ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: BUDOWNICTWO z. 95 Nr kol. 1559

Dariusz KALARUS*
Akademia Górniczo-Hutnicza

# ZASADY CHEMICZNEJ IDENTYFIKACJI CEMENTÓW PORTLANDZKICH

**Streszczenie.** W artykule zaprezentowano wyniki zawartości całkowitej pierwiastków śladowych w cemencie portlandzkim CEM I 32,5 R z trzech różnych cementowni krajowych. Przedstawiono podstawowe założenia chemicznej identyfikacji cementów portlandzkich. Na podstawie wyników badań wybrano 6 pierwiastków śladowych mogących pełnić rolę znaczników chemicznych cementu portlandzkiego.

# PRINCIPLE CHEMICAL IDENTIFICATION OF PORTLAND CEMENTS

**Summary.** In the paper contains of total trace elements in Portland cement CEM I 32,5 R from three different of polish cement factories. Presented the base principle chemical identification of Portland cements. The results show that 6 trace elements could be chemical „fingerprinting" Portland cement.

## 1. Wstęp

Cement jest podstawowym składnikiem bardzo dużej grupy tworzyw i wyrobów budowlanych, między innymi konstrukcji betonowych, zapraw i wypraw murarskich. Jako spoiwo cement kształtuje najważniejsze cechy użytkowe tych wyrobów, w tym właściwości określające trwałość i bezpieczeństwo ich eksploatacji. Problematyka trwałości i bezpieczeństwa wyrobów cementopochodnych jest bardzo ważna z uwagi na duże obciążenia eksploatacyjne, na przykład przemysłowych budowli betonowych. W tej dziedzinie bardzo istotne zagadnienia stanowią: ocena stanu zagrożenia, analiza awarii konstrukcji betonowych i określenie przyczyn i odpowiedzialności za zniszczenie konstrukcji. Wymagania technologiczne betonu związane z ilością cementu w mieszance betonowej (w/c, zawartość cementu) muszą być

*Opiekun naukowy: Dr hab. inż. Wiesława Nocuń-Wczelik

uzupełnione danymi dotyczącymi jakości cementu, a w sytuacjach konfliktowych zachodzi konieczność określenia dostawcy cementu. Dokładna analiza spoiwa cementowego w zaczynie cementowym w konstrukcji betonowej jest zagadnieniem trudnym. Znormalizowane postępowanie na drodze analizy chemicznej jest żmudne i daje jedynie półilościowe wyniki. Problem identyfikacji rodzaju i pochodzenia cementu w produkcie lub w wyrobie może być rozwiązany przy wykorzystaniu nowoczesnych instrumentalnych metod analizy. Metody te pozwalają na oznaczenia ilościowe stężeń tych pierwiastków, których wahania koncentracji w cemencie można odnieść do rozwiązań technologicznych określonego producenta. Założeniem realizowanego tematu są badania cementów pod kątem określenia koncentracji wybranych pierwiastków śladowych, których zawartości w cemencie można wiązać z procesem technologicznym danego wytwórcy. Zakłada się badania określonych sekwencji pierwiastków śladowych służących jako znaczniki w identyfikacji cementów i producentów. Praktyczny wymiar pracy związany jest poprzez miarodajną identyfikację cementu w wyrobach i produktach z możliwością wykorzystania opracowywanej metodologii, na przykład przy postępowaniach sądowych i ekspertyzach awarii budowlanych, oceny nielegalnego przecieku cementu z importu.

## 2. Kryterium wyboru pierwiastków w identyfikacji cementów

Problem, jak określić pochodzenie (rodzaj) cementu w betonie, jest przedmiotem nielicznych publikacji [1-4]. Zagadnienie to może być rozwiązane przez analityczne określenie pewnych pierwiastków, które mogą pełnić rolę znaczników chemicznych. Dzięki temu możliwa jest identyfikacja wytwórcy cementu [1, 2]. Nie wszystkie pierwiastki mogą być przydatne jako znaczniki. Kilka aspektów musi być uwzględnionych przy takim wyborze:

1. Nie mogą to być pierwiastki główne cementu - pierwiastki te w klinkierze i cemencie występują w zbliżonych stężeniach.
2. Powinny pochodzić z głównych surowców (kamień wapienny, margiel, glina itp.), a nie pochodzić z paliwa, materiałów ogniotrwałych (wymurówka pieca), zużywających się części z urządzeń rozdrabniających (kruszarki, młyny).
3. Powinny być stabilne termicznie, ponieważ pierwiastki lotne wyparowują w strefach gorących i kondensują się w chłodniejszych strefach pieca, tak więc ich ilości mogłyby się różnić w zależności od warunków panujących w piecu.

4. Powinny być obecne w mierzalnych ilościach.
5. Nie powinny tworzyć rozpuszczalnych związków przy pH > 10, ponieważ w wysokozasadowym środowisku betonu mogą migrować i być wymyte z betonu.

Powyższe rozważania wskazują, jakie pierwiastki nie powinny być przedmiotem analizy jako znaczniki:

- pierwiastki stanowiące główne składniki cementu: Ca, Si, Al, Fe, S i alkalia,
- pierwiastki występujące w paliwie - V, Zn, Pb (opony odpadowe) itd.,
- urządzenia rozdrabniające zawierają pierwiastki wchodzące w skład stopu stalowego - należy więc również wyeliminować W, Mn, Cr,
- związki alkaliów, Hg, Tl, Sn jako łatwo lotne; z uwagi na kryterium podane w punktach 4 i 5 nie mogą być przedmiotem analizy pierwiastki ziem rzadkich, metale szlachetne oraz Cr, Mn, U.

Wydaje się prawdopodobne, że pierwiastki, które w zadowalający sposób mogą pełnić role znaczników to: Sr, Ba, Mn, Mg, Ti, Zr [1]. Stront i bar są zawsze obecne w kamieniu wapiennym w ilościach prawie stałych, zależnych od ich geologicznego źródła. Goguel i St.John zastosowali po raz pierwszy wykres Ca-Sr-Mn do identyfikacji cementów nowozelandzkich [2]. Badania Tamasa wykazały, że tak zwane 3-elementowe (Sr-Ba-Mn) przybliżenie (3EA) nie jest w pełni odpowiednie [1]. Zgodnie z najnowszymi badaniami Tamasa i innych dopiero tak zwane 6-elementowe przybliżenie daje możliwości bardziej zadowalającej identyfikacji [3].

## 3. Rodzaje i skład cementu

Cement jest to spoiwo hydrauliczne, tj. drobno zmielony materiał nieorganiczny, który po zmieszaniu z wodą daje zaczyn, wiążący i twardniejący w wyniku reakcji i procesów hydratacji, i który po stwardnieniu pozostaje wytrzymały i trwały także pod wodą [5]. Szczegółowy podział ze względu na rodzaj cementów powszechnego użytku przedstawia tablica 1.

Tablica 1

Rodzaje i skład cementu powszechnego użytku [5]

| Główne rodzaje | Nazwy 27 wyrobów (rodzajów cementu powszechnego użytku) | | Skład (udział w procentach masy | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | Składniki główne | | | | | | | | | | Składniki drugorzędne |
| | | | klinkier K | żużel wielkopiecowy S | pył krzemionkowy D | pucolana naturalna P | pucolana naturalna wypalana Q | popiół lotny krzemionkowy V | popiół lotny wapienny W | łupek palony T | wapień L | wapień LL | |
| CEM I | cement portlandzki | CEM I | 95-100 | – | – | – | – | – | – | – | – | – | 0-5 |
| CEM II | cement portlandzki żużlowy | CEM II/A-S | 80-94 | 6-20 | – | – | – | – | – | – | – | – | 0-5 |
| | | CEM II/B-S | 65-79 | 21-35 | – | – | – | – | – | – | – | – | 0-5 |
| | cement portlandzki krzemionkowy | CEM II/A-D | 90-94 | – | 6-10 | – | – | – | – | – | – | – | 0-5 |
| | cement portlandzki pucolanowy | CEM II/A-P | 80-94 | – | – | 6-20 | – | – | – | – | – | – | 0-5 |
| | | CEM II/B-P | 65-79 | – | – | 21-35 | – | – | – | – | – | – | 0-5 |
| | | CEM II/A-Q | 80-94 | – | – | – | 6-20 | – | – | – | – | – | 0-5 |
| | | CEM II/B-Q | 65-79 | – | – | – | 21-35 | – | – | – | – | – | 0-5 |
| | cement portlandzki popiołowy | CEM II/A-V | 80-94 | – | – | – | – | 6-20 | – | – | – | – | 0-5 |
| | | CEM II/B-V | 65-79 | – | – | – | – | 21-35 | – | – | – | – | 0-5 |
| | | CEM II/A-W | 80-94 | – | – | – | – | – | 6-20 | – | – | – | 0-5 |
| | | CEM II/B-W | 65-79 | – | – | – | – | – | 21-35 | – | – | – | 0-5 |
| | cement portlandzki łupkowy | CEM II/A-T | 80-94 | – | – | – | – | – | – | 6-20 | – | – | 0-5 |
| | | CEM II/B-T | 65-79 | – | – | – | – | – | – | 21-35 | – | – | 0-5 |
| | cement portlandzki wapienny | CEM II/A-L | 80-94 | – | – | – | – | – | – | – | 6-20 | – | 0-5 |
| | | CEM II/B-L | 65-79 | – | – | – | – | – | – | – | 21-35 | – | 0-5 |
| | | CEM II/A-LL | 80-94 | – | – | – | – | – | – | – | – | 6-20 | 0-5 |
| | | CEM II/B-LL | 65-79 | – | – | – | – | – | – | – | – | 21-35 | 0-5 |
| | cement portlandzki mieszany | CEM II/A-M | 80-94 | <----------6-20----------> | | | | | | | | | 0-5 |
| | | CEM II/B-M | 65-79 | <----------21-35----------> | | | | | | | | | 0-5 |
| | | CEM III/A | 35-64 | 36-65 | – | – | – | – | – | – | – | – | 0-5 |
| CEM III | cement hutniczy | CEM III/B | 20-34 | 66-80 | – | – | – | – | – | – | – | – | 0-5 |
| | | CEM III/C | 5-19 | 81-95 | – | – | – | – | – | – | – | – | 0-5 |
| CEM IV | cement pucolanowy | CEM IV/A | 65-89 | – | <----------11-35----------> | | | | | – | – | – | 0-5 |
| | | CEM IV/B | 45-64 | – | <----------36-55----------> | | | | | – | – | – | 0-5 |
| CEM V | cement mieszany | CEM V/A | 40-64 | 18-30 | – | <--------18-30--------> | | | – | – | – | – | 0-5 |
| | | CEM V/B | 20-38 | 31-50 | – | <--------31-50--------> | | | – | – | – | – | 0-5 |

W technologii produkcji cementu stosuje się składniki, których właściwości i udział w cemencie są ściśle zdefiniowane przez wymagania norm przedmiotowych i przepisów technologicznych [5]. Cement powszechnego użytku obok klinkieru portlandzkiego może zawierać wiele innych składników głównych i drugorzędnych. Cztery podstawowe tlenki - CaO, $SiO_2$, $Al_2O_3$ i $Fe_2O_3$, z których zbudowane są główne minerały zawarte w klinkierze cementu portlandzkiego, stanowią na ogół 96-97 % masy klinkieru. Pozostałe 3-4 % masy klinkieru stanowią składniki uboczne, o zawartościach na poziomie poniżej 1% do ppm (ślady), których wpływ na proces produkcji klinkieru i własności użytkowe cementu może być bardzo znaczący. Poza głównymi składnikami występuje w cemencie w niewielkich ilościach wiele innych tlenków, pochodzących z domieszek i z zanieczyszczeń surowców, z popiołu paliwa używanego do wypału klinkieru i gipsu dodawanego w czasie przemiału cementu. Klinkier portlandzki składa się zasadniczo z czterech głównych faz: alitu, który jest bliski ortokrzemianowi trójwapniowemu $Ca_3[SiO_4]O$ - ($C_3S$), belitu, zbliżonego do ortokrzemianu dwuwapniowe-

go $Ca_2[SiO_4]$ - ($C_2S$), glinianu trójwapniowego $Ca_3[Al_2O_6]$ - ($C_3A$) oraz ferrytu $C_2(A,F)$ - ($C_4AF$). Największe stężenie domieszek izomorficznych występuje w glinianie trójwapniowym (ok. 12-13 %), a następnie w glinianoferrytach (ok. 10-11 %), belicie (ok. 6 %), a najmniejsze w alicie (ok. 4 %) [6]. Podstawienia izomorficzne są możliwe w przypadku jonów o zbliżonych promieniach. Na przykład $Sr^{+2}$ o promieniu 113pm łatwo podstawia $Ca^{+2}$ o r=99pm we wszystkich fazach klinkierowych. W przypadku gdy podstawienie izomorficzne dotyczy jonów o różnym ładunku, występują podstawienia grupowe, np. ($Ca^{2+}$, $Si^{4+}$) $\Leftrightarrow$ 2 $Al^{3+}$. Warunki panujące w strukturze $C_3A$ - obecność dużych luk i znacznych rozmiarów kationów $Ca^{2+}$-stwarzają możliwości inkorporowania innych dużych jonów i podstawień heterowalencyjnych typu: $Ca^{2+}$, $Al^{3+}$ $\Leftrightarrow$ $Na^{+}$, $K^{+}$, $Si^{4+}$. Lista najczęściej spotykanych domieszek tworzących roztwory stałe z fazami klinkierowymi przedstawia się następująco [7]: **$C_3S$** - Mg, Al, Fe, Na, K, Cr, Ti, P, S; **$C_2S$** - Mg, Al, Fe, P, S, Na, K, Mn, Cr; **$C_3A$** - Na, K, Fe, Si, Mg, Mn, Cr, Ti; **$C_4AF$** - Mg, Mn, Ti, Na, K, Cr. Pierwiastki śladowe (zawartość < 0,01 %) obecne w zestawie surowcowym i w paliwie, w warunkach panujących w piecu ulegają w większości przypadków immobilizacji [8]. W zależności od własności chemicznych w różnych proporcjach zostają wbudowane do faz klinkierowych i/lub tworzą związki lotne stanowiące po kondensacji składniki pyłów. Wysoka wartość pH fazy ciekłej zaczynu cementowego oraz zwarta mikrostruktura zaczynu zapewniają na ogół bardzo wysoki stopień ich związania [9]. W oparciu o dane dotyczące bilansu materiałowego pierwiastków śladowych w różnych instalacjach piecowych [10, 11] podział pierwiastków śladowych pod względem lotności przedstawia się następująco: pierwiastki śladowe o wysokiej lotności (klasa I) - Se, Bi, Pb, Tl, Cd, Hg, o umiarkowanej lotności (klasa II) - Rb, Cs, o niskiej lotności (klasa III) - Sr, Ba, B, Sn, Ta, As, Cr, Co, U, Cu, Zn, Sb, Mo, Ni, V.

## 4. Metody badań

Program badawczy obejmuje oznaczenie koncentracji pierwiastków śladowych w okresowo pobieranych próbkach cementu z wytypowanych cementowni produkujących klinkier portlandzki na bazie surowców o różnym pochodzeniu geologicznym. Badania obejmują cement portlandzki CEM I z trzech wytypowanych cementowni: „A", „B" i „C" Wybór cementowni podyktowany był pochodzeniem geologicznych surowców do produkcji klinkieru portlandzkiego. Do badań stosowano próbki jednostkowe cementów pobrane z wysyłki według obo-

wiązujących procedur w zakładach produkcyjnych. Zakres oznaczeń prób jednostkowych cementu obejmował pomiary zawartości śladowych całkowitej pierwiastków śladowych oraz ilość tych pierwiastków rozpuszczalną w wodzie. Pomiary koncentracji stężeń metali ciężkich prowadzono metodą instrumentalną przy wykorzystaniu atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie ICP-OES, spektrometrem „Plasma 400" firmy Perkin-Elmer.

- Zawartość całkowitą metali ciężkich oznaczono w roztworach po mineralizacji próbek cementu w kwasie nadchlorowym $HClO_4$ lub metodą stapiania materiału z nadtlenkiem sodu wg PN-EN 196-2.
- Badania wymywalności metali ciężkich z cementów przeprowadzono wg procedury określonej w Dzienniku Ustaw Nr 162, poz.1116. Eluat do pomiarów stężenia metali ciężkich przygotowuje się z próbki o masie 100 g cementu w proporcji z wodą destylowaną 1:10.

### 4.1. Wyniki badań

Wyniki oznaczeń zawartości metali ciężkich w znormalizowanych cementach krajowych zestawiono w tablicach 2-4, prezentując kolejno:

- zawartość całkowitą metali ciężkich w badanych cementach - tablica 2,
- wartość średnią oraz współczynnik zmienności obliczone z wszystkich wyników zawartości całkowitej pierwiastków śladowych w cementach z poszczególnych cementowni - tablica 3,
- średnie wartości oraz współczynniki zmienności wymywalności metali ciężkich obliczone dla wszystkich wyników badań cementów z poszczególnych cementowni - tablica 4.

Tablica 2

Zawartość całkowita pierwiastków śladowych w cemencie portlandzkim CEM I 32,5 R

| Składnik | Cement portlandzki CEM I 32,5 R z cementowni | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | „A" | | | | | | | „B" | | | | | | „C" | | | | | |
| | mg/kg [ppm] | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Cr | 16 | 15 | 17 | 16 | 35 | 31 | 32 | 24 | 26 | 28 | 35 | 39 | 34 | 23 | 24 | 26 | 37 | 35 | 49 |
| Zn | 51 | 44 | 52 | 48 | 47 | 42 | 75 | 181 | 180 | 182 | 180 | 135 | 158 | 1905 | 1908 | 1910 | 1906 | 1611 | 1793 |
| Cd | 4 | 3 | 4 | 3 | 3,5 | 3 | 3 | 4,5 | 4,5 | 5 | 5 | 4 | 2 | 8 | 7,5 | 7 | 8 | 10 | 10 |
| Pb | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | <5 | 9 | 239 | 227 | 229 | 233 | 283 | 277 |
| Co | 6,5 | 6,5 | 6 | 5,5 | 6,5 | 4 | 4 | 9 | 8,5 | 9 | 9 | 6 | 6 | 8,5 | 7,5 | 8 | 8 | 6 | 5 |
| Ni | 14 | 15 | 16 | 14 | 14 | 14 | 16 | 19 | 18 | 18 | 18 | 17 | 16 | 20 | 21 | 19 | 20 | 24 | 20 |
| Mn | 144 | 154 | 148 | 151 | 149 | 166 | 158 | 308 | 308 | 307 | 308 | 318 | 246 | 416 | 417 | 420 | 417 | 403 | 445 |
| Cu | 7,5 | 8,5 | 8 | 7,5 | 8 | 7 | 6 | 22 | 23 | 22 | 22 | 10 | 12 | 40,5 | 42 | 41 | 41 | 33 | 33 |
| Ba | 136 | 136 | 138 | 137 | 116 | 133 | 106 | 166 | 165 | 167 | 166 | 200 | 305 | 156 | 151 | 159 | 154 | 146 | 117 |
| Sr | 545 | 537 | 539 | 551 | 549 | 701 | 528 | 828 | 835 | 829 | 740 | 809 | 674 | 1581 | 1598 | 1587 | 1476 | 1581 | 1247 |
| V | 35 | 38 | 36 | 37 | 36 | 38 | 46 | 32 | 28 | 29 | 30 | 34 | 36 | 35,5 | 37,5 | 36 | 39 | 48 | 45 |

Tablica 3

Wartości średnie i współczynniki zmienności zawartości całkowitej pierwiastków w cementach

| Składnik | Cement portlandzki CEM I 32,5 R z cementowni | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | „A" | | „B" | | „C" | |
| | średnia [mg/kg] | Współczynnik zmienności [%] | średnia [mg/kg] | Współczynnik zmienności [%] | średnia [mg/kg] | Współczynnik zmienności [%] |
| Cr | **23** | 38,92 | **31** | 18,92 | **32** | 31,03 |
| Zn | **51** | 21,53 | **169** | 11,30 | **1839** | 6,56 |
| Cd | **3** | 14,17 | **4** | 27,01 | **8** | 15,22 |
| Pb | – | – | – | – | **248** | 10,16 |
| Co | **6** | 20,35 | **8** | 18,91 | **7** | 19,06 |
| Ni | **15** | 5,65 | **18** | 5.85 | **21** | 8,47 |
| Mn | **153** | 4,78 | **299** | 8,81 | **420** | 3,28 |
| Cu | **8** | 10,89 | **19** | 31,66 | **38** | 11,00 |
| Ba | **129** | 9,80 | **195** | 28,57 | **147** | 10,49 |
| Sr | **564** | 10,77 | **786** | 8,29 | **1512** | 9,07 |
| V | **38** | 9,59 | **32** | 9.78 | **40** | 12,81 |

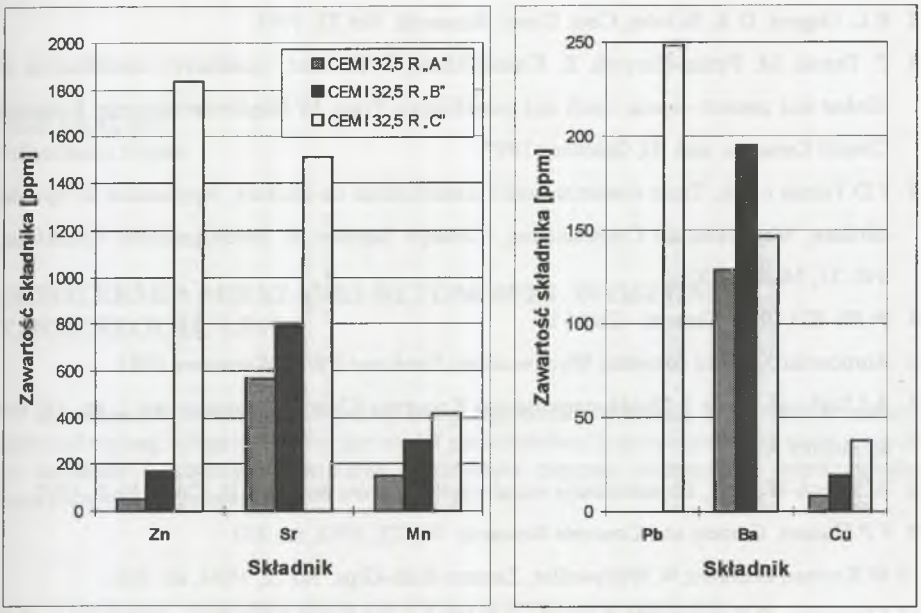
Tablica 4

Wartości średnie i współczynniki zmienności wymywalności pierwiastków z cementów

| Składnik | Cement portlandzki CEM I 32,5 R z cementowni | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | „A" | | „B" | | „C" | |
| | średnia [mg/kg] | Współczynnik zmienności [%] | średnia [mg/kg] | Współczynnik zmienności [%] | średnia [mg/kg] | Współczynnik zmienności [%] |
| Cr | **8.113** | 30.54 | **5.730** | 63.85 | **10.747** | 53.77 |
| Zn | **0.015** | 47.14 | **0.004** | 47.14 | **0.077** | 105.43 |
| Cd | **0.007** | 62.98 | **0.001** | 43.30 | **0.002** | 47.14 |
| Pb | **0.330** | 28.91 | **0.223** | 51.51 | **0.347** | 55.81 |
| Co | **0.033** | 17.32 | **0.043** | 48.04 | **0.040** | 25.00 |
| Ni | **0.077** | 99.62 | **0.150** | 11.55 | **0.07** | 51.51 |
| Mn | **<0.0004** | - | **<0.0004** | - | **<0.0004** | - |
| Cu | **0.002** | 70.71 | **0.25** | 57.25 | **0.002** | 50.00 |
| Ba | **3.480** | 24.85 | **3.203** | 37.45 | **2.510** | 39.38 |
| Sr | **39.173** | 37.53 | **28.143** | 39.73 | **100.01** | 53.10 |
| V | **0.287** | 41.62 | **0.217** | 2.66 | **0.203** | 15.02 |

## 5. Omówienie wyników

Z uzyskanych dotychczas wyników zawartości całkowitej pierwiastków śladowych w próbkach badanych cementów portlandzkich CEM I 32,5 R pochodzących z trzech wybranych cementowni „A", „B" i „C" stwierdza się występowanie znacznych różnic w poziomach zawartości Zn, Mn, Sr, Ba, Cu i Pb. Stężenie pozostałych pierwiastków w cementach portlandzkich CEM I 32,5 R, tj.: Cr, Cd, Co, Ni, i V utrzymuje się na porównywanym poziomie niezależnie od pochodzenia próbek. W próbkach cementu portlandzkiego CEM I 32,5 R pochodzących z cementowni „C" zauważa się zdecydowanie wyższe zawartości Zn, Pb, Sr i Cu w stosunku do próbek cementów portlandzkich pochodzących z cementowni „A" i „B". Materiał z cementowni „A" charakteryzuje się najniższą zawartością Zn, Mn i Cu w stosunku do pozostałych cementów. Cement pochodzący z cementowni „B" charakteryzuje się najwyższą zawartością Ba. Badania całkowitej zawartości pierwiastków śladowych wykazały, że największe różnice w poziomach koncentracji w cementach portlandzkich CEM I 32,5 R pochodzących z cementowni „A", „B" i „C" występują dla Sr, Zn, Cu, Ba, Mn i Pb. Cementy z cementowni „A" i „B" charakteryzują się bardzo niskimi zawartościami ołowiu. Biorąc pod uwagę dany pierwiastek, jako znacznik należy uwzględnić jego wymywalność z cementu. Wymywalność pierwiastków śladowych z badanych cementów jest bardzo niewielka i mieści się dla większości metali w zakresie $10^{-3}$ ppm. Jedynie w przypadku Cr, Ba i Sr obserwuje się wyniki wymywalności rzędu ppm. Ilość rozpuszczonego w wodzie pierwiastka w stosunku do jego zawartości całkowitej w cemencie jest zbliżona dla wszystkich próbek materiału pochodzących z poszczególnych cementowni: dla Cr wynosi około 8 %, dla Ba około 3 %, dla Sr około 10 %. Na rysunku 1 przedstawiono średnie wartości koncentracji dla wytypowanych pierwiastków śladowych, spełniających założenia stawiane im jako znaczniki cementu portlandzkiego CEM I 32,5 R. Brak słupka na histogramie oznacza zawartość pierwiastka poniżej granicy wykrywalności spektrometrem emisyjnym Perkin-Elmer „Plasma 400". Przy niezmiennym w czasie składzie chemicznym namiaru surowcowego na klinkier portlandzki pierwiastki śladowe, takie jak: Sr, Zn, Cu, Ba, Mn, Pb mogą być znacznikami cementów portlandzkich CEM I 32,5 R produkowanych w cementowniach „A", „B" i „C".




Rys. 1. Zawartość całkowita pierwiastków śladowych w cemencie portlandzkim (wartości średnie)
Fig. 1. Total trace elements in Portland cements (average values)

## 6. Wnioski

1. Wszystkie badane cementy CEM I 32,5 R z cementowni „A", „B" i „C charakteryzowały się stabilnym poziomem koncentracji pierwiastków śladowych.
2. Stabilny w czasie poziom występowania pierwiastków śladowych umożliwia wytypowanie pierwiastków śladowych jako znaczników do identyfikacji pochodzenia cementu.
3. Wytypowane pierwiastki: Zn, Mn, Pb, Cu, Ba i Sr mogą spełnić rolę znaczników dla cementów portlandzkich produkowanych w omawianych zakładach.

LITERATURA

1. F.D. Tamas, Tagnit-Hamou, J. Tritthart, Trace elements in clinker and their use as „fingerprints" to facilitate their Qualitative identification, Materials Science of Concrete - The Sidney Diamond Symposium", American Ceramic Society, Westerville 1998.

2. R.L. Goguel, D.A. St John, Cem. Concr. Research, Vol.23, 1993.
3. F. Tamas, M. Patkai-Horvath, E. Kristof-Mako, J. Tritthart, Qualitative identification of clinker and cement - some result and possibilities, Prace 10 Międzynarodowego Kongresu Chemii Cementu, tom III, Geteborg 1997.
4. F.D.Tamas i inni, Trace elements based classification on clinkers, Application to Spanish clinkers, Materiales de Consrtucction, Consejo Supeior de Investigaciones Cientificas, Vol. 51, Madryt 2001.
5. Pr PN-EN 197-1 Cement - Część 1.
6. Kurdowski, Chemia cementu, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1991.
7. A.I.Bojkowa-Prace 8 Międzynarodowego Kongresu Chemii Cementu, tom I, str. 17, Rio de Janeiro 1986.
8. W.Nocuń-Wczelik, Immobilizacja metali ciężkich przez fazę C-S-H, CWB, Nr 5, 1997.
9. F.P.Glasser, Cement and Concrete Research, Vol.22, 1992, str. 201.
10. W.Krcmar, B.Linner,W.Wellsweller, Zement-Kalk-Gips, No 12, 1994, str. 600.
11. J.Szczerba, D.Kalarus, Obieg metali ciężkich przy utylizacji odpadów pogalwanicznych w piecu obrotowym do produkcji klinkieru portlandzkiego metodą mokrą, Prace Naukowe IMMB, Nr 31, Lądek-Zdrój 2001, str.191.

Recenzent: Prof. dr hab. Stefania Grzeszczyk

**Abstract**

In the paper contains of total trace elements in Portland cement CEM I 32,5 R from three different of polish cement factories. Presented the base principle chemical identification of Portland cements. The results show that 6 trace elements could be chemical „fingerprinting" Portland cement.