

## **Identyfikacja cementów portlandzkich produkowanych w Polsce na podstawie zawartości składników akcesorycznych**

## **Identification of Portland cements produced in Poland based upon the minor components content**

### **1. Wprowadzenie**

Ustalenie źródła pochodzenia cementu w betonie stanowi poważne wyzwanie z naukowego i praktycznego punktu widzenia. Prekursorskie próby w tym zakresie przeprowadzili badacze z Nowej Zelandii, a wyniki ich prac opublikowane zostały na początku lat dziewięćdziesiątych (1, 2). Problematykę tę podjął następnie zespół badawczy pod kierownictwem profesora Tamasa na Węgrzech (3–6); w kolejne projekty zaangażowani tu byli przedstawiciele Austrii i Kanady (4, 6). Prace nad identyfikacją cementów prowadzono również w RPA (7, 8). Identyfikacja cementu była niejednokrotnie zadaniem dla ekspertów ustalających przyczyny degradacji betonu również w Polsce (9). Bodźcem do podejmowania systematycznych analiz cementów z oznaczeniem zawartości śladów (głównie metali ciężkich) staną się niewątpliwie dyrektywy instytucji europejskich mające na uwadze, w trosce o ochronę środowiska naturalnego, ograniczenie wymywalności tych składników z zaczynów, zapraw i kompozytów betonowych.

Zasady doboru znaczników cementu, uwzględniające sytuacje, gdy analizie poddaje się zaczyn wypreparowany z betonu, przedstawiali niejednokrotnie Goguel i St John (1, 2), jak również Tamas i współpracownicy (4, 5). Można je podsumować w następujący sposób:

- nie mogą to być, ze zrozumiałych względów, podstawowe składniki klinkieru/cementu;
- źródłem ich mogą być jedynie podstawowe surowce stosowane w produkcji klinkieru, nie paliwo, wymurówka ogniotrwała czy materiał przechodzący do cementu, na przykład z wykładziny młynów czy z mielników;
- związki zawierające pierwiastki – znaczniki powinny charakteryzować się trwałością termiczną - nie mogą to być związki lotne podlegające obiegom w piecu (tego typu pierwiastki wykazują znaczne wahania zawartości);
- składniki akcesoryczne wytypowane jako znaczniki powinny osiągać mierzalne poziomy zawartości;
- pierwiastki stosowane jako identyfikatory cementu nie powinny tworzyć form rozpuszczalnych przy  $\text{pH} > 10$  (to uniemożliwia-

### **1. Introduction**

The determination of cement source (producer), as cement has been used in concrete, is a serious challenge, both from scientific and practical point of view. The first attempts were done by the research team from New Zealand; the results were reported in early 90-ties (1, 2). This problem was subsequently studied by Tamas and co-workers in Hungary (3-6). In his next research projects the assistants from Austria and Canada participated (4, 6). The reports from South Africa should be also mentioned (7, 8). Identification of cement producer was the task for experts in Poland, as the deterioration of concrete structure was concerned (9). Certainly, the recommendation of trace elements (particularly heavy metals) control on leaching from cement grouts, mortars and concrete composites, given in the guidelines of European institutions dealing with the natural environment protection, will lead to the monitoring of these trace elements (particularly heavy metals) in cements, among them the so-called “fingerprints”.

Goguel and St John (1, 2), as well as Tamas and co-workers (4, 5) presented many times the rules of cement “fingerprints” selection, also in case of cement paste extraction from concrete. These rules can be summarized as follows:

- they should not be the elements from the clinker/cement constituents (it is quite reasonable),
- they should come from the main raw materials, not from the fuel, refractory lining, materials transferred to cement for example from mill lining or grinding elements,
- the “fingerprints” containing compounds should be thermally stable – they cannot be volatiles circulating in the kiln (their contents are not stable),
- the “fingerprints” should occur in measurable quantities,
- they should not form any compounds soluble in highly alkaline media ( $\text{pH} > 10$ ); they would be therefore potentially available for leaching from aggregate to cement matrix or to the environment.

Therefore several elements, such as calcium, silicon, aluminum, sulfur and alkalis are excluded. Some other elements can be

łoby zachowanie niezmiennego poziomu zawartości w betonie – podlegałyby wymywaniu z kruszywa do betonu lub z betonu do otaczającego środowiska).

Warunki selekcji pierwiastków wykluczają więc wapń, krzem, glin, siarkę i alkalia. Paliwa mogą wprowadzać wanad (obecny w paliwach płynnych), cynk, ołów (pochodzące ze spalania opon) i inne pierwiastki. Materiał przedostający się do klinkieru/cementu z ciał mielących może być wzbogacony w składniki uszlachetniające stal (Tamas wymienia wolfram, mangan i chrom (4)). Obecność niewielkiej ilości chloru w piecu przyczynia się do zwiększenia prężności pary, a więc lotności nie tylko sodu i potasu, ale również na przykład metali ziem rzadkich oraz Cr, Mn, Ti, Sn.

Co więc pozostaje? W opracowaniach, cytowanych w niniejszej pracy autorów zajmujących się problemem chemicznej identyfikacji klinkierów i cementów, wymieniane są następujące pierwiastki: stront, bar, mangan, magnez, tytan, cyrkon.

Złoża wapieni wyróżniają się typową dla nich zawartością domieszek, wskazującą na ich lokalizację i pochodzenie geologiczne (10). Z tego samego powodu może być brany pod uwagę mangan – wzbogacenie cementu w Mn z mielników nie przekracza 20 ppm, natomiast zawartość Mn w cemencie może być nawet o 2 rzędy wielkości większa. Wiele złóż surowców wykazuje też pewien charakterystyczny stopień dolomityzacji; w niektórych przypadkach spornych rozstrzygnięcie przynosiły wyniki oznaczenia Mg, a ściślej stosunku Ca/Mg.

Ustalenie sekwencji pierwiastków, które mogłyby stanowić znaczniki umożliwiające ustalenie pochodzenia cementu utrudnia niewątpliwie zwiększający się z roku na rok udział paliw alternatywnych w opalaniu pieców do produkcji klinkieru cementowego. Udział energii pochodzącej ze spalania tych paliw bardzo szybko, w ciągu kilku lat, zbliżył się do poziomu 30 % i przewiduje się dalszy jego wzrost. Paliwa te mogą być również źródłem składników akcesorycznych obecnych w klinkierze, pomocnych przy identyfikacji producenta cementu, jednakże z uwagi na znaczne wahania ich zawartości trzeba je wykluczyć jako znaczniki. Podobnie kształtuje się wpływ surowców korygujących, uzupełniających na przykład niedobór żelaza. Niektóre z tych materiałów również zawierają w swoim składzie pierwiastki – znaczniki, co może zarówno utrudnić jak i ułatwić identyfikację klinkieru chociaż w tym drugim przypadku nie zostaną spełnione przedstawione wyżej założenia podane przez Tamasa. Widać więc, że rozwiązanie problemu identyfikacji cementu nie jest zadaniem łatwym i wymaga kompleksowego podejścia.

Niewątpliwie podstawowym warunkiem jest stworzenie i systematyczne uzupełnianie bazy danych (najlepiej centralnej bazy krajowej), co w powiązaniu z wymaganiami standardowymi dotyczącymi okresów przechowywania i przydatności cementu pozwoli na potwierdzenie lub odrzucenie hipotezy o pochodzeniu cementu będącego przedmiotem sporu (11). Tworzenie takiej bazy zostało zapoczątkowane w 1996 roku przez Komitet Techniczny Identyfikacji Klinkierów i Cementów RILEM. W bazie tej gromadzone są informacje dotyczące zawartości pierwiastków śladowych w klinkierach i cementach z 9 państw.

introduced with the fuels – vanadium (with liquid fuel), zinc, lead (from motor tyres). The material transferred to the clinker or cement from grinding elements can be enriched in some steel refining components, such as tungsten, manganese and chromium (4). In the presence of some amount of chlorine the partial pressure and consequently the volatility of sodium and potassium in the rotary kiln increases; it relates also to the rare earth elements and Cr, Mn, Ti, Sn.

So what remains? In some cited reports the following elements are proposed as cement "fingerprints": strontium, barium, manganese, titanium and zircon.

There are some typical minor components in limestone deposits, depending of their localization and geological origin (10). Among them the manganese can be mentioned – the content of Mn from grinding elements does not exceed 20 ppm while the Mn level (from raw materials) in cement can be two orders of magnitude higher. In many limestone deposits the dolomite can be found as a minor component; in some cases the determination of Mg content or Ca/Mg ratio appeared successful to give a decisive judgment.

The determination of the sequence of elements which could be used as cement source identifiers has become more and more difficult as the alternative fuels consumption in cement industry increased steadily. The heat yield from alternative fuels in Poland have approached to the value 30% and the further growth is provided. These fuels can be also the source of secondary minor components in clinker, helpful in the identification of cement producer, however, they should be excluded for this purpose because of significant fluctuations of their composition. The effect of secondary materials used in the raw meal preparation, for example supplying the iron components content is similar. Some of them introduce the "fingerprint" elements and this can either to disturb or to facilitate the identification of cement producer, though they do not meet the criteria given above. Therefore one can see that the problem of cement identification is rather difficult and the complex approach to this task is needed. Undoubtedly the database covering all the cement plants in Poland must be created and systematically actualized. This would allow to confirm or to reject (taking into account the standard terms of storage) the hypothesis about the origin of material being the object of litigation (11). The RILEM Technical Committee for Qualitative Identification of Clinkers and Cements started with this database in 1996; it relates to the trace elements contents in clinkers and cements from 9 countries. There is also an important problem of data verification, developed first of all by Tamas and co-workers (6). These authors aimed in the determination of series of minor components which might cover a larger couple of elements, not only those discussed earlier as "fingerprints" but additional ones indicating the features of technology and local, specific secondary raw materials or fuels. In some recent works the authors did some efforts to adapt some graphical ways taken from the vector calculations or fuzzy logic system for this purpose (8, 12, 13).

The digestion technique and analytical procedure using the inductively coupled plasma spectrometer (ICP-OES) have been

Odrębnym zagadnieniem, rozwijanym przede wszystkim w pracach Tamasa i współpracowników, jest metoda weryfikacji serii wyników oznaczeń składników akcesorycznych, który mógłby objąć szerszy zbiór pierwiastków, nie tylko spełniających podane wyżej warunki i wskazanych wcześniej jako „znaczniki”, lecz także uwzględniający specyfikę technologii wykorzystujących lokalnie dostępne materiały odpadowe, czy nawet paliwa alternatywne. W pracach z ostatnich lat autorzy ci podejmowali próby zastosowania w tym celu metod zaczerpniętych z rachunku wektorowego i logiki układów rozmytych (fuzzy logic) (5, 12, 13).

Wydaje się, że poza dyskusją pozostają obecnie metody roztwarzania materiałów oraz metoda analityczna, jaką jest atomowa spektroskopia emisyjna z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES), stosowane w notyfikowanych przez Unię Europejską laboratoriach badawczych przy oznaczaniu składników akcesorycznych w wiążących materiałach budowlanych i surowcach do ich produkcji (11).

## 2. Część doświadczalna

Badania, których niewielki fragment zaprezentowano w przedstawionym opracowaniu, zapoczątkowano 10 lat temu w oddziale krakowskim Instytutu Mineralnych Materiałów Budowlanych. Polegały one na systematycznej kontroli zawartości kilku pierwiastków śladowych w surowcach, klinkierze portlandzkim i cementach portlandzkich CEM I (11). Na tej podstawie wytypowano kilka pierwiastków reprezentatywnych dla klinkierów i cementów serii CEM I, którymi posłużono się jako „ślądami daktyloskopijnymi – znacznikami” do rozpoznania źródła pochodzenia cementów. Badania obejmowały w pierwszym rzędzie materiały z trzech cementowni oznaczonych w pracy jako A, B, C. Badaniami objęto także cementy z dziesięciu fabryk w Polsce, co umożliwiło dodatkową weryfikację opracowanych metod postępowania.

### 2.1. Harmonogram badań, materiały i metody badań

Harmonogram badań obejmował następujące etapy i czasokresy prowadzenia poboru próbek oraz poddawanie ich analizie:

- Oznaczenia zawartości pierwiastków śladowych w cementach produkowanych w wytypowanych cementowniach: „A”, „B” i „C” w latach 1998-2006,
- Oznaczenia zawartości pierwiastków śladowych w klinkierach i cementach produkowanych z surowców o różnym pochodzeniu geologicznym w trzech wytypowanych cementowniach: „A”, „B” i „C” w okresie jednego kwartału 2002 roku,
- Oznaczenia zawartości pierwiastków śladowych w cementach portlandzkich produkowanych w kraju w roku 2001 i 2006.

Klinkierzy i cementy portlandzkie CEM I 32,5 R z cementowni „A”, „B” i „C” charakteryzują się zbliżonym składem chemicznym. Udział w klinkierach podstawowych tlenków: CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mieści się w granicach najczęściej spotykanych w klinkierach portlandzkich produkowanych w Polsce. Dominującym składnikiem klinkierów portlandzkich jest alit występujący w ilościach mieszczą-

discussed previously and commonly accepted, as the methods used in the authorized laboratories specialized in the examination of minor components and traces in the mineral raw materials and cement building materials (11).

## 2. Experimental

This report is a part of the research project which commenced 10 years ago in the former Institute of Mineral Building Materials in Kraków. The trace elements in the raw materials, clinkers and CEM I Portland cements were systematically monitored (11). As a next step, some elements were selected as representative for clinkers and cements, and they were subsequently analyzed as “fingerprints” indicating the source (producer) of material. First of all the samples collected in the three cement plants, noted as “A”, “B” and “C” respectively, were examined. Subsequently, the samples were collected in the all 10 cement plants in Poland. In such a way the selection of “fingerprints” and the procedure of cement producer identification could be additionally verified.

### 2.1. Schedule, materials and methods

The sampling and experiments were scheduled in the following way:

- determination of trace elements in cements produced in “A”, “B” and “C” cement plants (based on the raw materials of different geological origin) monitored over the 1998 – 2006 time interval,
- determination of trace elements in clinkers and cements produced in “A”, “B” and “C” cement plants during the three months period in 2002,
- determination of trace elements in cements produced in Poland in 2001 and 2006.

The clinkers and cements CEM I 32,5 R from cement plants “A”, “B” and “C” show similar chemical composition. The percentages of basic components (CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) are within the range for most of cements produced in Poland. The alite phase is the major constituent ranging from 57 to 64%, belite changes from 17 to 20%. C<sub>3</sub>A contents in the clinkers from “A”, “B” and “C” cement plants are between 10 and 11%, while brownmillerite – between 8 and 10%. These percentages and ratios are typical for the most of Portland cements produced in Poland.

The following elements were analyzed as minor components in cement clinkers and cements from “A”, “B” and “C” cement plants: Cr, Zn, Cd, Pb, Co, Ni, Mn, Cu, Sr, Ba, Ti. Mg was also taken into account.

### 2.2. Results

In this report only some selected series of analytical results from the huge amount of data are given to highlight the problem.

In Table 1 and 2 the mean arithmetic values, showing the contents of particular elements are presented. They are calculated basing

cych się w przedziale od 57 do 64%, natomiast zawartość belitu zmienia się w granicach od 17 do 20 %. Udział C<sub>3</sub>A w klinkierach z cementowni: „A”, „B” i „C” wynosi od 10 do 11%, a brownmillerytu w przedziale od 8 do 10%. Takie udziały i proporcje ilościowe pomiędzy fazami są typowe dla większości klinkierów portlandzkich produkowanych w Polsce.

Przeprowadzone oznaczenia zawartości składników akcesorycznych w surowcach, klinkierach portlandzkich i cementach produkowanych w cementowniach A, B i C obejmowały: Cr, Zn, Cd, Pb, Co, Ni, Mn, Cu, Sr, Ba, Ti. Do tych pierwiastków zaliczono także magnez, który należy do „głównych” składników klinkieru w celu uproszczenia dalszych części tekstu i uniknięcia konieczności odrębnego omawiania tego pierwiastka.

## 2.2. Wyniki badań

Z obszernego zbioru wyników wybrano tylko niektóre dla ilustracji przedstawionego w pracy problemu.

W Tablicach 1–2 pokazano średnie arytmetyczne zawartości wyszczególnionych składników w podanych przedziałach czasowych, to znaczy średnie obliczone na podstawie średnich rocznych zawartości wybranych pierwiastków w latach 1998–2001 i 2003–2006. Na rysunku 1 wykreślono histogram przedstawiający poszczególne średnie (1998–2006) roczne zawartości kilku pierwiastków dla cementu portlandzkiego CEM I z cementowni A.

Analiza zawartości pierwiastków śladowych w próbkach klinkieru i cementu pochodzących z trzech wytypowanych cementowni: „A”, „B”, „C” wykazała, że materiały te różnią się zawartością niektórych metali, szczególnie: cynku, ołowiu, manganu, strontu, magnezu, kadmu i miedzi. Najniższą zawartość pierwiastków śladowych stwierdzono w cemencie z cementowni „B”.

Wynika to z właściwości surowców naturalnych stosowanych w procesie produkcji klinkieru portlandzkiego w tej cementowni oraz stosowania jako paliwa wyłącznie pyłu węglowego. Cechą charakterystyczną cementu „B” jest też zwiększona w stosunku do cementów „A” i „C” zawartość magnezu, co jest związane z większym stopniem dolomityzacji wapienia w złożu tej cementowni.

Zawartości pierwiastków śladowych w cemencie produkowanym w zakładzie „A” są na ogół większe niż w produkcie z cementowni „B”. Przy wyższej zawartości strontu, cynku i manganu zwraca uwagę niższa zawartość magnezu. Różnice w zawartościach berylowców są pochodną składu surowców naturalnych stosowanych do produkcji klinkieru. Podwyższona zawartość Zn i Mn wynika ze stosowania w cementowni „A” zużytych opon, jako paliwa zastępczego.

on the mean annual values for the time range 1998 – 2001 and 2003–2006 respectively. In fig. 1 the histogram visualizing the particular mean values collected over the years 1998 – 2006 for some elements contents in Portland cement CEM I from cement plant “A” is plotted.

The clinkers and cements from three cement plants “A”, “B” and “C” differ as the contents of some trace elements are concerned. These differences are noticeable for zinc, lead, manganese, strontium, magnesium, cadmium and copper. The lowest levels are found for the materials from cement plant “B”. These can be the consequence of the composition of raw materials, as well as the consumption of “natural” fuel in the form of coal powder. The higher Mg content in these materials, as compared to those from cement plants “A” and “C”, is also an important feature. This is the consequence of increased dolomite content in limestone deposits in the neighborhood of cement plant “B”.

The trace elements contents in cement samples from cement plant “A” are generally higher, as compared to the values found in case of “B”. One can notice the strontium, zinc and manganese level increase together with the magnesium decrease. This can be derived, as mentioned above, from the specific composition of the raw materials used in cement clinker production. Higher Zn and Mn level is the consequence of the spent motor tyres combustion as an alternative fuel.

Cement samples from cement plant “C” exhibit substantially higher zinc, lead, chromium, copper, manganese and cadmium contents. Zn and Pb show the difference of the order of magnitude, as compared to the values for “A” and “B”. This heavy metals increase in the samples from cement plant “C” results from the use of waste iron bearing metallurgical powder to improve the alumina modu-

Tablica 1 / Table 1

ŚREDNIE ZAWARTOŚCI POTENCJALNYCH ZNACZNIKÓW W CEMENTACH CEM I 32,5 R W LATACH 1998–2001

MEAN CONTENTS OF POTENTIAL „FINGERPRINTS” IN CEM I 32,5 R (1998–2001)

Oznaczany składnik Element	Cement portlandzki/Portland cement CEM I 32,5 R – 1998 ÷ 2001								
	Cementownia A Cement plant A			Cementownia B Cement plant B			Cementownia C Cement plant C		
	x	S <sub>x</sub>	V	x	S <sub>x</sub>	V	x	S <sub>x</sub>	V
	mg/kg, ppm		%	mg/kg, ppm		%	mg/kg, ppm		%
Cr	32,8	5,5	16,8	28,9	3,8	13,2	35,3	9,3	23,6
Zn	173	16,3	9,4	51,3	11,0	21,5	1812	104	5,8
Cd	3,8	1,2	31,1	3,4	0,5	14,2	8,5	1,1	12,5
Pb	10,5	2,6	25,2	-	-	-	257	24,4	9,5
Co	7,6	1,4	17,9	5,6	1,1	20,4	7,2	1,3	18,4
Ni	18,3	1,5	8,2	14,7	1,0	6,5	21,1	1,6	7,7
Mn	295	21,7	7,3	153	7,3	4,8	441	34	7,7
Cu	18,1	5,0	27,5	7,5	0,8	10,9	40	4,3	10,7
Sr	797	31,3	3,9	550	24	4,3	1543	46	2,9
Ba	190	23,7	12,5	129	13	9,8	155	4,6	3,0
Mg	7704	80,1	1,0	10022	118	1,2	4940	100	2,0



Próbki cementu portlandzkiego pochodzącego z cementowni „C” zdecydowanie wyróżniają się z uwagi na znacznie większe zawartości cynku, ołowiu, chromu, miedzi, manganu i kadmu. Zawartość cynku i ołowiu w cemencie „C” jest o rząd wielkości większa w porównaniu z klinkierami „A” i „B”. Tak duża zawartość wymienionych metali ciężkich w cemencie z cementowni „C” wynika ze stosowania do korekcji modułu glinowego w klinkierze żelazonośnych pyłów metalurgicznych. Zawartość cynku w tym materiale wynosi około 6%, a ołowiu i manganu przekracza 1%.

W cemencie z cementowni „C” zwraca też uwagę duża zawartość strontu, która jest charakterystyczna dla kredowo-marglistych surowców naturalnych pochodzenia organogenicznego, bogatych w ten pierwiastek.

Przedstawione wyniki badań cementu wykazują, że z analizowanej sekwencji metali „znacznikami” źródła pochodzenia cementu mogą być w pierwszej kolejności magnez i stront. Są to pierwiastki, których zawartość w klinkierze wynika z geochemicznej charakterystyki surowców naturalnych stosowanych jako składniki zestawu surowcowego, a ich zawartości w cementach z poszczególnych cementowni są zróżnicowane w stopniu umożliwiającym takie założenie. Z drugiej strony wartości liczbowe oznaczeń odnoszące się do produkcji w wieloletniej skali wykazują bardzo dobrą stabilność.

Interesujące z punktu widzenia funkcji „znaczników” cementu wydają się również cynk, ołów i mangan. Różnice zawartości tych pierwiastków w klinkierach i cementach z cementowni „A”, „B” i „C” są bardzo duże, przy stosunkowo małych wahaniach ich zawartości w badanej serii tych materiałów. Metale te nie spełniają jednakże jednej z zasad wyboru pierwiastków jako potencjalnych znaczników. Ich zawartość w klinkierze kształtują nie tylko surowce naturalne, ale również stosowane surowce odpadowe, na przykład wspomniane wyżej pyły żelazonośne i zużyte opony. Te składniki zestawu surowcowego, z uwagi na dużą zawartość metali ciężkich, w sposób radykalny zmieniają poziom zawartości pierwiastków śladowych w klinkierze i cemencie, co obrazuje poglądowo rysunek 1. Zawartości pierwiastków śladowych w cemencie wyprodukowanym przy stosowaniu różnego rodzaju pyłów, surowców odpadowych i paliw alternatywnych mogą podlegać znacznym wahaniom z uwagi na zróżnicowane ilości i zmienny skład tych materiałów.

Wyraźne zwiększenie sumarycznej zawartości cynku, ołowiu, miedzi, chromu i niklu w cementach, czy też zawartości poszcze-

Tablica 2 / Table 2

ŚREDNIE ZAWARTOŚCI POTENCJALNYCH ZNACZNIKÓW W CEMENTACH CEM I 32,5 R W LATACH 2003–2006

MEAN CONTENTS OF POTENTIAL „FINGERPRINTS” IN CEM I 32,5 R (2003–2006)

Oznaczany składnik Element	Cement portlandzki/Portland cement CEM I 32,5 R – 2003+2006								
	Cementownia A Cement plant A			Cementownia B Cement plant B			Cementownia C Cement plant C		
	x	S <sub>x</sub>	V	x	S <sub>x</sub>	V	x	S <sub>x</sub>	V
	mg/kg, ppm		%	mg/kg, ppm		%	mg/kg, ppm		%
Cr	31,9	3,5	11,0	57,1	2,5	44,6	134	36,9	27,6
Zn	249	28,1	11,3	336	117	34,9	2670	434	16,2
Cd	4,4	0,7	17,0	4,9	0,7	15,1	14,5	5,7	39,4
Pb	28,1	10,6	37,7	19,9	11,9	60,0	403	35,9	8,9
Co	5,7	1,9	34,2	5,2	2,4	46,1	7,0	0,9	12,9
Ni	14,7	7,4	50,4	24,0	6,3	26,1	34,3	10,5	30,6
Mn	303	35,6	11,8	198	30,2	15,3	512	30,7	6,0
Cu	35,3	26,8	75,8	36,4	28,9	79,3	8601	31,9	37,0
Sr	720	40,1	5,6	605	18,1	3,0	1200	120	10,0
Ba	166	14,7	8,8	202	15,8	7,8	205	24,6	12,0
Mg	7721	66	0,9	10430	493	4,7	5010	81,1	1,6

lus of the kiln feed. The zinc content in this powder is 6% while manganese exceeds 1%.

One can notice also an increased strontium content which is bound to the chalk and marl containing raw materials of the organogenic origin, enriched in this element.

From these data one can conclude that the magnesium and strontium can be, first of all, the “fingerprints” used in cement producer identification procedure, as the sequence of analyzed elements listed above is concerned. The occurrence of Mg and Sr in clinker is the consequence of the geochemical characteristics of the raw materials used to produce the kiln feed. The Mg and Sr contents in the samples from particular cement plants are sufficiently different to assume them as “fingerprints”. On the other side, the stable content values during the long-term monitoring support this assumption.

It seems that zinc, lead and manganese can also play the role of fingerprints. Their levels in the samples from cement plants “A”, “B” and “C” differ significantly and the contents are relatively stable. However, these metals do not comply with the requirements for potential cement identification agents. Their occurrence in clinker/cement is not only attributed to the presence in the raw materials but also to some wastes used in cement production (e.g. iron-bearing components, alternative fuels). The heavy metals levels are therefore significantly modified, as it is illustrated in fig. 1. Because of the variable composition and amount of supplement waste raw materials, powders, alternative fuels the contents of trace elements may fluctuate.

gólnych pierwiastków z osobna dało się zauważyć po 2002 roku, wraz ze wzrostem udziału energii pochodzącej ze spalania paliw alternatywnych w piecach do produkcji klinkieru. Można to odczytać z danych tabelaryzowanych, a jeszcze lepiej z przykładowego histogramu (rys. 1). Zmiany te nie we wszystkich przypadkach mają monotoniczny charakter, na przykład średnie zawartości miedzi podlegają znacznym wahaniom. O występowaniu zmiennych zawartości składników akcesorycznych świadczą analizy statystyczne przeprowadzone dla dużej populacji próbek badanych w latach 1998–2006, z których wynika, że współczynniki zmienności zawartości pierwiastków śladowych w cemencie wynoszą kilkadziesiąt procent (tablice 1 i 2). Stałą i stosunkowo niewielką wartość współczynników zmienności w całym okresie badań 1998–2006 stwierdzono natomiast w przypadku strontu, baru, magnezu i manganu.

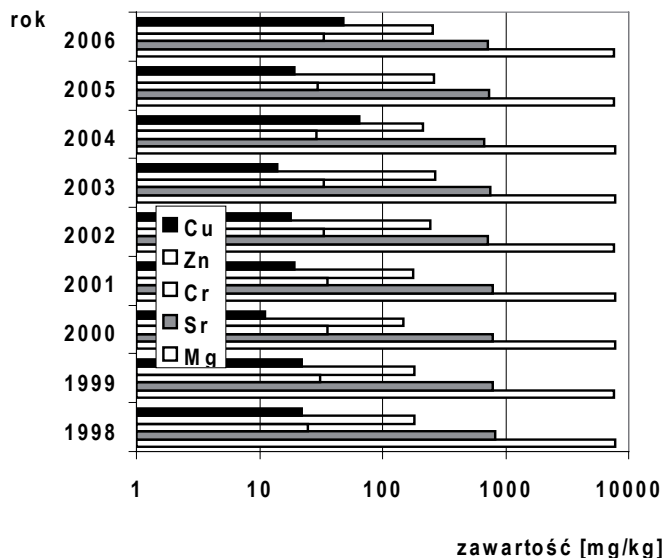
Z zależności przedstawionych na rysunku 1 wynika, że zawartość strontu i magnezu w analizowanym okresie 1998–2006 roku praktycznie nie ulega zmianie. Dane te potwierdzają przydatność tych pierwiastków jako „znaczników”, określających źródło pochodzenia cementu. Bardzo podobne zależności stwierdzono też w przypadku cementów pochodzących z cementowni B i C.

Zawartości magnezu i strontu przedstawione w tablicach 1 i 2 nie tylko utrzymują się na stałym poziomie, lecz również wykazują wyraźne zróżnicowanie w produktach z poszczególnych cementowni. Różnice te są znacznie większe od zakresów niepewności oznaczeń, które dla tych pierwiastków wynoszą 10 ppm przy stosowaniu zalecanych w normach europejskich metod badawczych, co dodatkowo potwierdza przydatność tych pierwiastków jako „znaczników” źródła pochodzenia cementu. Wyniki analiz obejmujących zawartości i magnezu i strontu w cementach pozwalają więc na przypisanie, z dużym prawdopodobieństwem, badanego materiału do określonego producenta.

Zawartość manganu w cementach pochodzących z cementowni, w których nie stosuje się pyłów metalurgicznych, co ma miejsce jedynie w cementowni „C”, zależy od zawartości tego pierwiastka w wapieniach i marglach. Zawartość manganu w surowcach wapiennych w kraju zmienia się od około 60 do 300 ppm. Zawartości manganu, uśrednione na podstawie przeprowadzonych w latach 2001–2006 analiz próbek z 10 polskich cementowni, przedstawiono w postaci histogramu na rysunku 2. Zastosowanie tego pierwiastka jako identyfikatora cementu musi wynikać z rzetelnej analizy bazy danych dla cementów i klinkierów krajowych. Uniknie się w ten sposób pomyłek związanych ze zmianą dodatku korygującego, lub paliwa alternatywnego. Uwagę tę można odnieść też do innych pierwiastków akcesorycznych, których zawartości rozważa się jako pomocne przy ustalaniu miejsca pochodzenia cementu. W przypadku produktów pochodzących z cementowni A, B i C pierwiastkami tymi mogą być dodatkowo cynk, ołów, kadm i miedź.

### 3. Wnioski

1. Magnez, stront i mangan mogą stanowić „znaczniki” do identyfikacji cementów portlandzkich należących do serii CEM I



Rys. 1. Zmiany zawartości pierwiastków śladowych w cemencie portlandzkim CEM I 32,5R z cementowni „A” w latach 1998-2006

Fig. 1. Minor components in Portland cements CEM I 32,5R from cement plant „A” monitored in the 1998 – 2006 time interval

A substantial growth of zinc, lead, copper, chromium and nickel content or total amount of heavy metals in cement has been quite evident since 2002, when the yield of energy from alternative fuels combustion in cement kilns augmented. It is clearly visible from the tabulated data or better from the plot in Fig. 1. These changes are not always of the monotonic character, for example the mean copper contents are highly variable. The variability of the minor components contents is evident as the statistical processing of the analytical data collected for a vast population in the years 1998–2008 is discussed. One can see the tens percent variability coefficients of many trace elements contents (Tables 1 and 2) while those for strontium, barium, magnesium and manganese are low and stable.

From the data illustrated in Fig. 1 one can see that the strontium and magnesium percentages in the products from cement plant „A”, analyzed in 1998 – 2006 time period, are practically invariable. The applicability of this elements as “fingerprints” is thus proved. There is the same as the data from cement plants “B” and “C” are concerned.

The magnesium and strontium contents shown in Tables 1 and 2 are not only stable for one producer but also clearly different for the products from particular cement plants. These differences are significantly higher than the uncertainty intervals for analytical determinations. The latter ones for the elements discussed above are on the level of 10 ppm, at analytical procedures recommended by European standards. The reliability of Mg and Sr as cement “fingerprints” is thus additionally proved. The analytical data including magnesium and strontium content allow therefore to attribute the examined samples, with high probability, to particular producers.

The manganese contents in cements from cement plants, where the metallurgical waste powders are not used (as it is only in cement plant “C”), depends upon the Mn percentage in limestone

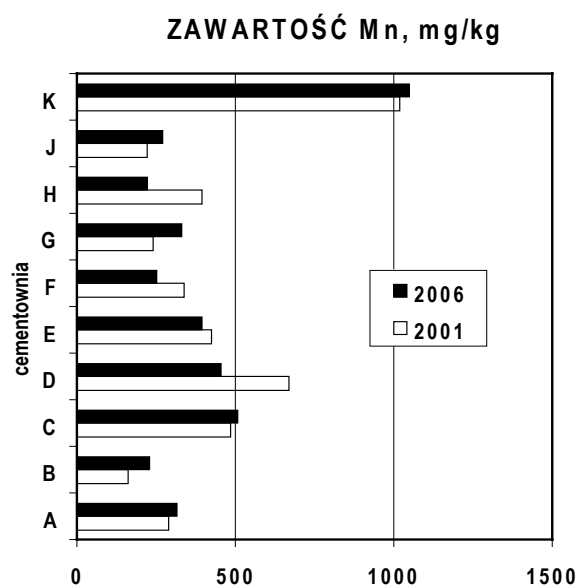
produkowanych w Polsce, z uwagi na stały w długim okresie czasu poziom ich zawartości w cementach wytwarzanych w jednej cementowni, przy znacznej różnicy ich koncentracji w cementach pochodzących od innych producentów.

2. Stężenie magnezu, strontu i manganu w cemencie zależy prawie wyłącznie od ich zawartości w surowcach stosowanych do produkcji klinkieru. Zastosowanie odpadowych dodatków korygujących oraz paliw zastępczych, praktycznie nie zmienia koncentracji podanych pierwiastków – „znaczników” w cemencie.
3. W latach 1998-2006 nastąpił kilkakrotny wzrost zawartości pierwiastków śladowych - cynku, ołowiu, miedzi, chromu, niklu, w cementach wytwarzanych w Polsce, z uwagi na wzrastający udział paliw alternatywnych i niektórych materiałów odpadowych w produkcji klinkieru.
4. Niektóre pierwiastki śladowe, takie jak ołów, kadm i miedź mogą pełnić funkcję „znaczników pomocniczych”, pod warunkiem stworzenia bazy danych opartej na systematycznej kontroli zawartości tych pierwiastków w klinkierach i cementach.

## Literatura / References

1. R. L. Goguel and D. A. St John, Chemical identification of Portland cements in New Zealand concretes I.; *Cem. Concr. Res.*, 23, 59–68 (1993).
2. R. L. Goguel and D. A. St John, Chemical identification of Portland cements in New Zealand concretes II.; *Cem. Concr. Res.*, 23, 293–293 (1993).
3. F. D. Tamas, Pattern recognition methods for the qualitative identification of Hungarian clinkers; *World Cem.* 27, 75–79 (1996).
4. F. D. Tamas, M. Patkai-Horvath, E. Kristof-Mako, J. Tritthart, Qualitative identification of clinkers and cements – some results and possibilities; 10<sup>th</sup> ICC, 3v010, Goeteborg 1997.
5. F. D. Tamas, J. Abonyi, World map of clinkers – visualization of trace element content of clinkers by self-organizing map, *Proc. of 11<sup>th</sup> ICC, 41-49, Durban 2003.*
6. F. D. Tamas, A. 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, Honolulu, 57-69, 1998.*
7. J. H. Potgieter, Fingerprinting South African cements by chemical analysis; 10<sup>th</sup> ICC, 3v011, Goeteborg, 1997.
8. S. S. Potgieter-Vermaak, J. H. Potgieter, A. Worobiec, R. van Grieken, L. Marjanovic and S. Moeketsi, Fingerprinting of South African ordinary Portland cements, cement blends and mortars for identification purposes — Discrimination with starplots and PCA; *Cem. Concr. Res.*, 37, 834-843 (2007).
9. W. Kurdowski, informacja ustna 2007.
10. A. Polański, K. Smulikowski, *Geochemia, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1969.*
11. D. Kalarus, praca doktorska, WIMiC AGH, Kraków, 2007.
12. F. D. Tamas, J. Abonyi, Trace elements in clinker – I. A graphical representation; *Cem. Concr. Res.*, 32, 1319–1323 (2002).
13. F. D. Tamas, F. P. Pach, J. Abonyi, Analysis of trace elements in clinker based on supervised clustering and fuzzy association Rule Mining, 12<sup>th</sup> ICC, M3-01.1 Clinker chemistry Montreal 2007.

and marl. The Mn level in Polish lime-bearing raw materials vary from 60 to 300 ppm. The average manganese contents over the years 2001–2006, in cements from 10 Polish cement plants, are presented in Fig. 2. The database for domestic clinkers and cements must be thoroughly analyzed when this element is taken into account as a “fingerprint”. The misleading results because of the change of supplementary raw component or fuel is therefore avoided. This remark relates also to the other elements which could be potentially used as “fingerprints” indicating the source of cement. In case of the products from cement plants “A”, “B” and “C” there are additionally zinc, lead, cadmium and copper.



Rys. 2. Zmiany zawartości manganu w cementach portlandzkich CEM I 32,5R produkowanych w 10 cementowniach w Polsce w latach 2001 i 2006

Fig. 2. Changes of manganese content in cements CEM I 32,5 R produced in 10 Polish cement plants in 2001 and 2006

## 3. Conclusions

The magnesium, strontium and manganese can be used as „fingerprints” in the determination of cements CEM I origin in Poland because of the stable contents, over a long period of time, in cements from one producer, and significantly different levels in cements from different sources.

1. The concentration of magnesium, strontium and manganese in cements is almost exclusively dependent upon their contents in the raw materials used in cement clinker production. The concentrations of these “fingerprints” are not practically affected when the waste supplementary materials and alternative fuels are used in cement clinker production.
2. A substantial growth of trace elements, such as zinc, lead, copper, chromium, nickel over the years 1998-2006 was observed, because of the higher consumption of alternative fuels and some secondary raw materials used in cement production in Poland.
3. Some trace elements, such as zinc, lead, cadmium and copper can be used as auxiliary “fingerprints”, helpful in cement identification; however this identification should be done according to the systematically actualized database covering all the cement plants in Poland.