

3

SKŁAD CHEMICZNY PIRYTU W MIESZANCE WSADOWEJ DO PIROMETALURGICZNEGO PROCESU OTRZYMYWANIA CYNKU I OŁOWIU

3.1 WPROWADZENIE

Surowcem wsadowym do pirometalurgicznego procesu otrzymywania cynku i ołowiu metodą Imperial Smelting Process (ISP) w Hucie Cynku Miasteczko Śląskie S.A. jest mieszanka, głównie koncentratów blendy cynkowej i galeny. W tych koncentratkach, obok składników użytecznych (siarczki cynku i siarczek ołowiu), znajdują się kruszce im towarzyszące, głównie piryty. Wszystkie te składniki zawierają pierwiastki towarzyszące, a w ziarnach piryty zwykle występują As, Tl, Co, Ni, Cu, Ba, Sr, Mg [4, 7].

Wprowadzenie mieszanki wsadowej do procesu technologicznego ISP związane jest zatem z ryzykiem kumulacji pierwiastków towarzyszących poszczególnym kruszcom w materiałach powstających w poszczególnych odcinkach technologicznego procesu. W procesie ISP zabiega się bowiem o eliminację tych pierwiastków z produktów, tj. ołowiu rafinowanego i cynku rektyfikowanego [6].

Do tych odpadów, w których dochodzić może do kumulacji pierwiastków należą między innymi pyły. Emitowane do środowiska wraz z pyłami technologicznymi metaloidy, metale i ich związki o właściwościach toksycznych: As, Tl, Co, Cr, Cu, mogą negatywnie oddziaływać na środowisko naturalne [7].

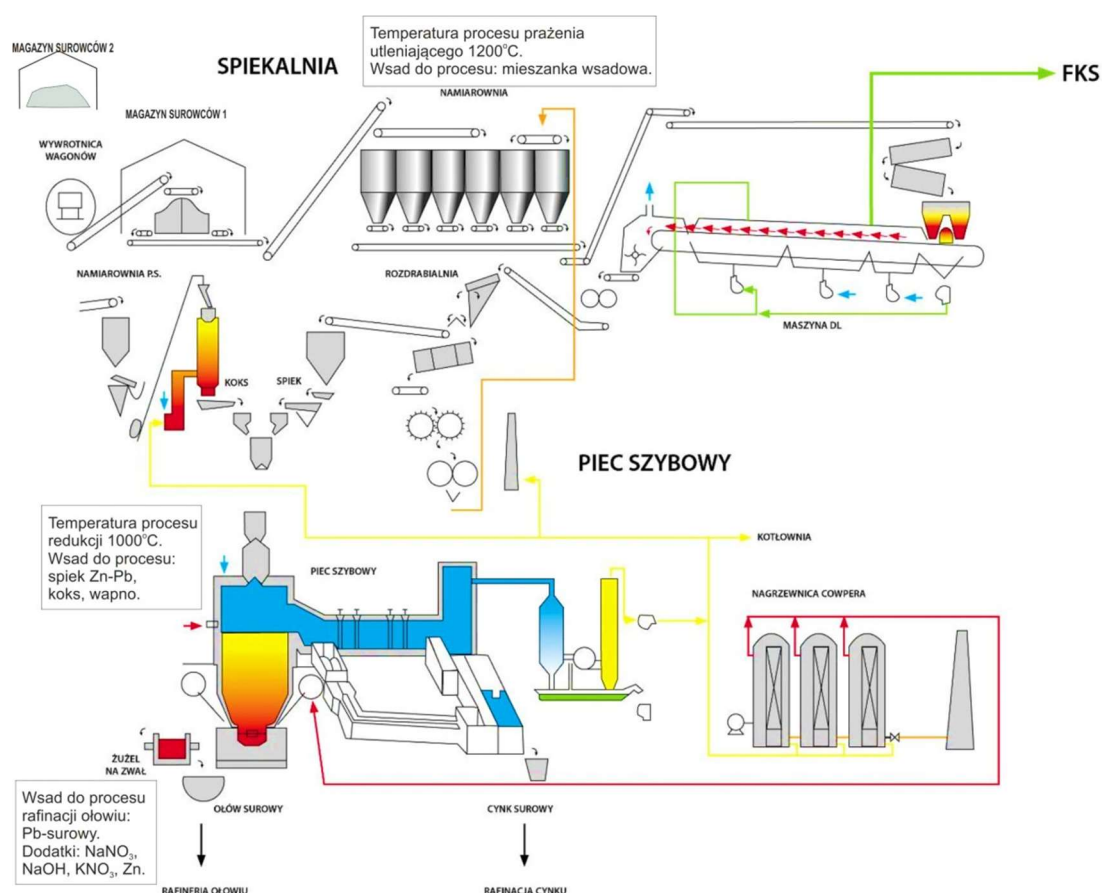
Jednym z czynników decydujących o mobilności pierwiastków w środowisku jest ich forma występowania, dlatego też zasadnym było podjęcie badań mających na celu nie tylko określenie składu chemicznego, ale także identyfikację składu fazowego ziarn mineralnych (galena, sfaleryt, piryty), występujących zarówno w surowcach (mieszanka wsadowa), jak i odpadach (żużle, pyły) powstających w procesie pirometalurgicznego otrzymywania cynku i ołowiu.

Celem badań jest wykazanie zróżnicowania zawartości pierwiastków towarzyszących w piryty, który obok siarczku cynku i siarczku ołowiu, jest istotnym składnikiem mineralnym mieszanki wsadowej, w pirometalurgicznym procesie otrzymywania cynku rektyfikowanego i ołowiu rafinowanego. Przedstawiona praca stanowi kontynuację przeprowadzonych przez autorów wcześniejszych badań dotyczących galeny i sfalerytu [2, 5].

3.2 ROZKŁAD SIARCZKÓW MIESZANKI WSADOWEJ NA TLE CHARAKTERYSTYKI TECHNOLOGII ISP HUTY CYNKU MIASTECZKO ŚLĄSKIE S.A.

Podstawowy ciąg technologiczny Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A. składa się z [9]:

- Wydziału Spiekalni – gdzie w temperaturze 1200°C zachodzi proces prażenia spiekającego mieszanki wsadowej przy udziale powietrza i dwutlenku siarki (SO₂) (rys. 3.1). Po zainicjowaniu procesu, mieszanka wsadowa spala się samoczynnie w warstwie grubości 25-30 cm. Cechą charakterystyczną prażenia spiekającego jest to, że materiał wsadowy przez cały czas trwania procesu pozostaje na miejscu spoczynku, a powietrze tłoczone jest przez niego. Produktami procesu spiekania są spiek cynkowo-ołowiowy i gazy poreakcyjne.



Rys. 3.1 Schemat technologiczny Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A.

Źródło: Opracowanie na podstawie [1].

- Wydziału Pieca Szybowego – w temperaturze 1000°C zachodzi proces redukcji, którego produktami są pary cynku oraz ciekły ołów. Pary cynku odprowadzane z pieca wraz z gazami poredukcyjnymi kierowane są do kondensatora, gdzie następuje ich kondensacja w rozbryzgiwanym ciekłym ołowiu cyrkulującym w obiegu zamkniętym. Ołów z rozpuszczonym cynkiem przepompowywany jest z kondensatora do układu separacyjnego, gdzie następuje jego schłodzenie z

temperatury 560°C do 430°C (rys. 3.1). Powstające w procesie szybowym cynk surowy i ołów surowy kierowane są następnie odpowiednio do procesów rafinacji (Pb) i rektyfikacji (Zn).

- Wydziału Rafinacji Ołowiu – gdzie zachodzi proces ogniowy, realizowany w 13-tu kotłach rafinacyjnych o pojemności 150 Mg każdy i krótkim piecu obrotowym. Celem rafinacji jest jak najbardziej efektywne wydzielenie metali szlachetnych stanowiących zanieczyszczenie ołowiu surowego i oczyszczenie go z domieszek.
- Wydziału Rektyfikacji Cynku – gdzie zachodzi proces rektyfikacji cynku surowego w czterech kolumnach: ołowiowej, kadmowej, redestylacyjnej oraz tzw. kolumnie „baby”. Otrzymany w procesie rektyfikacji cynk jest praktycznie czysty i zawiera 99,99% Zn.

Wysokie temperatury panujące podczas spiekania mieszanki wsadowej, jak również w Piecu Szybowym, sprzyjają uwalnianiu pierwiastków występujących w kruszczach mieszanki wsadowej, w tym rozkładowi pirytu, który zachodzi w znacznie niższych temperaturach, niż panujące w tych dwóch odcinkach technologicznych. W ten sposób w pyłach pochodzących z tych procesów, oprócz reliktyw mineralnych mieszanki wsadowej, które nie uległy rozkładowi termicznemu, występują pierwiastki towarzyszące wchodzące w skład nowych faz, będących produktami rozkładu termicznego siarczków, w tym pirytu [2, 5].

3.3 METODYKA BADAŃ

Próbki mieszanki wsadowej (symbol MS 1) zostały pobrane z Magazynu Surowców 1 Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A. Preparaty do badań składu chemicznego w mikroobszarze na mikroanalizatorze rentgenowskim, zostały wykonane z importowanych siarczkowych koncentratów blendy cynkowej i galeny (pochodzących ze złóż MVT- Mississippi Valley-type), w skład których również wchodzi zawroty z procesu technologicznego ISP. Wykonano z nich preparaty do badań składu chemicznego w mikroobszarze na mikroanalizatorze rentgenowskim.

Analizę składu chemicznego (jakościowy i ilościowy) poszczególnych ziarn pirytu wykonano przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego JCXA 733 firmy Jeol. Mikroanalizator wyposażony był w spektrometr energodispersyjny ISIS 300 firmy Oxford Instruments, a pomiarów dokonywano w następujących warunkach: wiązka zogniskowana (średnica 1÷2 μm), napięcie przyspieszające 20 kV, natężenie 3·10⁻⁹ A [8]. Ziarna pirytu, których wielkość w koncentratkach nie przekraczała 50 μm, zostały jednoznacznie zidentyfikowane w obserwacjach mikroskopowych w świetle odbitym.

Dla każdego z badanych ziarn pirytu wykonano serię mikroanaliz, obejmujące do dziesięciu pomiarów składu chemicznego w celu ustalenia głównych składników chemicznych (siarka i żelazo) oraz pierwiastków towarzyszących (pozostałe pierwiastki). Wynik końcowy stanowi zatem średnia arytmetyczna z 10 pomiarów.

3.4 WYNIKI BADAŃ

Teoretycznie piryt zawiera 53,50% mas. S i 46,50% mas. Fe. Spośród 6 badanych ziaren żadne nie posiada składu chemicznego zbliżonego do stechiometrycznego. W każdym przypadku obserwuje się wysoki niedomiar udziału siarki z równoczesnym niedoborem żelaza, przy równoczesnych domieszkach dużych ilości cynku i stosunkowo wysokich udziałach ołowiu. To może wskazywać, iż cynk i ołów tworzą najprawdopodobniej własne fazy siarczkowe (tab. 3.1).

Tabela 3.1 Skład chemiczny ziaren pirytu w próbce mieszanki wsadowej MS1 (% mas.)

Pierwiastek	Numer analizy ziarna						Średnia
	1	2	3	4	5	6	
S	52.3460	52.6461	52.3075	52.0616	52.1435	51.9726	52.2462
Ca	0.1009	0.0100	0.1683	0.0000	0.0000	0.0799	0.0598
Mn	0.0000	0.1096	0.0000	0.0494	0.0693	0.0000	0.0380
Fe	45.0721	45.2469	45.0291	44.6107	44.7494	44.4235	44.8553
Cu	0.2824	0.0000	0.0000	0.2172	0.0495	0.3694	0.1531
Zn	1.1195	1.3396	0.7722	1.4022	0.9697	1.6772	1.2134
As	0.1109	0.0000	0.2674	0.4345	0.1880	0.4692	0.2450
Se	0.1815	0.4087	0.0891	0.0000	0.0000	0.0000	0.1132
Ag	0.0000	0.0100	0.0000	0.0889	0.0198	0.1098	0.0381
Cd	0.1109	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0185
Sn	0.0000	0.0000	0.0000	0.0889	0.0000	0.0000	0.0148
Sb	0.4337	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0723
Pb	0.2421	0.2292	1.3663	1.0467	1.8108	0.8985	0.9323
Total	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000

Źródło: Opracowanie na podstawie [5].

Analiza wartości współczynników korelacji poszczególnych pierwiastków towarzyszących w ziarnach pirytu mieszanki wsadowej wskazuje (tab. 3.2), że występują między nimi korelacje istotne z $p < 0,05$, przyjmujące wartości:

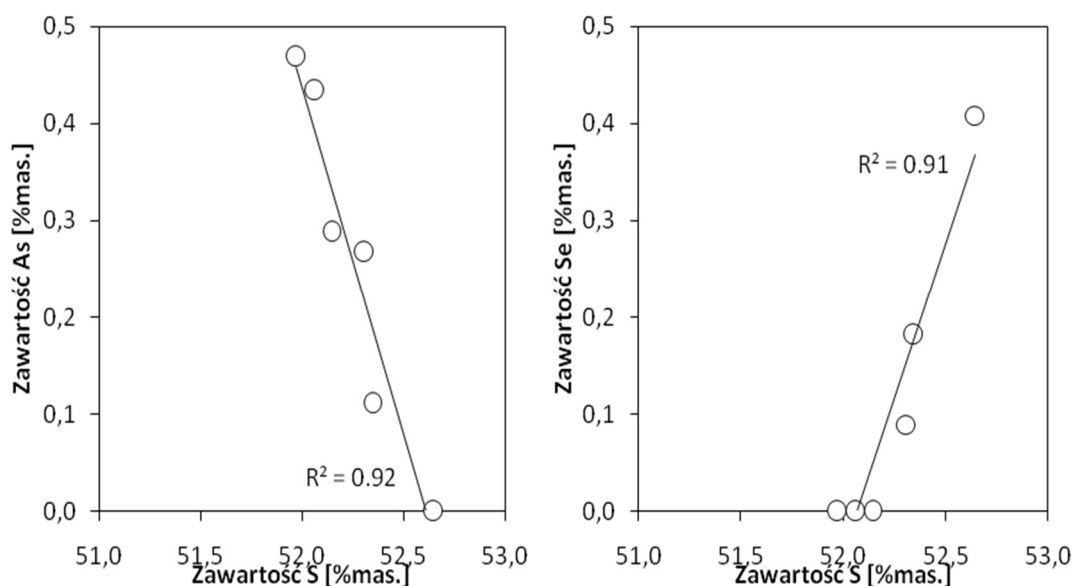
- dodatnie: S z Fe i Se; Fe z Se; Cu z Zn i Ag; Zn z Ag; As z Ag i Pb,
- ujemne: S z Cu, As i Ag; Ca z Mn; Fe z Cu, As i Ag; As z Se, Se z Ag i Pb.

Wartości współczynnika korelacji pomiędzy pierwiastkami znajdują uzasadnienie geochemiczne, bowiem z jednej strony są to pierwiastki główne poszczególnych faz lub istnieje możliwość podstawień izomorficznych w strukturze, co związane jest z ich powinowactwem geochemicznym. Wysoka wartość współczynnika korelacji pomiędzy S z Se (0,95) oraz Fe z Se (0,85) mogą wskazywać na obecność Se w strukturze pirytu. Wysoka korelacja pomiędzy Fe i Se, wynika z faktu, iż są one głównymi składnikami pirytu.

Tabela 3.2 Wartości współczynników korelacji pomiędzy pierwiastkami towarzyszącymi w ziarnach pirytu mieszanki wsadowej (MS1) (pogrubionym tekstem zaznaczono współczynniki korelacji istotne z $p < 0,05$)

S									
Ca	0.03	Ca							
Mn	0.50	-0.80	Mn						
Fe	0.96	0.19	0.33	Fe					
Cu	-0.62	0.06	-0.57	-0.63	Cu				
Zn	-0.31	-0.41	0.08	-0.53	0.67	Zn			
As	-0.96	0.00	-0.44	-0.95	0.51	0.34	As		
Se	0.95	-0.06	0.51	0.85	-0.41	-0.02	-0.91	Se	
Ag	-0.82	-0.19	-0.26	-0.92	0.67	0.74	0.88	-0.64	Ag
Pb	-0.57	-0.01	-0.09	-0.48	-0.27	-0.41	0.60	-0.75	0.21

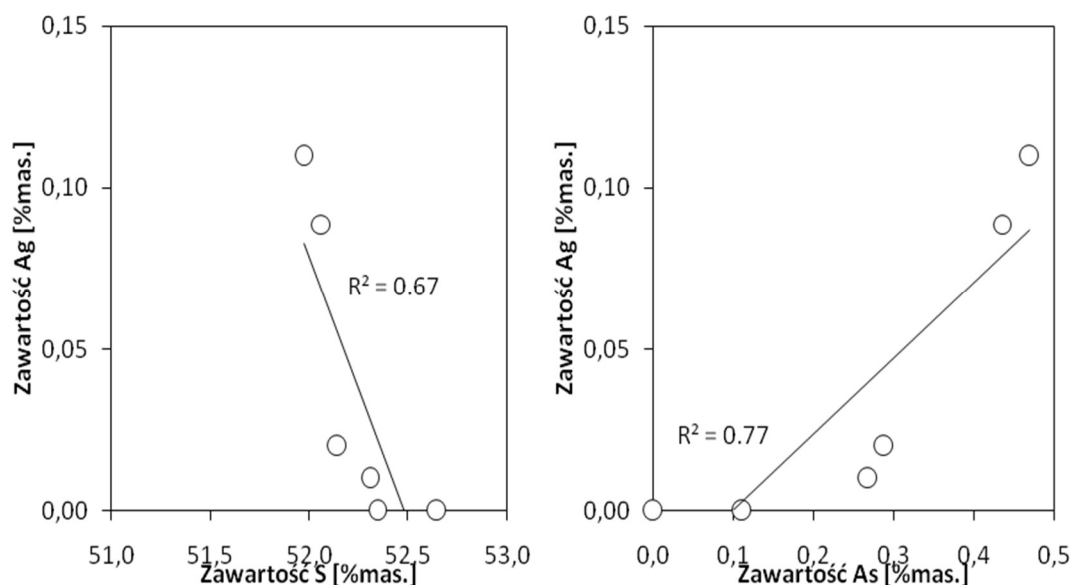
Jak wynika z zestawienia w tabeli 3.2, niektóre z korelacji są istotne ($p < 0,05$), i wykazują wysokie wartości R^2 (rys. 3.2-3.3).



Rys. 3.2 Zależność zawartości As i Se od zawartości S w ziarnach pirytu mieszanki wsadowej (MS1) do procesu ISP

Jak wskazują szczegółowe wyniki badań mieszanki wsadowej MS1, ziarna pirytowe nie są jednorodne pod względem fazowym. Zawierają one zawsze domieszki w postaci wrostków pozostałych siarczków mieszanki wsadowej, tj. sfalerytu i galeny, za czym przemawia skład chemiczny tych ziaren [7].

Zawartość cynku w pirycie waha się od 0,7722 do 1,6772% mas., co jest przyczyną najprawdopodobniej obecności wrostków siarczku cynku, jak obliczono, w zakresie od ok. 1,16 do ok. 2,53% mas. (tab. 3.3). Z kolei zawartość ołowiu waha się od 0,2292 do 1,8108% mas., co skutkuje najprawdopodobniej obecnością siarczku ołowiu, jak obliczono, w ilości od ok. 0,27 do 2,10% mas.



Rys. 3.3 Zależność zawartości Ag od zawartości S oraz zawartości Ag od zawartości As w ziarnach pirytu mieszanki wsadowej (MS1) do procesu ISP

Tabela 3.3. Skład fazowy ziaren pirytu w próbce mieszanki wsadowej MS1 (% mas.)

Pierwiastek	Numer analizy ziarna						Średnia
	1	2	3	4	5	6	
FeS₂	98.0279	97.7267	97.2568	96.6729	96.4522	96.4263	97.0938
ZnS	1.6891	2.0071	1.1570	2.1079	1.4499	2.5254	1.8227
PbS	0.2830	0.2661	1.5863	1.2192	2.0979	1.0483	1.0835
Total	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	100.0000	

Zróznicowanie zawartości pierwiastków głównych, a w szczególności towarzyszących, w ziarnach pirytu w mieszance wsadowej MS1 jest kłopotliwe do wyjaśnienia, bowiem ziarna te zawierają najprawdopodobniej wrostki siarczku cynku i siarczku ołowiu. Oba te siarczki również zawierają pierwiastki towarzyszące, stąd oznaczone zawartości pierwiastków w ziarnach pirytu są sumą udziałów tych pierwiastków obecnych we wszystkich fazach ziarna, tzn. w pirycie, sfalerycie i galenie. W celu wykazania związku poszczególnych pierwiastków towarzyszących oznaczonych w ziarnach pirytowych z fazami występującymi w badanych ziarnach w postaci wrostków mieszanki wsadowej MS1, ustalono wartości współczynnika korelacji pomiędzy nimi (tab. 3.4).

Tabela 3.4 Wartości współczynnika korelacji pomiędzy udziałami fazowymi w ziarnach pirytu a pierwiastkami śladowymi w mieszance wsadowej (surowiec) (pogrubionym tekstem zaznaczono korelację istotną dla $p < 0,05$)

Faza	Ca	Mn	Cu	As	Se	Ag	Fe	Zn	Pb
FeS₂	0.31	0.04	-0.22	-0.88	0.80	-0.77	0.89	-0.32	-0.73
ZnS	-0.40	0.08	0.68	0.34	-0.02	0.74	-0.53	1.00	-0.41
PbS	-0.01	-0.09	-0.27	0.60	-0.75	0.21	-0.48	-0.41	1.00

Wartości współczynników korelacji wskazują na dodatnią korelację pirytu z

takimi pierwiastkami jak Ca, Mn i Se, co może świadczyć, że wchodzi one w skład tej fazy. Z kolei pierwiastki takie jak Mn, Cu, As i Ag wykazują dodatnią korelację ze sfalerytem, natomiast As i Ag z galeną.

Zastanawiający jest fakt bardzo niskiej wartości współczynnika korelacji pomiędzy S a Zn (-0,31) oraz S i Pb (-0,57) (tab. 3.2). W przypadku obecności wrostków tych siarczków (sfaleryt galena) w pirycie, można było spodziewać się wyższych wartości tego współczynnika. Dokonując jednak pewnych przeliczeń, polegających na:

- ustaleniu ilości siarki pozostałej po przeliczeniu ilości pirytu w ziarnie pirytowym mieszanki wsadowej (S_1),
- ustaleniu ilości siarki pozostałej po przeliczeniu ilości sfalerytu w ziarnie pirytowym mieszanki wsadowej (S_2),
- obliczeniu wartości współczynnika korelacji dla S i Zn po przeliczeniach z pkt. (a),
- obliczeniu wartości współczynnika korelacji dla S i Pb po przeliczeniach z pkt. (a) i (b),

można, w przypadku wysokich wartości obliczonych w pkt c) i d), statystycznie uzasadnić obecność wrostków sfalerytu i galeny w ziarnach pirytowych.

Wykonane obliczenia (tab. 3.5) jednoznacznie wskazują na znaczny wzrost wartości współczynnika korelacji pomiędzy rozważanymi pierwiastkami. W przypadku korelacji pomiędzy S i Pb po utworzeniu pirytu i sfalerytu wartość tego współczynnika wzrosła z -0,57 do 0,99.

Podobne obliczenia wykonano dla As, Ag i Se w stosunku do siarki wyjściowej (całkowitej siarki w ziarnie pirytowym – S_0) i po utworzeniu pirytu (S_1) oraz sfalerytu (S_2). Współczynniki korelacji jednoznacznie wskazują (tab. 3.5), że zarówno As, jak i Ag obecne są głównie w sfalerycie (wzrost współczynników korelacji tych pierwiastków z -0,96 do 0,75 dla As i z -0,82 do 0,92 dla Ag w stosunku do S_1), zaś Se, jak wspomniano wcześniej, obecny jest głównie w pirycie (spadek wartości współczynników korelacji Se z 0,95 dla S_0 do -0,72 dla S_2) [6].

Tabela 3.5 Wartości współczynników korelacji pomiędzy S z Zn oraz S z Pb ustalone ze składu chemicznego ziarn pirytu mieszanki wsadowej oraz po ustaleniu ilości siarki pozostałej po przeliczeniu ilości pirytu i sfalerytu w ziarnie pirytowym mieszanki wsadowej (opis w tekście)

	S_0	S_1	S_2
Zn	-0.31	0.79	-
Pb	-0.57	0.23	0.99
As	-0.96	0.75	0.54
Ag	-0.82	0.92	0.24
Se	0.95	-0.52	-0.72

Objaśnienia: S_0 – zawartość siarki w ziarnie pirytu, S_1 – zawartość siarki pozostała po utworzeniu pirytu, S_2 – zawartość siarki po utworzeniu sfalerytu

3.5 PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Piryt, obok sfalerytu i galeny, jest jednym z głównych składników występujących w mieszance wsadowej, która stanowi surowiec do pirometalurgicznego procesu otrzymywania cynku i ołowiu Huty Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że ziarna pirytu nie posiadają składu chemicznego zbliżonego do stechiometrycznego, są one niejednorodne pod względem fazowym i zawsze zawierają domieszki w postaci wrostków innych siarczków, tj. sfalerytu i galeny oraz pierwiastki towarzyszące (Ca, Mn, Se, As, Ag, Cu). Obliczone współczynniki korelacji wskazują, że Ca, Mn, Se są obecne głównie w pirycie, zaś As, Ag, Cu w sfalerycie.

Obecność selenu w pirycie wynika z faktu, iż pierwiastek ten, w minerałach o genezie hydrotermalnej, jest związany głównie z siarką.

Arsen i srebro najprawdopodobniej gromadzą się w tych ziarnach pirytu, które charakteryzują się wysokim udziałem cynku (w formie mikrowrostków lub podstawień izomorficznych). Arsen i srebro należą do pierwiastków typochemicznych dla złóż MTV, przy czym rzadko tworzą one własne fazy, często stanowią podstawienia w sieci krystalicznej siarczków Zn-Pb-Fe [3, 10].

Należy podkreślić, że przy braku analizy obrazów powierzchni badanych ziaren metodami SEM, określenie obecności pierwiastków śladowych we wrostkach ZnS i PbS w pirycie jest czysto teoretyczne, gdyż trudno jednoznacznie wskazać, który z siarczków tworzących wrostki jest nośnikiem danego pierwiastka.

Wprowadzone do technologii ISP wraz z mieszkanką wsadową pierwiastki towarzyszące, uwalniane podczas rozkładu pirytu w wysokotemperaturowym procesie ISP, mogą kumulować się w materiałach powstających w poszczególnych węzłach technologicznych, między innymi w pyłach emitowanych do środowiska naturalnego.

LITERATURA

- [1] Z. Adamczyk, E. Melaniuk-Wolny, K. Nowińska. *The mineralogical and chemical study of feedstock mixtures and by-products from pyrometallurgical process of zinc and lead production*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2010, pp.78.
- [2] Z. Adamczyk, K. Nowińska, E. Melaniuk-Wolny, J. Szewczenko. "Variation of the content of accompanying elements in galena in pyrometallurgical process of zinc and lead production". *Acta Montanistica Slovaca*, R. 18, nr 3, 2013, pp. 158-163.
- [3] J. Cabała. „Koncentracje pierwiastków śladowych w rudach Zn-Pb i możliwość przechodzenia ich do odpadów”. *Prace Naukowe GIG*, ser. Konferencje, 13, 1996, pp. 17-32.
- [4] B. Hanak, M. Kokowska-Pawłowska, J. Nowak. „Pierwiastki śladowe w łupkach węglowych z pokładu 405”. *Górnictwo i Geologia*, t. 6, z. 4, 2011, pp. 27-38.

- [5] K. Nowińska, Z. Adamczyk, E. Melaniuk-Wolny. "Accompanying elements in sphalerite in pyrometallurgical process of zinc and lead production". *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 30, iss. 12, 2015, pp. 1457-1464.
- [6] M. Pozzi, K. Nowińska. *Dystrybucja wybranych pierwiastków towarzyszących koncentratom ZN-Pb w technologii Imperial Smelting Process*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 2006, pp. 172.
- [7] B.B. Rajchel. *Geochemia Tl, As, Cd, Pb w rudach oraz odpadach hutniczych Zn-Pb Górnego Śląska*. Rozprawa doktorska, Kraków, 2008.
- [8] A. Szummer (red.). *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1994.
- [9] Technologia otrzymywania cynku i ołowiu w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie”. Dokumentacja techniczna (niepublikowana), Miasteczko Śląskie, 2010.
- [10] J.G. Viets, D.L. Leach, F.E. Lichte, R.T. Hopkins, C.A. Gent, J.W. Powell. "Paragenetic and minor-and trace-element studies of Mississippi Valley-type ore deposits of the Silesian-Cracow district, Poland". *Prace Instytutu Geologicznego*, 154, 1196, pp. 51-71.

**SKŁAD CHEMICZNY PIRYTU W MIESZANCE WSADOWEJ DO PIROMETALURGICZNEGO
PROCESU OTRZYMYWANIA CYNKU I OŁOWIU**

Streszczenie: Piryt jest jednym z głównych składników mineralnych mieszanki wsadowej stanowiącej surowiec do procesu ISP pirometalurgicznego otrzymywania cynku i ołowiu w Hucie Cynku „Miasteczko Śląskie” S.A. W pirycie zidentyfikowano, obok wrostków sfalerytu i galeny, pierwiastki towarzyszące (Ca, Mn, Se, As, Ag, Cu). Pierwiastki te mogą kumulować się w materiałach z poszczególnych węzłów technologicznych m.in. w pyłach. Emitowane wraz z pyłami składniki mineralne, ulegając rozkładowi w środowisku hipergenicznym, mogą uwalniać do tego środowiska, znajdujące się w nich pierwiastki towarzyszące.

Słowa kluczowe: pirometalurgia, cynk, ołów, piryt, mieszanka wsadowa, środowisko hipergeniczne

**CHEMICAL COMPOSITION OF PYRITE IN THE FEED MIXTURE INTO ZINC
AND LEAD PIROMETALLURGICAL PROCESS**

Abstract: Pyrite is one of the major mineral composition in feed mixture of ISP pyrometallurgical process of Zinc Plant “Miasteczko Śląskie” S.A. In pyrite sphalerite and galena inclusions and accompanying elements were identified (Ca, Mn, Se, As, Ag, Cu). The accompanying elements may accumulate in the materials of ISP process, for example dust. The mineral components emitted with dust into environment, may decompose and release the accompanying elements into the hypergenic environment.

Key words: pyrometallurgy, zinc, lead, pyrite, feed mixture, hypergenic environment

dr hab. Zdzisław Adamczyk, prof. Pol. Śl.
Politechnika Śląska,
Wydział Górnictwa i Geologii
Instytut Geologii Stosowanej
ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice
e-mail: zdzislaw.adamczyk@polsl.pl

dr inż. Katarzyna Nowińska
Politechnika Śląska,
Wydział Górnictwa i Geologii
Instytut Geologii Stosowanej
ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice
e-mail: katarzyna.nowinska@polsl.pl

Data przesłania artykułu do Redakcji: 06.2016

Data akceptacji artykułu przez Redakcję: 09.2016