpływie tych materiałów na środowisko (m.in. publikacje przypisane do dyscypliny nauki o środowisku). Ważne, szczególnie z punktu widzenia archeologii czy geologii, są również badania, które traktują żużle jako źródło cennych informacji. Na ich podstawie można uzyskać wartościowe dane na temat dawnych technologii stosowanych w hutnictwie, pochodzenia i rodzaju przerabianych rud oraz czynników, jakie mają wpływ na powstawanie (krystalizację) żużli oraz determinują ich stabilność w środowisku.

Celem niniejszego artykułu jest przegląd badań dotyczących żużli hutniczych prowadzonych przez naukowców z Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego (ING UW) oraz podkreślenie ich wkładu w rozwój wiedzy na ten temat. Artykuł ukazuje, że praca geologa może wykraczać poza tradycyjne badania skał i minerałów. Dzięki zastosowaniu klasycznych, stosowanych w naukach o Ziemi metod badawczych można z powodzeniem anali-

¹ Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski, pl. M. Borna 9, 50-204 Wrocław; jakub.kierczak@uwr.edu.pl; anna.potysz@uwr.edu.pl; anna.pietranik@uwr.edu.pl; ORCID ID: J. Kierczak – 0000-0002-3243-6832, A. Potysz – 0000-0002-7034-367X, A. Pietranik – 0000-0003-3990-8721



Ryc. 1. Liczba publikacji, które w tytule lub słowach kluczowych zawierają słowo żużel. **A** – liczba publikacji w latach 1990–2024, **B** – kategorie tematyczne publikacji. Źródło: Scopus: data dostępu: luty 2025 r.

Fig. 1. Number of publications that include the word 'slag' in the title or keywords. **A** – number of publications from 1990 to 2024, **B** – thematic categories of publications. Source: Scopus, access date: February 2025



Ryc. 2. Główne obszary tematyczne dla których podejmowane są badania żużli hutniczych

Fig. 2. Main research areas for which metallurgical slags are studied

zować materiały wytworzone przez człowieka. Takie badania pozwalają nie tylko określić wpływ żużli hutniczych na środowisko, ale także odpowiedzieć na pytania dotyczące ich potencjalnych zastosowań. Ponadto przyczyniają się do poszerzenia wiedzy o procesach zachodzących w przyrodzie oraz umożliwiają śledzenie rozwoju dawnych cywilizacji (ryc. 2).

METODY BADAŃ ŻUŻLI

Pod względem składu chemicznego i fazowego oraz struktur i tekstur żużle hutnicze można traktować jako syntetyczne odpowiedniki skał magmowych. Dlatego narzędzia oraz techniki analityczne opracowane do badania skał

i minerałów doskonale sprawdzają się również w przypadku żużli (Piatak i in., 2021). Niejednokrotnie, zwłaszcza w trakcie badań historycznych żużli hutniczych, pierwszy etap stanowią prace terenowe, które należy przeprowadzić z odpowiednią starannością i zadbać o to, aby pobierane próbki były reprezentatywne dla całego składowiska. Planowanie procesu pobierania próbek należy rozpocząć od precyzyjnego określenia celu badań, który determinuje zarówno wybór metody i strategii opróbowania, jak i zastosowane techniki analityczne, minimalną ilość próbki oraz liczbę próbek poddawanych dalszej analizie. W zależności od założonych celów badawczych strategię opróbowania mogą być losowe, systematyczne czy oparte na kryterium dostępności. Choć powszechnie pobiera się próbki punktowo, to ograniczeniem takiej strategii jest niedostateczne uchwycenie zmienności chemicznej i fazowej całości badanego materiału. Alternatywą są próbki kompozytowe, które zapewniają uśredniony obraz składu, lecz kosztem utraty informacji o różnorodności poszczególnych próbek. W przypadku badań składowisk żużla preferowane są strategię systematyczne lub mieszane, które umożliwiają bardziej reprezentatywne odwzorowanie składu całego składowiska (np. Derkowska i in., 2023).

Kolejny krok stanowi charakterystyka chemiczna i fazowa próbek. Podobnie jak w przypadku tradycyjnych

badań petrograficznych skał wstępne analizy są wykonywane najprostszymi metodami, czyli poprzez obserwacje makro- i mikroskopowe. W przypadku żużli hutniczych (zwłaszcza nieżelaznych) szczególnie wartościowe są obserwacje mikroskopowe prowadzone przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego w świetle odbitym, ponieważ fazy metaliczne są często istotnym składnikiem żużli. Jedną z najczęściej wykorzystywanych metod służących określeniu składu fazowego żużli jest dyfrakcja rentgenowska metodą proszkową (XRPD – *X-ray powder diffraction*, np. Kądziołka i in., 2020). Metoda ta jednak nie zawsze pozwala dokładnie scharakteryzować badany materiał, ponieważ często jednym z głównych składników żużli jest szkliwo, czyli faza amorficzna. Z pomocą przychodzą tutaj bardziej zaawansowane metody analityczne, które umożliwiają również analizę pierwiastkową. W pierwszej kolejności należy wymienić skaningową mikroskopię elektronową (SEM – *scanning electron microscopy*) wraz z półilościową analizą chemiczną metodą spektrometrii dyspersji energii (EDS – *energy dispersive spectroscopy*, np. Pietranik i in., 2018). Dokładną analizę chemiczną w mikroobszarze wykonuje się natomiast wykorzystując mikrosondę elektronową (EPMA – *electron probe micro-analyser*), a dla niewielkich stężeń pierwiastków metodę spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnej po ablacji laserowej (LA-ICP-MS – *laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*, np. Tyszka i in., 2018). Innymi metodami, lecz zdecydowanie rzadziej wykorzystywanymi do określenia składu fazowego żużli są: spektroskopie: w podczerwieni, Ramana, Mössbauera, oraz metody oparte na synchrotronowej spektroskopii absorpcji promieniowania rentgenowskiego (XAS – *X-ray absorption spectroscopy*, np. Kierczak i in., 2013; Hobson i in., 2017).

W kontekście określenia przydatności żużli hutniczych oraz ich potencjalnego wpływu na środowisko (związanego z wymywaniem pierwiastków metalicznych) istotne jest dokładne określenie składu chemicznego. W tym celu wykorzystuje się metody powszechnie stosowane w geologii, takie jak: fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska (XRF – *X-ray fluorescence*), atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS – *atomic absorption spectrometry*), spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) oraz spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES – *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, np. Piatak i in., 2021).

Istotnym elementem badań żużli hutniczych jest ocena ich stabilności w różnych warunkach środowiskowych. W tym celu opracowano ogromną liczbę testów wymywalności, które mają na celu ocenę ryzyka związanego z migracją zanieczyszczeń do środowiska (np. TCLP – *toxicity characteristic leaching procedure*, PN-EN 12457-1-4). W trakcie testu wymywania próbkę żużla (zazwyczaj o określonej frakcji granulometrycznej) poddaje się działaniu roztworu ługującego przez określony czas. Następnie roztwór oddziela się od fazy stałej i analizuje jego skład chemiczny. Ze względu na sposób prowadzenia testy wymywalności można podzielić na statyczne, w których materiał pozostaje w kontakcie z roztworem przez określony czas, oraz dynamiczne (kolumnowe), w których roztwór ługujący w sposób ciągły przepływa przez kolumnę wypełnioną materiałem poddawany wymywaniu. Najistotniejsze parametry testów ługowania, które zależą od tego jaki jest cel tych eksperymentów, to rodzaj roztworu

ługującego, czas oraz własności materiału poddawane ługowaniu (Ettler, Vítková, 2021). Warto zaznaczyć, że testy wymywalności prowadzi się nie tylko w celu określenia ryzyka środowiskowego, lecz coraz częściej eksperymenty te służą weryfikacji czy dany materiał jest perspektywiczny np. pod kątem odzysku substancji użytecznych.

Badania żużli hutniczych są obarczone pewnymi ograniczeniami metodycznymi, które wynikają z ich wysokiego stopnia zróżnicowania zarówno pod względem właściwości fizycznych, jak i składu chemicznego i fazowego. Problemem jest dobór reprezentatywnych próbek oraz ograniczenia niektórych technik analitycznych, szczególnie wobec obecności faz amorficznych. Analiza fazowa i chemiczna, choć prowadzona za pomocą zaawansowanych metod, nie zawsze pozwala uchwycić pełne zróżnicowanie materiału. Dodatkową trudność stanowi analiza ryzyka środowiskowego związanego z żużlami oparta na testach ługowania. Jej wyniki są silnie uzależnione od warunków przeprowadzania testów, w tym rodzaju zastosowanych roztworów ługujących oraz parametrów takich jak pH czy czas kontaktu żużli z ekstrahentem.

ŻUŻEL JAKO ŹRÓDŁO INFORMACJI

Przetapianie metali to jedna z kluczowych umiejętności w rozwoju cywilizacyjnym ludzkości. Człowiek rozpoczął wytapianie miedzi ok. 7000 lat temu i od tego momentu rozwój technologii hutniczych stał się nieodłącznym elementem postępu społeczeństw. Na przestrzeni lat nauczono się przetapiać rudy innych metali oraz udoskonalano metody przetopu, by jak najefektywniej oddzielać stop metaliczny od żuźlowego stopu krzemianowego.

Żużle są cennym zapisem ewolucji technik wytopu, a ich analiza umożliwia rekonstrukcję procesów metalurgicznych, takich jak: 1) rodzaj i jakość używanej rudy, 2) temperatura wytopu, 3) zastosowanie topników i substancji redukujących oraz 4) lepkość stopu, wpływająca na efektywność separacji metalu. Odtworzenie tych parametrów jest istotne zarówno w badaniach nad żużlami historycznymi, jak i współczesnymi. Badania żużli z dawnych epok pozwalają śledzić rozwój technologiczny cywilizacji, zwłaszcza pod kątem coraz bardziej zaawansowanych typów pieców metalurgicznych. Im głębiej sięgamy w przeszłość, tym częściej brakuje pisemnych źródeł dotyczących technik wytopu (np. Kupczak i in., 2024), przez co żużel staje się kluczowym nośnikiem informacji – swoistą księgą, w której zamiast liter odczytujemy skład chemiczny i fazowy. Z kolei analizy izotopowe żużli pozwalają określić pochodzenie surowca, co dostarcza cennych danych na temat szlaków handlowych oraz transportu rudy i gotowych wyrobów metalowych (Baron i in., 2014). Współczesne badania żużli koncentrują się natomiast na monitorowaniu efektywności procesów wytopu. Ma to szczególne znaczenie w kontekście zmiennego materiału wsadowego, którego dobór coraz częściej wynika z uwarunkowań ekonomicznych i geopolitycznych, a nie jedynie z lokalnej dostępności surowców. Co więcej, oprócz rudy, coraz częściej przetapia się odpady bogate w metale, takie jak baterie, co prowadzi do powstawania nowych typów żużli (Ettler i in., 2000).

W ośrodku wrocławskim, jak przystało na stolicę Dolnego Śląska, gdzie historia przetwarzania rud miedzi sięga czasów rzymskich (Nowak i in., 2023), a historia wydobycia i przetwarzania miedzi – średniowiecza (Stolarczyk

i in., 2017), główne badania skupiają się na żużlach miedziowych z kilku lokalizacji. Analizowany materiał to historyczne żużle z okolic Miedzianki w Rudawach Janowickich (Kierczak, Pietranik, 2011), XVIII-XX-wieczne żużle powstałe z przetopu rud ze Starego Zagłębia Miedziowego (Leszczyna i Kondratów; Kądziołka i in., 2020; Derkowska i in., 2021) oraz współczesne żużle z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego, z którego analizowano zarówno żużle powstałe w latach 90. ub.w. (Muszer, 1996), jak i bardziej współczesne żużle z XXI w. (Muszer, 2006). Analizy historycznych żużli pozwoliły na odtworzenie temperatur ich wytopu na ok. 1200°C dla żużli z Miedzianki (Kierczak, Pietranik 2011), natomiast analizy żużli ze Starego Zagłębia Miedziowego pokazały wzrost temperatury wytopienia z ok. 1200°C dla żużli XVIII i XIX-wiecznych do ok. 1400°C dla żużli z XX w. (Derkowska i in., 2021). Jak wspominaliśmy w rozdziale *Metody badań żużli*, żużle pod wieloma względami przypominają zasadowe stopy magmowe. Dzięki temu parametry stopu żużlowego, takie jak: temperatura likwidusu i solidusu, kolejność krystalizacji faz żużlowych, lepkość, lotność tlenu czy aktywność pozostałych składników stopu, można określać za pomocą diagramów fazowych oraz modeli termodynamicznych wykorzystywanych w petrologii magmowej, takich jak MELTS (Kądziołka i in., 2020), lub dedykowanych programów do analizy żużli, np. darmowego kodu SLAG (Kupczak, Warchulski, 2024). Badania Kądziołka i in. (2020) pokazały użyteczność programu MELTS, który jako jedyne narzędzie uwidocznił różnice do 200°C w zrekonstruowanych temperaturach między badanymi stanowiskami ze Starego Zagłębia Miedziowego, co zostało zinterpretowane jako zmiana techniki wytopu, prawdopodobnie związaną ze zmianą surowca. Co ważniejsze MELTS pozwolił również oszacować zakres krystalizacji (czyli różnicę temperatur między solidusem a likwidusem). W połączeniu z temperaturą likwidusu dało to cenne informacje o efektywności ekstrakcji metalu na danym stanowisku.

Podobieństwo między żużlami a skałami magmowymi działa w obie strony. Z jednej strony metody stosowane w petrologii magmowej mogą pomóc lepiej zrozumieć procesy krystalizacji żużli. Z drugiej – żużle mogą być traktowane jako zapis procesów krystalizacji skał magmowych o nietypowym składzie takich jak melilitolity czy paralały, co pozwala lepiej poznać ich petrogenezę (Warchulski i in., 2020). Zróżnicowane struktury i tekstury żużli pozwalają na odtworzenie tempa ich chłodzenia. Szybko stygnące żużle mają struktury i tekstury typowe dla skał wulkanicznych, natomiast wolniejsze chłodzenie prowadzi do pełnej krystalizacji, podobnie jak w przypadku skał plutonicznych. W szczególnych przypadkach, gdy gorąca masa żużla ulega depozycji w wysokiej temperaturze, może dojść do późniejszej krystalizacji, przypominającej procesy pomagmowe (Warchulski i in., 2016; Tyszka i in., 2018). Można więc powiedzieć, że petrologia skał magmowych pomaga nam lepiej zrozumieć żużle, ale jednocześnie obserwacje żużli dostarczają cennych informacji o petrogenезie skał magmowych.

WPLYW ŻUŻLI HUTNICZYCH NA ŚRODOWISKO

Trudno jednoznacznie stwierdzić, kiedy dokładnie w środowisku naukowym pojawiły się pierwsze wzmianki o negatywnym oddziaływaniu żużli hutniczych na środowisko.

Jednak obserwacje oraz monitoring obszarów, na których składowane są żużle hutnicze, wykazały, że mogą one być źródłem pierwiastków metalicznych. Substancje te mogą następnie przedostawać się do gleby i wód gruntowych, prowadząc do ich zanieczyszczenia. Wraz z rosnącą świadomością ekologiczną w ostatnich dekadach ub.w. zaczęto prowadzić badania wpływu żużli hutniczych na środowisko. Pierwszym etapem umożliwiającym ocenę ryzyka środowiskowego jest zazwyczaj porównanie zawartości metali w żużlach do dopuszczalnych stężeń metali w glebach (podejście zaproponowane w publikacji Piatak i in., 2015). Choć żużle nie są bezpośrednio porównywalne z glebami, to takie podejście umożliwia wstępną identyfikację i ocenę zagrożeń dla wód gruntowych oraz zdrowia ludzi. W dalszej kolejności są analizowane wyniki testów wymywalności metali z żużli z zawartościami dopuszczalnymi, określonymi przez odpowiednie normy (np. TCLP, USEPA Method 1311) lub danymi monitoringowymi z terenów składowisk. Testy wymywalności w dużym stopniu odzwierciedlają warunki skrajne, gdyż próbka jest znacznie bardziej rozdrobniona w porównaniu z rozmiarem fragmentów żużli deponowanych na składowiskach, co znacząco zwiększa tempo i skalę uwalniania pierwiastków. Dlatego interpretując wyniki takich testów, należy pamiętać, że w rzeczywistych warunkach środowiskowych proces ługowania przebiega znacznie wolniej. Mimo to możliwe jest zidentyfikowanie obszarów wymagających dalszych badań lub rekultywacji i uzyskanie cennych wskazówek niezbędnych dla bezpiecznego zagospodarowania żużli.

W latach 90. XX w. powstało wiele prac badawczych, których autorzy określili nie tylko skład fazowy i chemiczny żużli, lecz także opisali wietrzenie tych materiałów i zwrócili uwagę na ryzyko środowiskowe związane z uwalnianiem się pierwiastków metalicznych (np. Lastra, Carson, 1996; Manz, Castro, 1997). Również polscy geolodzy prowadzili badania żużli hutniczych pod kątem ich stabilności i wpływu na środowisko (Kucha, Jędrzejczyk, 1995; Kucha i in., 1996). W ośrodku wrocławskim w pierwszej kolejności zainteresowano się żużlami miedziowymi, w których stwierdzono wysokie zawartości metali w formach łatwo ulegających wietrzeniu, co z kolei może prowadzić do zanieczyszczenia środowiska (Muszer, 1996). W kolejnych dziesięcioleciach naukowcy zidentyfikowali najważniejsze czynniki wpływające na stabilność żużli hutniczych i związane z nią uwalnianie zanieczyszczeń do środowiska. Czynniki te można podzielić na dwie grupy: wewnętrzne i zewnętrzne. Czynniki wewnętrzne są bezpośrednio związane z właściwościami żużli i obejmują ich skład fazowy oraz chemiczny, a także ich właściwości fizyczne (powierzchnia reakcyjna, struktura), które najczęściej są związane z warunkami, w jakich powstają (głównie z szybkością chłodzenia). Druga grupa – czynniki zewnętrzne – obejmuje warunki klimatyczne i hydrologiczne, a także specyficzne dla danej lokalizacji parametry środowiskowe (np. pH i skład chemiczny krążących roztworów, warunki redoks, aktywność drobnoustrojów, zawartość materii organicznej, obecność innych materiałów o różnej odporności na wietrzenie), które mogą wpływać na wietrzenie żużla.

Określenie, który czynnik ma największy wpływ na stabilność żużli, jest trudne, a często niemożliwe. Żużle charakteryzuje tak zróżnicowany skład fazowy, że najważniejszy czynnik dla jednego rodzaju żużla może nie być

tym samym dla innego rodzaju. Niemniej pewne cechy materiału powodują porównywalne efekty, niezależnie od typu żużla. W szczególności mniejsza wielkość ziarna lub zwiększona porowatość żużla przyspieszają proces wietrzenia, np. małe cząstki żużli ołowionych i niklowych obecne w glebie charakteryzują się bardziej wyraźnymi cechami wietrzenia niż większe cząstki (Gee i in., 1997; Kierczak i in., 2009). Ponadto większe ilości faz wtórnych, będących bezpośrednim dowodem na wietrzenie żużla, zaobserwowano w obszarach z żużłami o wyższej porowatości (Lottermoser, 2005). Istotne znaczenie dla stabilności żużli oraz związanej z nią mobilności pierwiastków metalicznych ma skład fazowy, który może być niezwykle zróżnicowany nawet w skali jednej lokalizacji. Jednak zwłaszcza w przypadku żużli nieżelaznych można przyjąć pewne uproszczenie, wskazując, że ich ważnymi składnikami są fazy siarczkowe i metaliczne. To właśnie te fazy mają największe znaczenie w kontekście środowiskowym, ponieważ stanowią potencjalne źródło zanieczyszczeń. Dodatkowo charakteryzują się stosunkowo niewielką stabilnością w warunkach hipergenicznych, co zwiększa ryzyko uwalniania zanieczyszczeń i negatywnego wpływu środowiskowego (Kucha i in., 1996; Ettler i in., 2009; Kierczak i in., 2013). Ponadto w wyniku wietrzenia tych faz pierwiastki metaliczne mogą zostać związane przez wytrącające się fazy wtórne, które również w efekcie postępujących przemian i zmiany warunków środowiskowych mają potencjał do uwalniania wspomnianych metali (Bril i in., 2008; Pietranik i in., 2018).

Ważnym czynnikiem warunkującym stabilność żużla jest pH środowiska. Skład fazowy żużli i pH są ze sobą silnie powiązane – żużle mogą powodować zakwaszenie lub alkalizację środowiska (Bayless, Schulz, 2003; Lottermoser, 2005), co z kolei może nasilać dalsze wtórne przemiany samych żużli, ale także materiałów (w tym skał) występujących w ich bezpośrednim sąsiedztwie. Ogólna zasada zaobserwowana przez wielu badaczy podczas eksperymentów z wymywaniem żużli jest taka, że materiały te są najbardziej stabilne w warunkach pH zbliżonych do neutralnego. Na przykład badania przeprowadzone przez Potysz i in. (2016a, 2018a) wykazały, że krystaliczne składniki żużla miedziowego są preferencyjnie rozpuszczane w warunkach kwaśnych, w przeciwieństwie do szkliwa, które jest bardziej podatne na rozpuszczanie w warunkach alkalicznych. Również obserwacje paragenez minerałów wtórnych powstających w efekcie wietrzenia żużli zdeponowanych na składowiskach dostarczają informacji o panujących tam warunkach pH. Na przykład obecność jarosytu, będącego produktem wietrzenia siarczków, wskazuje na warunki kwaśne z pH poniżej 4,2 (Alvarez-Valero i in., 2008). Jednak prosta interpretacja warunków pH opierająca się na zespołach minerałów wtórnych jest rzadkością. W rzeczywistości fazy wtórne, które powinny być stabilne w różnych warunkach środowiskowych (np. siarczany, tlenki czy węglany), często występują razem w jednym miejscu, co może wskazywać na dynamicznie zmieniające się parametry środowiska (Bril i in., 2008; Kierczak i in., 2013; Tyszka i in., 2014; Derkowska i in., 2023). To zrozumiałe, ponieważ sezonowe wahania oraz naprzemienne okresy suche i deszczowe mogą prowadzić do powstawania i późniejszego rozpuszczania faz wtórnych, zmieniając warunki wewnątrz hałdy żużlowej.

Wśród innych czynników zewnętrznych wpływających na stabilność żużla należy wymienić rodzaj i stężenie kwasów organicznych oraz aktywność drobnoustrojów, które mogą być obecne na składowisku. Znaczenie poszczególnych czynników można symulować w badaniach eksperymentalnych. Przykładowo, jak wykazano w publikacji Potysz i in. (2018b), szkliwo intensywnie rozpuszcza się w obecności kwasów organicznych naturalnie występujących w ryzosferze. Z kolei badania dotyczące wpływu mikroorganizmów wykazały, że żużel krystaliczny jest bardziej podatny na rozpuszczanie od żużla o strukturze szklistej w roztworze zawierającym bakterię *Pseudomonas fluorescens* (Potysz i in., 2016b). Ponadto istotny wpływ na stabilność żużli oraz uwalnianie zanieczyszczeń ma rodzaj mikroorganizmów, z którymi żużle wchodzą w interakcje. Zastosowanie *Pseudomonas fluorescens*, bakterii generującej organiczne metabolity, prowadziło do mniej wyraźnych przemian żużla w porównaniu z użyciem bakterii acydofilnej *Acidithiobacillus thiooxidans* (Potysz i in., 2016c).

Liczne badania żużli hutniczych przeprowadzone w ostatnich 30 latach pozwoliły zdefiniować i lepiej zrozumieć czynniki, które determinują ich stabilność. Dzięki temu można nie tylko oszacować ich wpływ środowiskowy w miejscach, gdzie są zdeponowane, lecz przewidzieć ich zachowanie w odmiennych warunkach, np. podczas rekultywacji obszarów, lub w perspektywie ich zastosowania. Niezwykle istotny jest ciągły monitoring oraz nadzór nad składowiskami odpadów (np. Program *Haldy* Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego; Mazurek i in., 2025), ponieważ pozwala on na śledzenie zmian zachodzących w skutek interakcji żużli z otoczeniem.

ŻUŻLE HUTNICZE JAKO ZASOBY

Żużle hutnicze stanowią cenny surowiec wykorzystywany w różnych dziedzinach przemysłu. W przypadku żużli żelaznych ich zastosowanie jako alternatywy dla naturalnego kruszywa oraz w materiałach budowlanych ma miejsce od dłuższego czasu i jest powszechnie akceptowane. Sytuacja jest jednak odmienna w przypadku żużli pochodzących z wytopu metali nieżelaznych, ponieważ zawierają one potencjalne zanieczyszczenia – pierwiastki metaliczne, co uniemożliwia ich wykorzystanie np. jako zamienników dla kruszywa naturalnego. Z drugiej strony, żużle te mogą być ważnym źródłem metali, przyczyniając się do efektywnego odzysku surowców wtórnych (Shen, Forsberg, 2003).

Prace badawczo-rozwojowe, których celem jest opracowanie schematu technologicznego obróbki żużli w kierunku odzysku metali, odbywają się zgodnie z koncepcją gospodarki obiegu zamkniętego. Podstawowe zasady tego procesu to maksymalizacja odzysku surowców, przy minimalnym oddziaływaniu na środowisko oraz optymalizacji kosztów z perspektywy ekonomicznej. Metody recyklingu można ogólnie podzielić na techniki fizyczne oraz chemiczne (podsumowanie w publikacji Potysz, van Hullebusch, 2021).

Metody fizyczne. Do technik separacji fizycznej stosowanych do odzysku metali z żużli należą metody termiczne oraz metody dedykowane koncentracji faz metalicznych. Separacja fizyczna faz może się odbywać poprzez metody obejmujące: grawitację, supergrawitację,

separację magnetyczną, flotację, natomiast metody termiczne obejmują prażenie i pirometalurgię (Nowińska, 2022). Metody grawitacyjne polegają na koncentracji faz metalonośnych, skutkując zawartościami porównywalnymi z tymi określanymi dla rud metali. Separacja magnetyczna jest efektywna dla minerałów wrażliwych na pole magnetyczne. Flotacja to proces wykorzystujący różnice w powierzchni hydrofobowej i hydrofilowej właściwości faz. Prażenie to konwersja metali związanych w żużlach w wysokich temperaturach wahających się od 200°C do 600°C, tak aby uzyskać fazy rozpuszczalne. W szczególności proces ten jest dedykowany minerałom siarczkowym, które pod wpływem prażenia w wysokiej temperaturze przekształcają się w tlenki, podczas gdy siarka uwalnia się w postaci gazowego dwutlenku siarki. Pirometalurgia obejmuje głównie przetapianie materiału w piecach hutniczych, ale poszukiwane są również mniej kosztowne, alternatywne metody przetopu, np. wykorzystujące mikrofały. Badania nad zastosowaniem techniki mikrofałowej zostały przykładowo zastosowane do przetwarzania żużli miedziowych w celu wytworzenia szkliwa mineralnego o wysokich parametrach fizykochemicznych (Muszer, Cioska, 2018).

Metody chemiczne polegają na ługowaniu ekstrakcyjnym, czyli procesie rozpuszczania metali pierwotnie obecnych w żużlach i przeprowadzeniu ich do fazy ciekłej (tj. roztworu ługującego). Wykorzystywane w tych metodach roztwory mogą obejmować tradycyjne ekstrahenty chemiczne (tj. odczynniki nieorganiczne lub organiczne) lub bardziej złożone substancje wykorzystujące mikroorganizmy lub ich metabolity (np. Potysz i in., 2018c). W drugim przypadku mamy do czynienia z bioługowaniem. Najważniejsze parametry procesu, które determinują efektywność ekstrakcji obejmują: temperaturę, gęstość pulpy (tj. stosunek cieczy do fazy stałej), wielkość cząstek żużla oraz tempo mieszania. Optymalna konfiguracja wyżej wymienionych czynników skutkuje wyższymi wskaźnikami wymywania zarówno w kontekście odzysku, jak i w zakresie czasu procesu. Niezależnie od zastosowanej metody ekstrakcyjnej uzyskany odciek należy poddać dalszej obróbce w celu ostatecznego odzysku metali. Mówiąc wprost, ostateczny odzysk metali polega na przekształceniu metali obecnych w odcieku w rozpuszczalne formy stałe. Najbardziej pożądanym jest odzysk selektywny, który pozwala strącać fazy monometaliczne.

Prace badawcze zespołu wrocławskiego koncentrują się na ocenie możliwości wykorzystania żużli zdeponowanych na obszarze Dolnego Śląska jako źródła metali, poprzez optymalizację warunków odzysku metali z zastosowaniem metod chemicznych (hydrometalurgicznych oraz biohydrometalurgicznych). W ramach badań skoncentrowanych na biohydrometalurgii i porównano przykładowo mechanizmy biologicznego ługowania metali takie jak zakwaszenie i kompleksacja, które są wywołane przez mikroorganizmy o różnych typach reakcji metabolicznych. W tym zakresie zastosowano bakterie *Acidithiobacillus thiooxidans* (jako typ bakterii acydoofilnych związanych ze środowiskami antropogenicznymi) oraz *Pseudomonas fluorescens* (jako bakterię generującą metabolity organiczne – syderofory). Ekstrakcje przeprowadzono również za pomocą odczynników chemicznych o tożsamym stężeniu równoważnikowym obejmujących: kwas siarkowy, kwas azotowy, kwas chlorowodorowy, kwas cytrynowy oraz

kwas szczawiowy. Wyniki badań wykazały, iż blisko 90% metali takich jak Cu, Zn oraz REE może zostać odzyskanych z odpadów hutniczych w wyniku aktywności bakterii *Acidithiobacillus thiooxidans* i/lub kwasów (Mikoda i in., 2019, 2020). Szczególnie interesującą kwestią oraz ważną ze środowiskowego i przemysłowego punktu widzenia jest wynik dokumentujący, że obróbka biologiczna odpadów szklanych z zastosowaniem bakterii *A. thiooxidans* i/lub odczynników chemicznych prowadzi do powstania residuum w formie gipsu, a więc odpadu zubożonego w pierwiastki toksyczne, spełniając tym samym warunek procesu zrównoważonego (Potysz, Kierczak, 2019; Potysz i in., 2020).

Badania pokazały, że żużel szklany jest dwukrotnie bardziej reaktywny niż żużel krystaliczny oraz że siarczki i fazy metaliczne są bardziej podatne na ługowanie niż fazy krzemianowe (Potysz i in., 2016a), podkreślając tym samym wpływ składu fazowego żużla na efektywność procesu odzysku. Interesującym wyjątkiem od tej reguły był fajalit, będący składnikiem żużla krystalicznego, który został całkowicie rozpuszczony w obecności bakterii *A. thiooxidans*. Z jednej strony jest to obiecujący wynik, który sugeruje skuteczność metod bioługowania do pozyskania Fe. Jednak trzeba również brać pod uwagę, że zwiększone rozpuszczanie fajalitu może skutkować zwiększoną ekspozycją innych faz (będących nośnikami pierwiastków metalicznych) na rozpuszczanie.

Wyniki prowadzonych badań oraz dalsze rekomendacje dotyczące poprawy efektywności i wykonalności procesu zostały przedstawione w licznych publikacjach (podsumowanie w artykule przeglądowym Potysz i in., 2018c), podkreślając wagę opracowywanej metody w perspektywie zagospodarowania składowisk utworzonych w przeszłości na Dolnym Śląsku. Warto również podkreślić, iż badania eksperymentalne w zakresie technologii odzysku mogą mieć istotne przełożenie na rozwój technologii tzw. bioługowania na hałdach (*heap bioleaching*). Jest to specjalnie zaprojektowany proces, w którym żużle składowane na hałdzie są ekspozowane na działanie płynnego roztworu, który jest włączany od szczytu hałdy ku jej podstawie (Petersen, 2016). Proces przebiega w sposób analogiczny do procesu hydrometalurgicznego, tj. w wyniku reakcji żużli z roztworem uwalniane są pierwiastki, a odciek jest odbierany w przygotowanych do tego celu kolektorach.

Podsumowując, poszukiwanie alternatywnych ścieżek dotyczących wykorzystania żużli poprzez maksymalizację ich potencjału dotyczącego recyklingu jest kluczowe dla gospodarki lokalnej oraz światowej (Potysz i in., 2018c). Dostępność metod w zakresie odzysku metali z żużli hutniczych sprawia, że mogą one zostać uznane za perspektywiczne surowce wtórne. Efektywność procesu odzyskiwania metali zależy od typu żużli poddanych obróbce oraz ich właściwości fizykochemicznych. Stąd, niezależnie od skali procesu (laboratoryjna, pilotażowa, demonstracyjna), wyniki odzysku muszą znaleźć potwierdzenie w praktyce przemysłowej, aby obronić swoją zasadność ekonomiczną.

Analiza kosztów odzysku substancji użytecznych z żużli hutniczych wskazuje, że choć innowacyjne metody, takie jak bioługowanie, charakteryzują się obecnie wyższymi kosztami operacyjnymi w porównaniu do tradycyjnych procesów abiotycznych, to oferują one istotne korzyści środowiskowe. Najważniejsze z nich to skuteczniejsze usuwanie metali oraz zmniejszenie objętości odpadów i związanego z nimi ryzyka środowiskowego poprzez

generowanie residuum zubożonego w pierwiastki toksyczne. Szacunkowe koszty bioługowania w warunkach laboratoryjnych pozostają wysokie, głównie ze względu na zużycie odczynników, eksploatację aparatury, zużycie materiałów oraz konieczność utrzymania hodowli mikroorganizmów. Warto jednak zaznaczyć, że zastosowanie tego procesu na skalę przemysłową mogłoby się okazać znacznie bardziej opłacalne zarówno dzięki większej przepustowości reaktorów, jak i uzyskom możliwym do osiągnięcia w takich warunkach. Kluczowym wyzwaniem pozostaje więc optymalizacja procesu oraz redukcja kosztów wdrożeniowych, co wymaga dalszych badań nad skalalnością, automatyzacją oraz możliwością integracji bioługowania z innymi metodami odzysku. Istotnym aspektem jest również potencjalne wsparcie regulacyjne oraz rosnące znaczenie technologii niskoemisyjnych, co może przyczynić się do poprawy opłacalności bioługowania w kontekście transformacji przemysłu w kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym.

PODSUMOWANIE, REKOMENDACJE I PERSPEKTYWY DALSZYCH BADAŃ

Informacje przedstawione w artykule dowodzą, że rola naukowców reprezentujących dyscyplinę nauki o Ziemi i środowisku (w szczególności geologów, mineralogów, czy geochemików) nie musi ograniczać się wyłącznie do analizy procesów i materiałów naturalnych. Wiedza na temat zjawisk zachodzących w przyrodzie w połączeniu z umiejętnościami i znajomością warsztatu metodologicznego niezbędnego do szczegółowej charakterystyki materiałów sprawia, że doskonale odnajdują się również prowadząc badania odpadów przemysłowych m.in. żużli hutniczych. Kluczowym elementem tego typu badań jest szczegółowa charakterystyka materiału, która może dostarczać cennych informacji, np. w kontekście rekonstrukcji historycznych procesów metalurgicznych. Dzięki dogłębnej analizie chemiczno-fazowej można wskazać potencjalne zastosowania dla żużli hutniczych, np. jako wtórne źródło metali lub zamiennik naturalnych materiałów budowlanych. Ponadto badania te umożliwiają prognozowanie efektów środowiskowych związanych ze składowaniem lub wykorzystaniem żużli, co jest istotne zarówno w kontekście gospodarczym, jak i środowiskowym. Wnioski płynące z tych badań przyczyniają się do lepszego zrozumienia wpływu odpadów hutniczych na środowisko oraz umożliwiają znalezienie efektywnych strategii ich zagospodarowanie co jest szczególnie istotne w odniesieniu do zrównoważonego zarządzania zasobami naturalnymi.

W kontekście przedstawionego w artykule przeglądu literatury można zatem sformułować pewne rekomendacje oraz perspektywy dalszych badań. Przede wszystkim należy kontynuować prace badawczo-rozwojowe, zmierzające do poprawy efektywności procesów odzysku metali z żużli hutniczych. Warto skupić się na udoskonaleniu metod biohydrometalurgicznych, które wykazały obiecujące wyniki w odzyskiwaniu niektórych pierwiastków (np. Cu, Zn oraz REE). Dalsze eksperymenty powinny obejmować testowanie nowych szczepów mikroorganizmów, jak również ich kombinacji z różnymi roztworami chemicznymi, w celu uzyskania wyższej selektywności i wydajności w procesie odzysku metali. Oprócz odzysku metali, żużle hutnicze mają również zastosowanie w innych dziedzinach, takich jak przemysł budowlany, energetyczny czy rolniczy. Zale-

ca się więc kontynuację badań w kierunku wykorzystania żużli np. w budownictwie jako alternatywa dla kruszyw naturalnych lub przy rekultywacji terenów zdegradowanych. Analiza wpływu żużli hutniczych na środowisko powinna także uwzględniać ocenę długoterminowych efektów środowiskowych związanych z uwalnianiem substancji toksycznych w wyniku wietrzenia żużli. W badaniach środowiskowych należy również uwzględnić skutki ekologiczne, jakie niesie za sobą zastosowanie bioługowania oraz innych metod odzysku metali.

Wyniki badań podsumowane i zaprezentowane w artykule zostały uzyskane w efekcie realizacji kilku projektów badawczych finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz Narodowe Centrum Nauki w latach 2009–2025 (N N307 051237, DI2015 023345, 2016/20/S/ST10/00545, 2018/31/D/ST10/00738, 2021/43/B/ST10/01594, 2023/49/B/ST10/01227). Autorzy serdecznie dziękują panom profesorom Tomaszowi Bajdzie i Januszowi Janeczkiowi oraz anonimowemu Recenzentowi za wnikliwe uwagi i cenne sugestie, które przyczyniły się do istotnego ulepszenia manuskryptu.

LITERATURA

- ÁLVAREZ-VALERO A.M., PÉREZ-LÓPEZ R., MATOS J., CAPITÁN M.A., NIETO J.M., SÁEZ R., DELGADO J., CARABALLO M. 2008 – Potential environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology*, 55 (8): 1797–1809.
- BARON S., TÁMAŞ C.G., LE CARLIER C. 2014 – The significance of Pb isotopes in metal provenance studies. *Archaeometry*, 56: 665–680.
- BAYLESS E.R., SCHULZ M.S. 2003 – Mineral precipitation and dissolution at two slag-disposal sites in northwestern Indiana, USA. *Environmental Geology*, 45: 252–261.
- BRIL H., ZAINOUN K., PUZIEWICZ J., COURTIN-NOMADE A., VANAECCKER M., BOLLINGER J.-C. 2008 – Secondary phases from the alteration of a pile of zinc-smelting slag as indicators of environmental conditions: An example from Świętochłowice, Upper Silesia, Poland. *Canadian Mineralogist*, 46: 1235–1248.
- DECYZJA KOMISJI, 2020 – Decyzja Komisji z dnia 3 maja 2000 r. zastępująca decyzję 94/3/WE ustanawiającą wykaz odpadów zgodnie z art. 1 lit. a) dyrektywy Rady 75/442/EWG w sprawie odpadów oraz decyzję Rady 94/904/WE ustanawiającą wykaz odpadów niebezpiecznych zgodnie z art. 1 ust. 4 dyrektywy Rady 91/689/EWG w sprawie odpadów niebezpiecznych; <http://data.europa.eu/eli/dec/2000/532/2015-06-01>
- DERKOWSKA K., SWIERK M., NOWAK K. 2021 – Reconstruction of Copper Smelting Technology Based on 18–20th-Century Slag Remains from the Old Copper Basin, Poland. *Minerals*, 11 (9), 926.
- DERKOWSKA K., KIERCZAK J., POTYSZ A., PIETRANIK A., PĘDZIWIATR A., ETTLER V., MIHALJEVIĆ M. 2023 – Combined approach for assessing metal(loid)s leaching, mobility and accumulation in a specific near-neutral (pH) environment of a former Cu-smelting area in the Old Copper Basin, Poland. *Applied Geochemistry*, 154, 105670.
- ETTLER V., JOHAN Z., TOURAY J.C., JELINEK E. 2000 – Zinc partitioning between glass and silicate phases in historical and modern lead-zinc metallurgical slag from the Příbram district, Czech Republic. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Series IIA – Earth and Planetary Science*, 331 (4):245–250.
- ETTLER V., JOHAN Z., KRÍBEK B., ŠEBEK O., MIHALJEVIĆ M. 2009 – Mineralogy and environmental stability of slags from the Tsumeb smelter, Namibia. *Applied Geochemistry*, 24: 1–15.
- ETTLER V., VITKOVA M. 2021 – Slag Leaching Properties and Release of Contaminants. [W:] Piatak N., Ettl V. (red.), *Metallurgical slags: environmental geochemistry and resource potential*. Royal Society of Chemistry, London: 151–173.
- GEE C., RAMSEY M.H., MASKALL J., THORNTON I. 1997 – Mineralogy and weathering processes in historical smelting slags and their effect on the mobilisation of lead. *Journal of Geochemical Exploration*, 58: 249–257.
- HOBSON A.J., STEWART D.I., BRAY A.W., MORTIMER J.G., MAYES W.M., ROGERSON M., BURKE I.T. 2017 – Mechanism of Vanadium Leaching during Surface Weathering of Basic Oxygen Furnace Steel Slag Blocks: A Microfocus X-ray Absorption Spectroscopy and Electron Microscopy. *Environmental Science and Technology*, 51, 7823.
- KĄDZIOLKA K., PIETRANIK A., KIERCZAK J., POTYSZ A., STOLARCZYK T. 2020 – Towards better reconstruction of smelting temper-

- ratures: Methodological review and the case of historical K-rich Cu-slugs from the Old Copper Basin, Poland. *Journal of Archaeological Science*, 118, 105142.
- KIERCZAK J., PIETRANIK A. 2011 – Mineralogy and composition of historical Cu slugs from the Rudawy Janowickie Mountains, southwestern Poland. *Canadian Mineralogist*, 49: 1281–1296.
- KIERCZAK J., NEEL C., PUZIEWICZ J., BRIL H. 2009 – The mineralogy and weathering of slag produced by the smelting of lateritic Ni ores, Szklary, southwestern Poland. *Canadian Mineralogist*, 47: 557–572.
- KIERCZAK J., POTYSZ A., PIETRANIK A., TYSZKA R., MODELSKA M., NÉEL C., ETTLER V., MIHALJEVIĆ M. 2013 – Environmental impact of the historical Cu smelting in the Rudawy Janowickie Mountains (south-western Poland). *Journal of Geochemical Exploration*, 124: 183–194.
- 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: 75–99.
- KUCHA H., MARTENS A., OTTENBURGS R., DE VOS W. VIAENE W. 1996 – Primary minerals of Zn-Pb mining and metallurgical dumps and their environmental behavior at Plombières, Belgium. *Environmental Geology*, 27: 1–15.
- KUPCZAK K., WARCHULSKI R. 2024 – SLAG-software for reconstruction of historical smelting processes based on slag properties. *Archaeometry*, 66 (4): 803–823.
- KUPCZAK K., WARCHULSKI R., GAWĘDA A., JANIEC J. 2024 – Bloomery iron production in the Holy Cross Mountains (Poland) area during the Roman period: conditions during the metallurgical process and their uniformity between locations. *Heritage Science*, 12, 147.
- LASTRA R., CARSON D. 1996 – Mineralogical characterization of deleterious elements in ten slags from Canadian non-ferrous sulfide smelters II. Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Mining and Mineral Sciences Laboratories, Report: 96-135.
- LOTTERMOSER B.G. 2005 – Evaporative mineral precipitates from a historical smelting slag dump, Rio Tinto, Spain. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen Journal of Mineralogy and Geochemistry* 181 (2): 183–190.
- MANZ M., CASTRO L.J. 1997 – The environmental hazard caused by smelter slags from the Sta. Maria de la Paz mining district in Mexico. *Environmental Pollution*, 98 (1): 7–13.
- MAZUREK S., DERKOWSKA K., JANUSZEWSKA A., SROGA C. 2025 – Towards sustainable resource management: A national assessment of historical mining waste in Poland. *Resources Policy*, 102, 105482.
- MIKODA B., POTYSZ A., KMIĘCIK E., 2019 – Bacterial leaching of critical metal values from Polish copper metallurgical slags using *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Journal of Environmental Management*, 236: 436–445.
- MIKODA B., POTYSZ A., KUCHA H., KMIĘCIK E. 2020 – Vanadium removal from spent sulfuric acid plant catalyst using citric acid and *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 20, 132.
- MUSZER A. 1996 – Charakterystyka petrograficzno-mineralogiczna żużli metalurgicznych z huty Miedzi Głogów. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 30: 193–205.
- MUSZER A. 2006 – Petrographical and mineralogical characteristics of the metallurgical slag from the dörschl furnace (Głogów foundry, Poland). *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 40: 89–98.
- MUSZER A., CIOSKA T. 2018 – Przeróbka odpadów górniczo-hutniczych przy pomocy techniki mikrofalowej. *Górnictwo Odkrywkowe*, 3: 63–68.
- NOWAK K., STOLARCZYK T., STOS-GALE Z., BARON J., DERKOWSKA K., DERKOWSKI P., MIAZGA B., WOODHEAD J., KARASIŃSKI J., MAAS R. 2023 – Question of local exploitation of copper ore deposits in the Urnfield time in Poland. *Frontiers in Earth Science*, 11, 1184949.
- NOWIŃSKA K. 2022 – Formy występowania metali w żużlach z hutnictwa cynku i ołowiu w aspekcie środowiskowym i możliwości ich odzysku. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- PETERSEN J. 2016 – Heap leaching as a key technology for recovery of values from low-grade ores-A brief overview. *Hydrometallurgy*, 165: 206–212.
- PIATAK N.M., ETTLER V. 2021 – Introduction: metallurgical slags-environmental liability or valuable resource? [W:] Piatak N., Ettlér V. (red.), *Metallurgical slags: environmental geochemistry and resource potential*. Royal Society of Chemistry, London: 1–13.
- PIATAK N.M., ETTLER V., HOPPE D. 2021 – Geochemistry and mineralogy of slags. [W:] Piatak N., Ettlér V. (red.), *Metallurgical slags: environmental geochemistry and resource potential*. Royal Society of Chemistry, London: 59–124.
- PIETRANIK A., KIERCZAK J., TYSZKA R., SCHULZ B. 2018 – Understanding Heterogeneity of a Slag-Derived Weathered Material: The Role of Automated SEM-EDS Analyses. *Minerals*, 8, 513.
- PN-EN 12457-1-4:2006 Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie – Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów, Części 1–4.
- POTYSZ A., KIERCZAK J. 2019 – Prospective (Bio)leaching of Historical Copper Slags as an Alternative to Their Disposal. *Minerals*, 9 (9), 542.
- POTYSZ A., KIERCZAK J., FUCHS Y., GRYBOS M., GUIBAUD G., LENS P.N.L., VAN HULLEBUSCH E.D. 2016a – Characterization and pH-dependent leaching behaviour of historical and modern copper slags. *Journal of Geochemical Exploration*, 160: 1–15.
- POTYSZ A., GRYBOS M., KIERCZAK J., GUIBAUD G., LENS P.N.L., VAN HULLEBUSCH E.D. 2016b – Bacterially-mediated weathering of crystalline and amorphous Cu-slugs. *Applied Geochemistry*, 64: 92–106.
- POTYSZ A., LENS P.N.L., VAN DE VOSSENBERG J., RENE E.R., GRYBOS M., KIERCZAK J., GUIBAUD G., VAN HULLEBUSCH E.D. 2016c – Comparison of Cu, Zn and Fe bioleaching from Cu-metallurgical slags in the presence of *Pseudomonas fluorescens* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Applied Geochemistry*, 68: 39–52.
- POTYSZ A., KIERCZAK J., PIETRANIK A., KĄDZIOLKA K. 2018a – Mineralogical, geochemical, and leaching study of historical Cu-slugs issued from processing of the Zechstein formation (Old Copper Basin, southwestern Poland). *Applied Geochemistry*, 98: 22–35.
- POTYSZ A., KIERCZAK J., GRYBOS M., PĘDZIWIATR A., VAN HULLEBUSCH E.D. 2018b – Weathering of historical copper slags in dynamic experimental system with rhizosphere-like organic acids. *Journal of Environmental Management*, 222: 325–337.
- POTYSZ A., VAN HULLEBUSCH E.D. 2021 – Secondary metal recovery from slags. [W:] Piatak N., Ettlér V. (red.), *Metallurgical slags: environmental geochemistry and resource potential*. Royal Society of Chemistry, London: 268–301.
- POTYSZ A., VAN HULLEBUSCH E.D., KIERCZAK J. 2018c – Perspectives Regarding the Use of Metallurgical Slags as Secondary Metal Resources – A Review of Bioleaching Approaches. *Journal of Environmental Management*, 219: 138–152.
- POTYSZ A., PĘDZIWIATR A., HEDWIG S., LENZ M. 2020 – Bioleaching and toxicity of metallurgical wastes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8 (6), 104450.
- SHEN H., FORSSBERG E. 2003 – An overview of recovery of metals from slags. *Waste Management*, 23: 933–949.
- STOLARCZYK T., KOBYLAŃSKA M., KIERCZAK J., MADZIARZ M., GARBACZ-KLEMPKA A. 2017 – Leszczyna. Monografia ośrodka górnictwa i metalurgii rud miedzi. Radziechów. Fundacja Archeologiczna Archeo.
- TYSZKA R., KIERCZAK J., PIETRANIK A., ETTLER V., MIHALJEVIĆ M. 2014 – Extensive weathering of zinc smelting slag in a heap in Upper Silesia (Poland): Potential environmental risks posed by mechanical disturbance of slag deposits. *Applied Geochemistry*, 40: 70–81.
- TYSZKA R., PIETRANIK A., KIERCZAK J., ZIELIŃSKI G., DARLING J. 2018 – Cadmium distribution in Pb-Zn slags from Upper Silesia, Poland: Implications for cadmium mobility from slag phases to the environment. *Journal of Geochemical Exploration*, 186: 215–224.
- USEPA Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), USEPA, Washington, 1992.
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2022 – Mineral commodity summaries (2022). U.S. Geological Survey; <https://doi.org/10.3133/mcs2022>
- WARCHULSKI R., GAWĘDA A., JANECZEK J., KĄDZIOLKA-GAWEŁ M. 2016 – Mineralogy and origin of coarse-grained segregations in the pyrometallurgical Zn-Pb slags from Katowice-Wielowiec (Poland). *Mineralogy and Petrology*, 110: 681–692.
- WARCHULSKI R., GAWĘDA A., KUPCZAK K., BANASIK K., KRZYKAWSKI T. 2020 – Slags from Ruda Śląska, Poland as a large-scale laboratory for the crystallization of rare natural rocks: melilitolites and paralavas. *Lithos*, 372–373, 105666.

Praca wpłynęła do redakcji 14.02.2025 r.

Akceptowano do druku 28.04.2025 r.