



Charakterystyka składu mineralnego i chemicznego dolomitu dewońskiego ze złoża „Nowa Wioska” w aspekcie jego wykorzystania w przemyśle materiałów ogniotrwałych

The mineral and chemical composition characteristics of the Devonian dolomite from the “Nowa Wioska” deposit in aspects of its applications in the refractory industry

Mgr inż. Mateusz Bagiński*

Treść: W artykule przedstawiono wyniki badań składu mineralnego i chemicznego dolomitu dewońskiego ze złoża „Nowa Wioska” oraz, w oparciu o kryteria określone w normie BN-86/6761-16, dokonano wstępnej oceny przydatności kopaliny dla zastosowań przemysłu materiałów ogniotrwałych. W badanych próbkach dominującym składnikiem, widocznym w obrazie mikroskopowym był dolomit, stwierdzono również występowanie związków żelaza, chalcedonu i kalcytu, prawdopodobnie wtórnego, wypełniającego żyły. Ponadto, w dyfraktogramach rentgenowskich niektórych próbek oznaczono linie dyfrakcyjne kwarcu/chalcedonu. Dolomity dewońskie cechuje struktura różnoziarnista, grubokrystaliczna. Wyniki badania składu chemicznego wykazały, że dolomity dewońskie ze złoża „Nowa Wioska” charakteryzują zbliżone zawartości CaO, MgO, Al₂O₃ i Fe₂O₃. Badane dolomity charakteryzują się niską zawartością niepożądanych domieszek, w związku z czym mogłyby zostać zaklasyfikowane do najlepszych gatunków. Przeprowadzona wstępna ocena wskazuje na możliwość wykorzystania dolomitów dewońskich ze złoża „Nowa Wioska” dla celów przemysłu materiałów ogniotrwałych. Wymaga to jednak przeprowadzenia badań składu chemicznego i parametrów strukturalno-teksturalnych, w znacznie szerszym zakresie i przy zastosowaniu dokładniejszych metod badawczych.

Abstract: The results of the laboratory survey of mineral and chemical composition of the Devonian dolomite from the “Nowa Wioska” deposit as well as the assessment of its utility for the refractory industry applications, on the basis of the BN-86/6761-16 standard, are presented in this paper. The examined rocks are composed mainly of dolomite, but iron minerals, chalcedony and calcite, probably secondary, which fills veins, were also identified by the microscopic analysis. Moreover, in diffraction patterns of some samples quartz/chalcedony was identified. The inequigranular, coarse-grained texture is characteristic for Devonian dolomites. The results of the chemical composition analysis show that Devonian dolomites from the “Nowa Wioska” deposit demonstrate similar calcium, magnesium, aluminum and iron oxides content. The Devonian dolomites are characterized by low content of the undesirable additives, therefore they can be classified to the prime types. The preliminary survey indicates that there are some possibilities of using Devonian dolomites from the “Nowa Wioska” deposit as raw materials in manufacturing of refractories. Again, more detailed analyses of the chemical composition and texture parameters, in wider range and by more precise analysis methods, would be required.

Słowa kluczowe:

dolomit dewoński, Nowa Wioska, materiały ogniotrwałe

Key words:

Devonian dolomite, Nowa Wioska, refractories

1. Wprowadzenie

Dolomity w Polsce wykorzystywane są obecnie, przede wszystkim, jako kamienie budowlane i drogowe oraz nawozy mineralne. Mniejszy udział przypada na zastosowania w hutnictwie żelaza, przemyśle ceramicznym i szklarskim oraz przemyśle materiałów ogniotrwałych. Wymienione gałęzie gospodarki stawiają przed dostawcami surowca znacznie bardziej rygorystyczne wymagania związane z jakością kopaliny. Złoża dolomitów w Polsce są dokumentowane w dwóch grupach surowcowych – jako tzw. dolomity przemysłowe, grupujące kopalinę o wysokich i stabilnych parametrach jakościowych, przeznaczaną głównie dla celów hutnictwa i przemysłu materiałów ogniotrwałych, oraz jako kamienie łamane i boczne, przeznaczane dla budownictwa. W złożach krajowych dominują dolomity dokumentowane jako kamienie

łamane i boczne (73% krajowych zasobów bilansowych dolomitów). Zwykle jednak nie były one badane pod kątem parametrów istotnych dla przemysłu materiałów ogniotrwałych (Bąk i in. 2011; Radwanek-Bąk i in. 2011).

W związku z wyczerpywaniem się zasobów aktualnie eksploatowanych złóż dolomitów przemysłowych, konieczne jest poszukiwanie możliwości uzupełnienia bazy zasobowej wysokiej jakości dolomitów. Dotyczy to również złoża „Nowa Wioska”, położonego koło Siewierza, w przypadku którego, do oceny możliwości wykorzystania kopaliny dla potrzeb przemysłu materiałów ogniotrwałych, konieczne jest wykonanie dokładniejszych badań występujących tam dolomitów dewońskich i triasowych. Zainteresowanie wykorzystaniem dolomitów z tego złoża poparte jest występowaniem w jego sąsiedztwie złoża „Brudzowice”, stanowiącego dotąd najważniejsze źródło dolomitów dla potrzeb przemysłu materiałów ogniotrwałych (Bąk i in. 2011; Radwanek-Bąk i in. 2011).

Warunki technologiczne, związane z efektywnością procesu spiekania dolomitu na potrzeby produkcji wyrobów prze-

* Absolwent Politechniki Śląskiej

mysłu materiałów ogniotrwałych, narzucają dość rygorystyczne wymagania co do jakości stosowanego surowca. Wiąże się one przede wszystkim ze stałością składu chemicznego oraz brakiem zanieczyszczeń w postaci krzemionki, glinki oraz tlenku żelaza, a także wysoką zawartością MgO. Pod uwagę brane są również parametry strukturalno-teksturalne, takie jak uziarnienie i porowatość otwarta surowca (Radwanek-Bąk i in. 2011).

Wymagania dotyczące chemizmu dolomitów stosowanych do produkcji materiałów ogniotrwałych reguluje norma BN-86/6761-16 (tabela 1). Dolomity wykorzystywane do produkcji materiałów ogniotrwałych, ze względu na konieczność zmniejszenia ich skłonności do hydratacji, powinny cechować się udziałem MgO przekraczającym 17,5% oraz modulem MgO/CaO przekraczającym wartość 0,625. Suma tlenków krzemu, glinu, żelaza i manganu, negatywnie wpływających na finalną odporność termiczną i chemiczną dolomitu spieczonego, powinna mieścić się w przedziale zawartości od 0,5% do 1,5%. Norma zasadniczo nie określa wymagań dotyczących cech strukturalno-teksturalnych surowca, za wyjątkiem dolomitu DK, dla którego zaleca maksymalną porowatość otwartą rzędu 16%. Z obserwacji prowadzonych podczas procesu wytwarzania dolomitowych materiałów ogniotrwałych wynika, że do prażenia w procesie jednostopniowego spiekania nadają się tylko dolomity drobnokrystaliczne, o wielkości ziaren poniżej 0,3 mm (BN-86/6761-16; Niesyt, Wyszomirski 2011; Niesyt 2015; Wyszomirski i in. 2011, 2013).

Tabela 1. Skład chemiczny dolomitu surowego wg normy BN-86/6761-16

Table 1. The chemical composition of the raw dolomite according to BN-86/6761-16 standard

Wymagania	Gatunek dolomitu surowego					
	DM1	DM2	DK	DW1	DW2	DWH
Zawartość [%]						
MgO (min.)	17,5	16,0	19,0	16,0	16,0	17,0
SiO ₂ (max.)	2,0	2,8	1,0	3,0	3,0	1,8
Al ₂ O ₃ (max.)	0,5	1,0	0,7	-	-	-
Fe ₂ O ₃ (max.)	3,0	6,5	1,3	-	-	-
Zn (max)	-	-	-	0,2	0,4	0,1

2. Charakterystyka złoża „Nowa Wioska”

Złoże dolomitu „Nowa Wioska”, zlokalizowane w pobliżu Siewierza, w obrębie antykliny Brudzowic, obejmuje utwory dewonu środkowego – żywetu oraz dewonu górnego – franu i famenu, a także triasu (środkowego wapienia muszlowego) – dolomitów diploporowych. Utwory dewonu, występujące w zachodniej oraz centralnej części złoża „Nowa Wioska”, wykształcone są jako szare lub ciemnoszare, bardzo twarde dolomity krystaliczne oraz ciemnoszare dolomity rafowe. Sumaryczna, maksymalna miąższość dolomitów krystalicznych i rafowych w złożu dochodzi do 57 m. Dolomity te zawierają liczne szczątki amfipor i stromatoporoidów. W dolnej części profilu warstwy dolomitów przechodzą w serię wapieni dolomitycznych. Dolomity dewońskie tworzą kompleks skał grubo- i średnioławicowych. W formie nieregularnych soczew występują krusze dolomity z nieregularnymi przewarstwieniami żółtawego iłu lub margla. Dolomity dewońskie, w strefie kontaktu erozyjnego z utworami triasu, są zwykle zwietrzałe, pokryte zielonkawą substancją ilastą. Kompleks dolomitów dewońskich rozdzielony jest wkładką wiśniowych i popielato-zielonych łupków, margli, ilów oraz dolomitów ilastych, o łącznej miąższości od 4,5 do 12,5 m, ciągnącą się w złożu wzdłuż kierunku W – E. Dolomity dewońskie oraz wkładka

marglisto-ilasta zapadają pod kątem 28 – 35°, w kierunku południowym (Bardziński 1996; Goszcz, Pazera 2014; Nowak 1984; Trzepierczyński 1996).

Kompleks dolomitów triasu środkowego, występujących w złożu „Nowa Wioska”, pod względem litologiczno-genitycznym charakteryzuje się dwudzielnością budowy. Wyróżnia się serię warstwowych skał dolomitowych, zaliczanych do dolomitów diploporowych, a także serię niewarstwowych brekcji dolomitowych. Dolomity diploporowe stanowią utwory drobnodziarniste, barwy od jasnoszarej do beżowej, miejscami, w strefie wietrzenia – brunatnej. Charakteryzują się dużą twardością, w niektórych obszarach są kawerniste i porowate. W stropowej części serii dolomitów diploporowych występują laminowane dolomity margliste, niekiedy zlepieńcowate. Miąższość dolomitów diploporowych w złożu „Nowa Wioska” waha się od 0 m, w strefie wychodni dewonu, do 44 m, w północnej części złoża. Utwory triasu zalegają w formie pokładu, zapadając pod kątem 5 – 10° w kierunku północnym i południowym (Bardziński 1996; Goszcz, Pazera 2014; Nowak 1984; Trzepierczyński 1996).

Nadkład złoża stanowi pokrywa utworów czwartorzędowych (piaski oraz glina zwietrzelinowa zmieszana z okruskami dolomitów), występujących w formie płatów o miąższości od 2 do 16 m, zajmujących niewielką powierzchnię złoża (Bardziński 1996; Goszcz, Pazera 2014; Nowak 1984; Trzepierczyński 1996).

Zasoby bilansowe złoża dolomitów „Nowa Wioska”, na dzień 31.12.2013 r., wynosiły 58 624,73 tys. t, z czego zasoby dolomitów triasowych to 24 724,34 tys. t, natomiast zasoby dolomitów dewońskich – 33 900,39 tys. t. Roczne wydobycie dolomitów z dwóch czynnych poziomów złoża „Nowa Wioska” waha się, w ostatnich latach, pomiędzy 530 a 560 tys. t. Dolomit wydobywany ze złoża „Nowa Wioska” zaklasyfikowano do grupy kopalin skalnych, ujmowanych jako kamienie budowlane i drogowe (łamane i bloczne) (Goszcz, Pazera 2014; Szufflicki i in. 2014).

Złoże jest eksploatowane systemem odkrywkowym wgłębnym, do rzędnej 288 m n.p.m. W momencie przeprowadzania badań terenowych (X 2015), wydobycie prowadzone było na poziomach III (298 m n.p.m.) oraz IV (288 m n.p.m.) kamieniołomu stokowo-wgłębnego, w obrębie ściany zachodniej, zbudowanej w przeważającej części z dolomitów dewońskich.

Badania chemiczne kopaliny, w procesie dokumentowania złoża „Nowa Wioska”, zostały przeprowadzone w bardzo ograniczonym zakresie, w postaci analiz chemicznych próbek pochodzących z otworów wiertniczych. W trakcie eksploatacji złoża wykonano pojedyncze, niereprezentatywne analizy chemiczne w pełnym zakresie. Wyniki badań wskazują na zbliżoną zawartość tlenków wapnia i magnezu w całym profilu złoża oraz na podwyższoną zawartość tlenków żelaza (wypełniających liczne kawerny i leje krasowe w skale). Korzystniejszymi parametrami, pod względem wykorzystania w przemyśle materiałów ogniotrwałych, cechują się dolomity dewońskie – o wyższej zawartości MgO i niższej zawartości Fe₂O₃, w porównaniu do dolomitów diploporowych (Bąk i in. 2011; Goszcz, Pazera 2014).

3. Metodyka badań

W ramach prac terenowych dokonano opróbowania skarp wyrobiska górniczego kopalni „Nowa Wioska”, w wyniku czego uzyskano 25 próbek dolomitu dewońskiego (podczas opróbowania pozyskano również próbki dolomitu triasowego i brekcji dolomitowej, przeznaczone do innych badań). Próbkę, na podstawie obserwacji cech

makroskopowych, zaklasyfikowano do czterech typów litologicznych (wydzielenie autorskie). Do szczegółowych badań przeznaczono 4 próbki, stanowiące reprezentację poszczególnych typów. Badane próbki pochodzą z południowej części zachodniej ściany eksploatacyjnej poziomu II (próbki 32 i 34) i północnej części zachodniej ściany poziomu IV (próbki 13 i 16) kamieniołomu „Nowa Wioska” (rys. 1). Próbki nr 32 i 34 reprezentują utwory młodsze, najprawdopodobniej wieku fameńskiego, zalegające powyżej wkładki marglisto-ilastej, natomiast próbki nr 13 i 16, należą do starszych dolomitów żywetu lub franu.

Pobrane próbki poddano następującym badaniom:

- opis makroskopowy,
- analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym, przy zastosowaniu mikroskopu polaryzacyjnego do światła przechodzącego Axioskop firmy Zeiss, współpracującego z analizatorem obrazu KS 300,
- badanie składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) na dyfraktometrze EMPYRIAN firmy PANALYTICAL,
- analiza składu chemicznego (zawartość CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃),
- analiza derywatograficzna na derywatografie typu F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey firmy MOM – Węgierskie Zakłady Optyczne (tylko próbki nr 13 i 16),
- spektrometryczna analiza zawartości pierwiastków śladowych (Mn, Zn, Pb), na spektrometrze emisyjnym z plazmą sprzężoną indukcyjnie ICP-AES typu JY 2000 firmy Jobin Yvon Horiba Group.

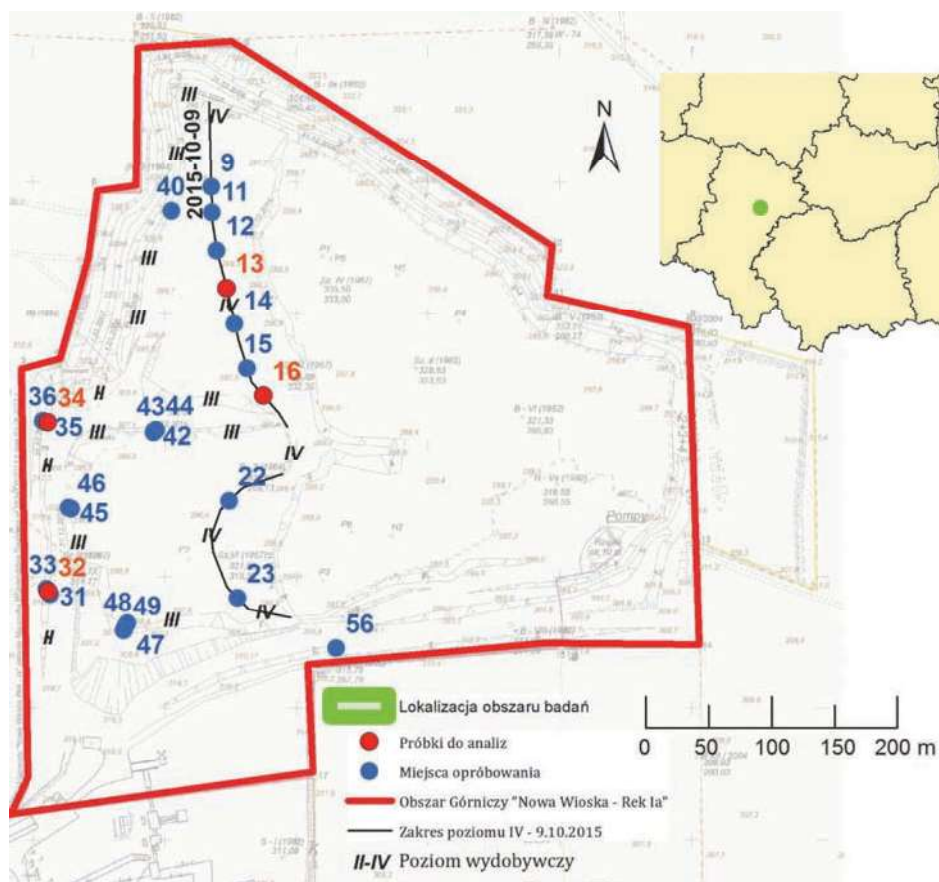
Badania składu mineralnego i chemicznego przeprowadzone zostały w Laboratorium Naukowo – Dydaktycznym Instytutu Geologii Stosowanej w Gliwicach, wprawdzie

w zakresie ograniczonym, pozwalającym jednak na wstępne scharakteryzowanie badanych dolomitów.

Oznaczenia zawartości tlenków przeprowadzono metodą klasycznej analizy glinokrzemianów. Badanie zawartości SiO₂ przeprowadzono dwoma metodami – poprzez rozтворzenie próbki w kwasie solnym, w celu oznaczenia części nierozpuszczalnych w HCl oraz dodatkowo, metodą z wykorzystaniem kwasu fluorowodorowego. Zawartość Fe₂O₃ została oznaczona poprzez miareczkowanie 0,1 N roztworem nadmanganianu potasu (KMnO₄), natomiast zawartość Al₂O₃ obliczono z różnicy oznaczonej zawartości sumy tlenków glinu i żelaza (otrzymanej w wyniku strącenia wodorotlenków glinu i żelaza, z roztworu pozostałego po oznaczeniu części nierozpuszczalnych w HCl, za pomocą amoniaku) i zawartości Fe₂O₃. Zawartość CaO i MgO oznaczono metodą miareczkowania kompleksometrycznego 0,05 N roztworem wersenianu disodowego EDTA wobec kalcytu – dla tlenku wapnia oraz wobec czerni eriochromowej T – dla tlenku magnezu.

Dobór metodyki oznaczeń oraz ilość próbek przeznaczonych do analiz, wynikają ze wstępnego charakteru badań, których celem jest zasygnalizowanie istnienia nowej, wcześniej nierozważanej, możliwości wykorzystania dolomitów ze złoża „Nowa Wioska”, oraz określenie zasadności przeprowadzania dalszych badań.

Przyjęto, że na tym etapie badań wybrana metodyka jest w zupełności wystarczająca, natomiast nad zastosowaniem dokładniejszych metod badawczych można będzie zastanowić się po przeanalizowaniu wyników badań wstępnych, przed przystąpieniem do przeprowadzania badań w szerszym zakresie, dla całego profilu złoża, których celem będzie potwierdzenie wyników dotychczasowych badań oraz zwiększenie ilości danych, stanowiących podstawę do wprowadzenia



Rys. 1. Mapa opróbowania złoża „Nowa Wioska”
Fig. 1. Map of the sampling of the “Nowa Wioska” deposit

nowego kierunku zastosowania dolomitu dewońskiego ze złoża „Nowa Wioska”. Na podstawie uzyskanych wyników badań wstępnych, określony zostanie zakres opróbowania złoża dla potrzeb dalszych badań oraz zostanie dokonany wybór odpowiednich metod badawczych.

Również badania uziarnienia dolomitu – drugiego z rozpatrywanych, obok odpowiedniego składu chemicznego, wymagań normy – z analogicznych względów zostały wykonane jako orientacyjne, ograniczające się do obserwacji struktury i tekstury preparatów w świetle przechodzącym. W trakcie planowania badań przyjęto, że na wstępnym ich etapie najistotniejsze będą wyniki oznaczeń zawartości MgO oraz Fe_2O_3 i Al_2O_3 i na ich podstawie podjęta zostanie decyzja o rozszerzeniu zakresu badań, zgodnie z wymaganiami normy.

4. Wyniki badań

4.1. Parametry strukturalno-teksturalne i skład mineralny

Dolomity dewońskie ze złoża „Nowa Wioska” odznaczają się wobec współwystępujących dolomitów triasowych przede wszystkim szarą barwą. Wśród dolomitów paleozoicznych w złożu „Nowa Wioska” wyróżnić można trzy typy litologiczne (D1, D2, D3), wydzielone przez autora, różniące się makroskopowo dostrzegalnymi cechami strukturalno-teksturalnymi.

Typ D1 stanowią ciemnoszare dolomity o strukturze dolosparytowej, charakteryzujące się teksturą zbitą i bezładną (rys. 2). Dolomity te cechuje znaczna zwięzłość i twardość. Na świeżym przelamie uwidaczniają się kryształki kalcytu lub dolomitu, o rozmiarach poniżej 1 mm. Dolomity zaliczone do typu D1 występują przede wszystkim na południe od wkładki marglisto-ilastej, głównie w ścianach poziomu IV i III, a także w dolnych partiach ścian poziomu II (m.in. próbki nr 16 i 34).



Rys. 2. Dolomit dewoński D1 (próbka 34)
Fig. 2. Devonian dolomite – D1 type (sample 34)

Drugi typ litologiczny, wśród utworów dewońskich, reprezentują ciemnoszare dolomity rafowe, o strukturze organogenicznej oraz teksturze bezładnej i porowatej (rys. 3). Wydłużone pustki w skale związane są z obecnością fauny z gatunku *Amphipora ramosa*. Pustki te niejednokrotnie wypełnione są wtórnym kalcytem oraz wtórnym dolomitem barwy białej. Dolomity dewońskie typu D2 charakteryzuje mniejsza twardość, niż dolomity typu D1. Utwory reprezentujące ten typ litologiczny występują na północ od wkładki marglisto-ilastej, głównie w ścianach poziomu IV (m.in. próbka nr 13).



Rys. 3. Dolomit dewoński D2 (próbka 13)
Fig. 3. Devonian dolomite – D2 type (sample 13)

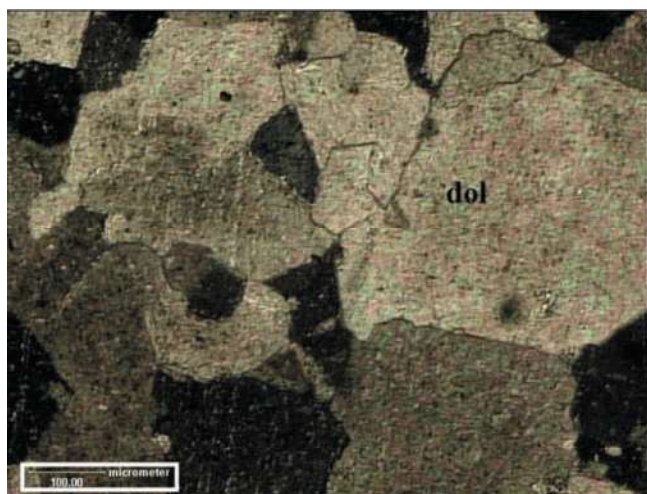
Do typu D3 zaklasyfikowano utwory barwy ciemnoszarej, miejscami brunatnej, z pomarańczowo-czarnymi nalotami związków żelaza (rys. 4). Dolomity te charakteryzują się strukturą dolosparytową oraz teksturą bezładną i na ogół zbitą. W niektórych próbkach lokalnie występują pory i szczeliny, wypełnione wtórnym dolomitem oraz wtórnym kalcytem. Próbkę reprezentującą ten typ litologiczny pobierano głównie z południowej części zachodniej ściany poziomów II i III (m.in. próbka nr 32).



Rys. 4. Dolomit dewoński brunatno-szary D3 (próbka 32)
Fig. 4. Devonian, brownish-grey dolomite – D3 type (sample 32)

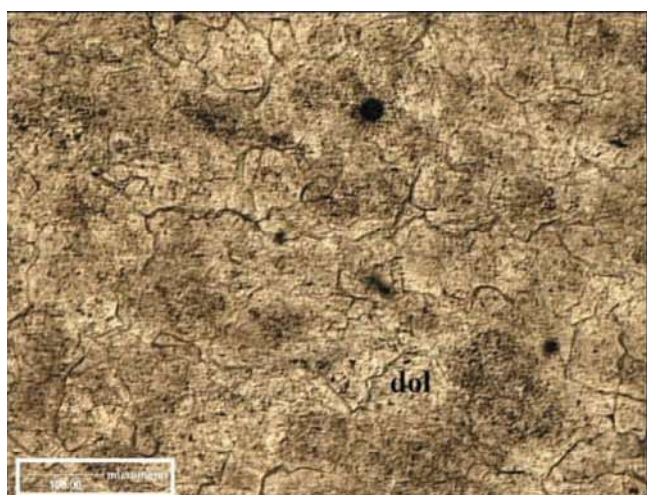
Dolomity dewońskie, pobrane ze ściany zachodniej IV poziomu eksploatacyjnego, w obrazach mikroskopowych wykazują zbliżone cechy, pomimo że na podstawie opisu makroskopowego zaklasyfikowano je do dwóch różnych typów litologicznych. Obydwie próbki charakteryzują się strukturą sparytową, różnoziarnistą oraz teksturą bezładną i zbitą. Kryształki subhedralne i anhedralne mają rozmiary od 0,1 do 0,5 mm (rys. 5, 6). W preparacie nr 13 poza kryształami dolomitu stwierdzono obecność nielicznych, bardzo drobnokryształicznych skupień chalcedonu, o wyróżniających się niskich barwach interferencyjnych, I rzędu.

Dolomity dewońskie, pobrane z południowej części zachodniej ściany eksploatacyjnej poziomu II, oznaczone numerami 32 i 34, charakteryzują się strukturą sparytową, różnoziarnistą oraz teksturą bezładną. W nielicznych fragmentach preparatu nr 32 obserwowano pustki, natomiast w preparacie nr 34 pustki nie występowały. W próbce nr 32 obserwowano euhedralne i subhedralne, średnioziarniste i gruboziarniste kryształy dolomitu, o wielkości od 0,1 do 0,5



Rys. 5. Dolomit sparytowy dewoński D2 (próbka 13). Różnoziarniste, anhedralne i subhedralne kryształy dolomitu (dol) o rozmiarach 0,1 – 0,5 mm. Obraz przy nikolach skrzyżowanych, Powiększenie 100x

Fig. 5. Devonian sparry dolomite D2 (sample 13). Inequigranular, anhedral and subhedral crystals of dolomite (dol) in the range from 0,1 to 0,5 mm. Image with crossed polaroids, Enlargement 100x

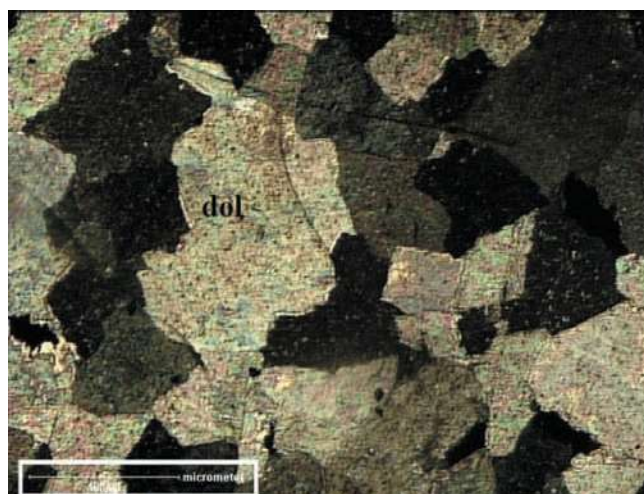


Rys. 6. Dolomit sparytowy dewoński D1 (próbka 16). Różnoziarniste, anhedralne i subhedralne ziarna dolomitu (dol) o rozmiarach 0,1 – 0,5 mm. Obraz przy jednym nikolu, Powiększenie 100x

Fig. 6. Devonian sparry dolomite D1 (sample 16). Inequigranular, anhedral and subhedral crystals of dolomite (dol) in the range from 0,1 to 0,5 mm. Image with one polaroid, Enlargement 100x

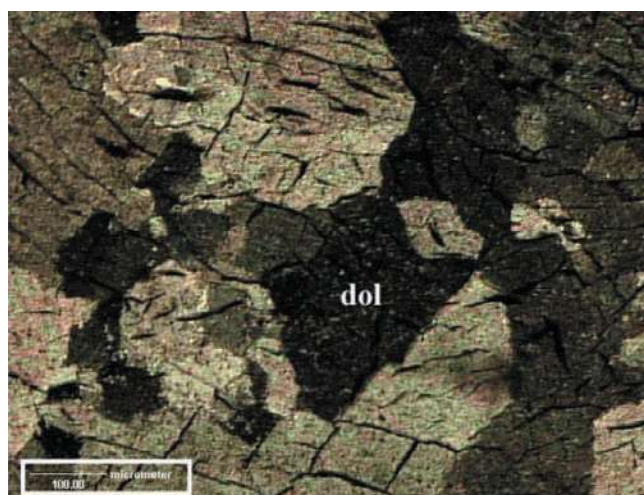
mm (rys. 7). W próbce nr 34 zamiast kryształów euhedralnych występowały kryształy anhedralne, o wielkości od 0,1 do 0,7 mm. W preparacie nr 32 wyraźnie widoczny jest zmienny relief charakteryzujący kryształy dolomitu, natomiast w preparacie 34 dobrze zauważalna jest romboedryczna łupliwość, charakterystyczna dla dolomitu (rys. 8). Poza dolomitem, w preparatach stwierdzono występowanie chalcedonu, wyróżniającego się charakterystycznymi szarymi barwami interferencyjnymi, I rzędu.

Wyniki dyfraktometrii rentgenowskiej potwierdzają obserwacje mikroskopowe, na podstawie których stwierdzono dominującą rolę dolomitu w badanych próbkach. Wyniki badań rentgenowskich wskazują na obecność kalcytu we wszystkich



Rys. 7. Dolomit dewoński sparytowy D3 (próbka 32). Różnoziarniste, euhedralne i subhedralne kryształy dolomitu (dol). Obraz przy nikolach skrzyżowanych, Powiększenie 200x

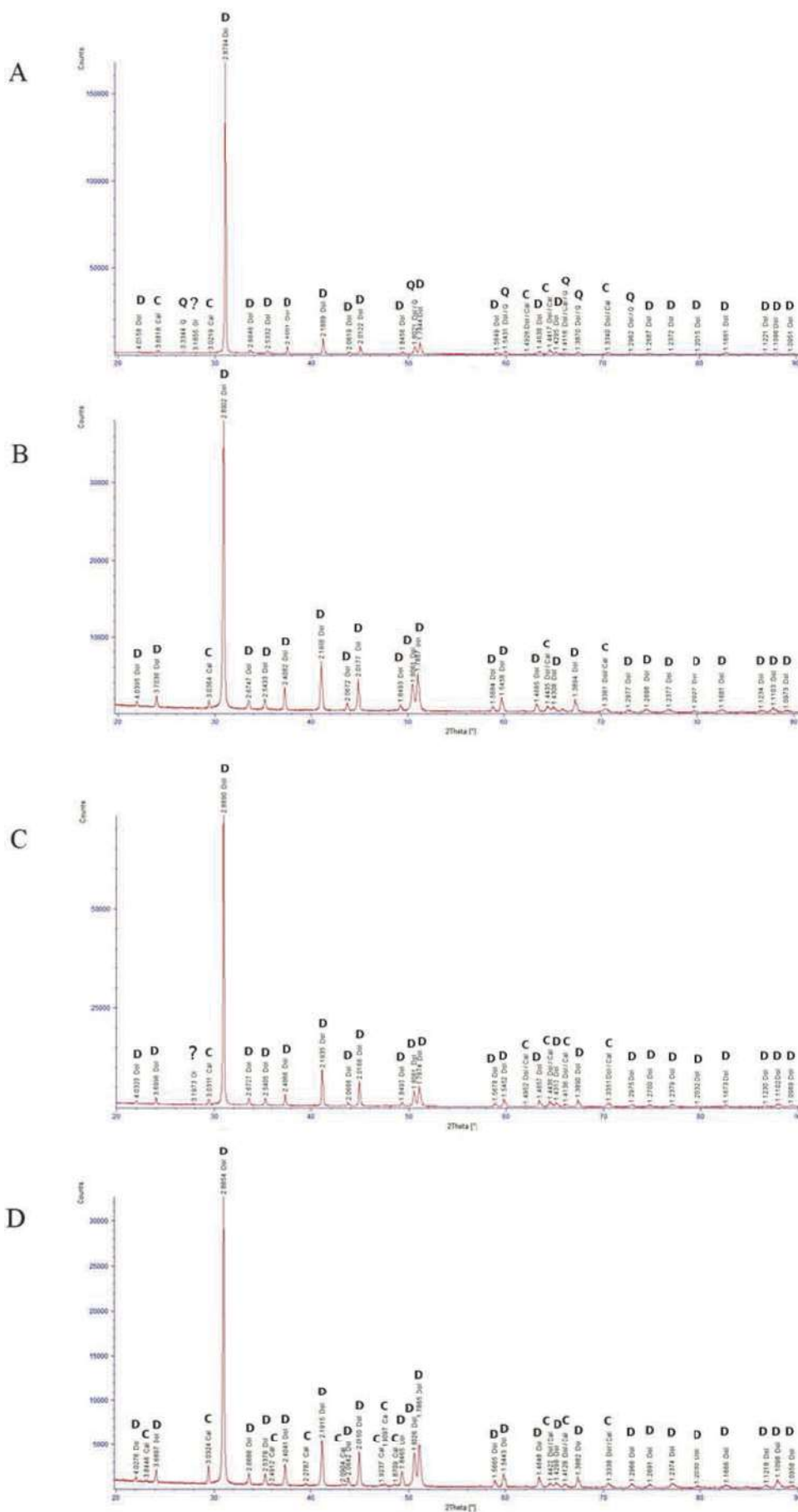
Fig. 7. Devonian sparry dolomite D3 (sample 32). Inequigranular, euhedral and subhedral crystals of dolomite (dol). Image with crossed polaroids, Enlargement 200x



Rys. 8. Dolomit dewoński sparytowy D1 (próbka 34). Wyraźnie widoczna łupliwość w subhedralnych, gruboziarnistych kryształach dolomitu (dol). Obraz przy nikolach skrzyżowanych, Powiększenie 100x

Fig. 8. Devonian sparry dolomite D1 (sample 34). Distinctly visible cleavage in subhedral, coarse-grained crystals of dolomite (dol). Image with crossed polaroids, Enlargement 100x

próbek, natomiast podczas obserwacji mikroskopowych minerał ten stwierdzono tylko w próbce dolomitu dewońskiego nr 16 (rys. 9B). Ze względu na zbliżone cechy optyczne węglanów, występujących w badanych próbkach, analiza mikroskopowa dostarczyła mniej dokładnych danych, które zostały zweryfikowane przy pomocy dyfraktometrii rentgenowskiej. Dyfraktometria rentgenowska potwierdziła występowanie faz krzemionkowych (stwierdzono na dyfraktogramach refleksy o największej intensywności dla kwarcu i chalcedonu mają tożsame wartości dhkl) tylko w próbce dolomitu dewońskiego nr 13 (rys. 9A). Widoczne pod mikroskopem we wszystkich preparatach, poza preparatem nr 16, niewielkie, pojedyncze, skrytokrystaliczne ziarna chalcedonu mogły nie zostać wykryte w badaniu rentgenowskim ze względu na ich znikomą ilość w badanych próbkach (Flörke i in. 1991).



Rys. 9. Dyfraktogramy próbek dolomitów dewońskich
 A – dyfraktogram próbki 13 (typ D2), B – dyfraktogram próbki 16 (typ D1), C – dyfraktogram próbki 32 (typ D3), D – dyfraktogram próbki 34 (typ D1);
 Symbole: D – dolomit, C – kalcyt, Q – kwarc, ? – faza niezidentyfikowana

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the Devonian dolomites
 A – X-ray diffraction pattern of sample 13 (D2 type), B – X-ray diffraction pattern of sample 16 (D1 type), C – X-ray diffraction pattern of sample 32 (D3 type), D – X-ray diffraction pattern of sample 34 (D1 type);
 Symbols: D – dolomite, C – calcite, Q – quartz, ? – phase not identified

Wyniki analiz krzywych DTA i DTG wskazują, że na dyfraktogramach badanych próbek występują dwa efekty endotermiczne, charakterystyczne dla dolomitu, co stanowi potwierdzenie dominacji tego minerału w badanych skałach. Temperatury maksymalne pierwszego efektu endotermicznego, związanego z rozkładem dolomitu na CaCO_3 , MgO oraz CO_2 , są zbliżone dla badanych próbek i wynoszą 750°C w przypadku próbki nr 13 (rys. 10A) i 760°C dla próbki nr 16 (rys. 10B). W przypadku drugiego efektu endotermicznego, związanego z rozkładem CaCO_3 , powstałego podczas dekarbonatyzacji dolomitu, na CaO i CO_2 , temperatura maksymalna wynosi 870°C dla próbki nr 16 (rys. 10B), natomiast dla próbki nr 13 – 880°C (rys. 10A). W przypadku dolomitów dewońskich, powyżej temperatury 470°C odnotowano szybzy spadek masy próbki nr 16, w porównaniu do próbki nr 13.

4.2. Skład chemiczny

W wyniku przeprowadzonych analiz chemicznych otrzymano zawartości poszczególnych tlenków, które zestawiono w tabeli 2.

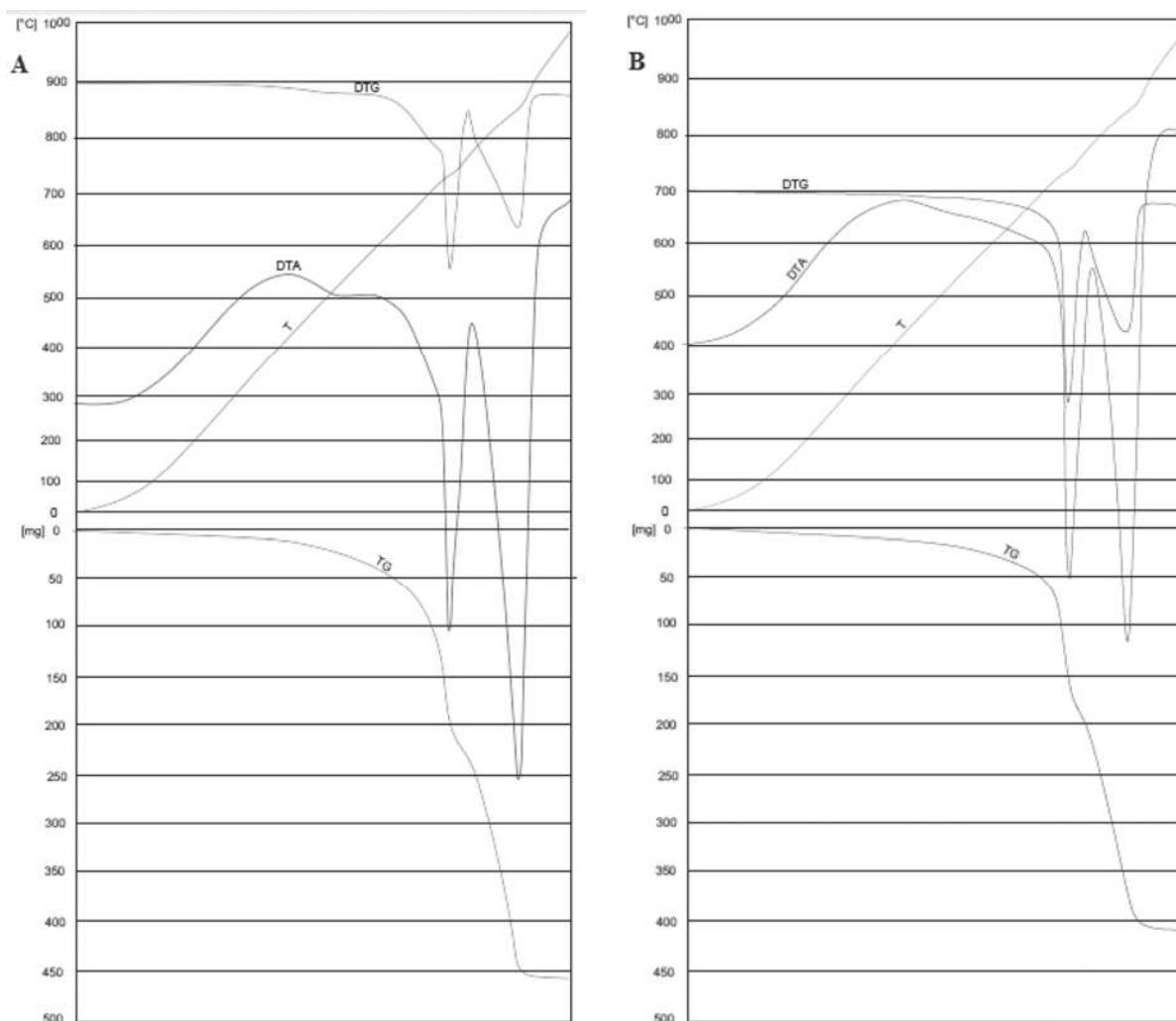
Pomimo przeprowadzenia oznaczenia zawartości krzemionki dwoma metodami, możliwymi do zrealizowania w laboratorium, próby zakończyły się niepowodzeniem, najprawdopodobniej z uwagi na bardzo niską zawartość

Tabela 2. Skład chemiczny próbek dolomitu dewońskiego ze złoża „Nowa Wioska” wraz z obliczonym wskaźnikiem MgO/CaO

Table 2. Chemical composition of the Devonian dolomites from the “Nowa Wioska” deposit with the calculated MgO/CaO index

Nr próbki (Typ litologiczny)	SiO_2 [%]	Fe_2O_3 [%]	Al_2O_3 [%]	CaO [%]	MgO [%]	MgO/CaO
13 (D2)	-	0,80	0,70	29,41	18,63	0,63
16 (D1)	-	0,38	0,19	32,23	19,79	0,61
32 (D3)	-	1,14	0,10	28,61	21,05	0,74
34 (D1)	-	0,40	0,05	29,23	22,02	0,75

SiO_2 , poniżej granicy oznaczalności stosowanej metody. Ze względu na wstępny charakter badań oraz nieznaczne ilości tego składnika (na co wskazują jego śladowe ilości zidentyfikowane pod mikroskopem i pojedyncze refleksy faz krzemionkowych w badaniu rentgenowskim), stanowiącego jeden z podstawowych elementów klasyfikacji dolomitów, w aspekcie określenia gatunku przydatnego w przemyśle materiałów ogniotrwałych, który w przypadku podwyższonych zawartości ogranicza możliwość wykorzystania dolomitów w tej gałęzi przemysłu, zaniechano dalszych, szczegółowych oznaczeń zawartości SiO_2 na tym etapie badań.



Rys. 10. Dyfraktogramy próbek dolomitów dewońskich

A – derywatogram próbki 13 (typ D2), B – derywatogram próbki 16 (typ D1)

Fig. 10. Derivatograms of the Devonian dolomites

A – Derivatogram of sample 13 (D2 type), B – Derivatogram of sample 16 (D1 type)

Badane dolomity dewońskie ze złoża „Nowa Wioska” charakteryzuje zawartość tlenku magnezu w zakresie od 18,63 do 22,02%. Wśród dolomitów stanowiących przedmiot badań, największą zawartością CaO charakteryzuje się próbka 16 (ponad 32%), natomiast najmniejszą – próbka 32 (28,61%). Na podstawie oznaczonych zawartości MgO i CaO, możliwe jest obliczenie stopnia dolomityczności, w oparciu o wskaźnik MgO/CaO, na podstawie którego można określić rodzaj badanej skały. Skały, charakteryzujące się wskaźnikiem MgO/CaO powyżej 0,6, to dolomity, natomiast wykazujące wartości od 0,25 do 0,6, to dolomity wapniste. W przypadku wszystkich badanych próbek, wartości wskaźnika stopnia dolomityczności przekraczają 0,6, w związku z czym można zaklasyfikować je jako dolomity (Śliwiński 1981).

Spośród badanych próbek, najwyższą zawartością tlenku żelaza charakteryzuje się próbka 32 (1,14%), natomiast dla pozostałych próbek zawartość Fe_2O_3 nie przekracza 1%. Zawartość tlenku glinu jest najwyższa w próbce 13 (0,70%), podczas gdy w pozostałych próbkach nie przekracza wartości 0,20%.

W związku z usytuowaniem złoża w strefie występowania okruszczenia siarczkami cynku i ołowiu, określono w badanych dolomitach zawartość tych pierwiastków śladowych, a także manganu, stanowiącego częste podstawienie magnezu w dolomicie. Wyniki badania zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Zawartość pierwiastków śladowych w dolomitach dewońskich ze złoża „Nowa Wioska”

Table 3. Trace elements content in the Devonian dolomites from the “Nowa Wioska” deposit

Nr próbki (Typ litologiczny)	Mn	Zn	Pb
	[ppm]	[ppm]	[ppm]
13 (D2)	951	289	106
16 (D1)	900	276	101
32 (D3)	978	307	106
34 (D1)	1002	256	98

Badane dolomity dewońskie ze złoża „Nowa Wioska” charakteryzują się zawartością manganu w zakresie od 900 do 1002 ppm, cynku – od 256 do 307 ppm oraz ołowiu – od 98 do 106 ppm (tabela 3). Wartości koncentracji cynku nie przekraczają wartości tła geochemicznego, określonej dla dolomitów rejonu zawierciańskiego, która dla tego pierwiastka śladowego wynosi 520 ppm. Również w przypadku ołowiu wartość tła geochemicznego (130 ppm) nie została przekroczona w przypadku żadnej z próbek (Przeniośło 1974).

4.3. Ocena możliwości wykorzystania dolomitu

Podstawę oceny możliwości wykorzystania badanych dolomitów ze złoża „Nowa Wioska” stanowi przede wszystkim zawartość tlenków, wyszczególnionych w normie BN-86/6761-16 oraz parametry strukturalno-teksturalne, oznaczone podczas obserwacji w płytkach cienkich, a także zmienność tych parametrów w złożu.

Ze względu na niepowodzenie w oznaczaniu zawartości krzemionki, której podwyższona zawartość może ograniczać możliwość zastosowania dolomitu w przemyśle materiałów ogniotrwałych, niższe oceny oparto głównie na zawartościach MgO, Fe_2O_3 i Al_2O_3 oraz, w mniejszym stopniu, cechach strukturalno-teksturalnych, oznaczonych podczas obserwacji pod mikroskopem. Niepowodzenie w oznaczeniu krzemionki wynika prawdopodobnie z niskiej zawartości SiO_2 w badanych skałach. Wyniki badań mikroskopowych i dyfraktometrii rentgenowskiej również wykazały bardzo niski udział faz krzemionkowych (kwarcu i chalcedonu). Przyjęto

zatem, że dla przeprowadzenia wstępnej oceny przydatności dolomitów dewońskich dla przemysłu materiałów ogniotrwałych, analizowane będą zawartości MgO, Fe_2O_3 i Al_2O_3 , które pozwolą zakwalifikować badane próbki do określonych gatunków.

Dolomit dewoński, oznaczony numerem 13, spełnia kryteria zawartości Fe_2O_3 i Al_2O_3 dla gatunków DM i DK, jednakże ze względu na zawartość MgO poniżej 19% może być zaklasyfikowany co najwyżej do gatunku DM1. Dolomit dewoński, oznaczony numerem 16, spełnia natomiast kryteria graniczne zawartości wszystkich oznaczonych tlenków dla gatunków DM1, DM2 i DK.

Próbki dolomitu pobrane z II poziomu eksploatacyjnego, oznaczone numerami 32 i 34, charakteryzują się zbliżonymi zawartościami Al_2O_3 i MgO, natomiast różnią się jedynie zawartością tlenku żelaza. Warto odnotować, że zawartość tlenku magnezu w tych dwóch próbkach jest wyższa, niż w pozostałych, pobranych z IV poziomu eksploatacyjnego. Dolomity te spełniają kryteria graniczne zawartości wszystkich oznaczonych tlenków dla gatunku DK oraz gatunków DM1 i DM2.

Spośród oznaczonych tlenków, tylko zawartość MgO stanowi kryterium klasyfikacyjne dla gatunków dolomitu DW. We wszystkich badanych dolomitach zawartość tlenku magnezu przekracza 17%, w związku z czym można zaklasyfikować je zarówno do gatunku DW1, DW2 jak i DWH, wykorzystywanych jako topniki w procesie wielkopiecowym.

Badane dolomity dewońskie cechują się przede wszystkim niską zawartością niepożądanych domieszek (Fe_2O_3 , Al_2O_3), w związku z czym mogą zostać zaklasyfikowane do najlepszych gatunków DK i DM1. Cechą niekorzystną może być jednak ich, występująca często w niektórych próbkach, różnoziarnista i grubokrystaliczna (kryształy powyżej 0,3 mm) struktura, z czym może się wiązać konieczność spiekania tych dolomitów w wyższych temperaturach.

W świetle tych wstępnych badań, zasadnym wydaje się rozważenie rozszerzenia spektrum zastosowania dolomitów dewońskich w przemyśle materiałów ogniotrwałych. Wykorzystanie dolomitów dewońskich ze złoża „Nowa Wioska”, w związku z brakiem w Polsce złóż magnezytu odpowiedniej jakości oraz sukcesywnie zmniejszającą się bazą zasobową dolomitów przemysłowych, mogłoby okazać się sposobem na uzupełnienie i rozwój bazy zasobowej dolomitów stosowanych w przemyśle materiałów ogniotrwałych.

Decyzję o wykorzystaniu dolomitów dewońskich jako surowca do produkcji materiałów ogniotrwałych muszą jednak poprzedzić szczegółowe analizy chemiczne oraz mineralogiczne, przeprowadzone w znacznie szerszym zakresie, a także dokładniejszymi metodami, niż na potrzeby niniejszego artykułu, stanowiącego wstępny zarys zagadnienia, i dokładniej odzwierciedlające zmienność parametrów jakościowych w przestrzeni złoża. W celu uzyskania pełnej charakterystyki jakościowej kopaliny, sugeruje się również uzupełnienie zakresu analiz o badania porowatości. Dopiero na podstawie tak przeprowadzonych badań można będzie określić precyzyjnie stopień opłacalności planu zmiany kierunku zagospodarowania kopaliny ze złoża „Nowa Wioska”, wiążącej się z koniecznością jego selektywnej eksploatacji.

5. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że dominującym składnikiem mineralnym w badanych próbkach dolomitu dewońskiego ze złoża „Nowa Wioska” jest dolomit, występujący w postaci kryształów euhedralnych, subhedralnych lub anhedralnych. W preparatach dolomitów dewońskich odno-

towano obecność nielicznych, bardzo drobnokrystalicznych skupień chalcedonu. Wyniki analizy rentgenowskiej wykazały w badanych dolomitach obecność kalcytu oraz faz krzemionkowych. Pod względem cech strukturalno-teksturalnych, badane dolomity dewońskie cechuje zwykle struktura różnoziarnista, grubokrystaliczna, w związku z czym konieczne może być prowadzenie ich spiekania w wyższych temperaturach.

Wyniki analizy składu chemicznego wykazały, że badane dolomity dewońskie ze złoża „Nowa Wioska” charakteryzują się między sobą niewielkim zróżnicowaniem zawartości poszczególnych tlenków, a także niskimi zawartościami domieszek (Fe_2O_3 , Al_2O_3). Oznaczone zawartości pierwiastków śladowych – Zn i Pb nie stanowią anomalii w stosunku do tła geochemicznego.

Badane dolomity dewońskie ze złoża „Nowa Wioska”, ze względu na wysoką zawartość tlenku magnezu, niską zawartość niepożądanych domieszek mogłyby zostać zaklasyfikowane do najlepszych, według normy, gatunków DK i DM1 i być wykorzystywane na potrzeby przemysłu materiałów ogniotrwałych, stanowiąc uzupełnienie deficytowej bazy zasobowej tej gałęzi przemysłu. Konieczne jest jednak przeprowadzenie badań na większej ilości próbek, w celu potwierdzenia otrzymanych wyników i wykazania stabilności parametrów chemicznych w profilu pionowym oraz w rozprzestrzenieniu lateralnym złoża.

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania dr hab. inż. Katarzynie Stanienda – Pilecki, mgr inż. Beacie Chwedorowicz oraz mgr Marcelinie Majcherczyk za wszelką pomoc przy powstaniu niniejszej publikacji.

Literatura

- BAK B., RADWANEK-BAK B., WYSZOMIRSKI P. 2011 – Aktualny przegląd krajowych złóż dolomitów w aspekcie wykorzystania w przemyśle materiałów ogniotrwałych. „Gospodarka Surowcami Mineralnymi” t. 27, z. 1, 21–47.
- BARDZIŃSKI W. 1996 – Strefa kontaktowa dolomitów dewońskich i środkowotriasowych w rejonie Nowej Wioski. Tektonika i rozwój budowy geologicznej północnej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz strefy fałdowej Kraków-Lubliniec. Uniwersytet Śląski. Sosnowiec, 102–105.
- BN-86/6761-16: Materiały ogniotrwałe. Dolomit surowy.
- FLÖRKE O.W., GRAETSCH H., MARTIN B., RÖLLER K., WIRTH R. 1991 – Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen 163, 19–42.
- GOŁAWSKI C., KIELSKI A., PIETRZYKOWSKA M., WODNICKA K. 2011 – Przydatność dolomitu z Żąbkowic do produkcji materiałów ogniotrwałych. „Materiały Ceramiczne”. t. 63, nr 1, 210–214.
- GOSZCZ R., PAZERA D. 2014 – Dodatek nr 4 do dokumentacji geologicznej złoża dolomitów dewońskich i triasowych „Nowa Wioska” w kat. B, C1, C2. MPiD Sp. z o.o., Siemianowice Śląskie.
- NIESYT M., WYSZOMIRSKI P. 2011 – Skład chemiczny i cechy strukturalno-teksturalne wybranych dolomitów krajowych a ich przydatność do produkcji materiałów ogniotrwałych. „Materiały Ceramiczne”. t. 65, nr 4, 456–462.
- NIESYT M. 2015 – Możliwość otrzymywania klinkieru dolomitowego o obniżonej zawartości Fe_2O_3 na bazie krajowych surowców metodą spiekania dwustopniowego. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. R. VIII, nr 20, 47–57.
- NOWAK T.W. 1984 – Dokumentacja geologiczna w kategorii B + C1 + C2 złoża dolomitów dewońskich i triasowych „Nowa Wioska”. Przedsiębiorstwo Geologiczne w Krakowie. Kraków.
- PRZENIOSŁO S. 1974 – Cynk i ołów w utworach węglanowych triasu rejonu zawierciańskiego. Biuletyn Instytutu Geologicznego. Nr 278, 115–199.
- RADWANEK-BAK B., BAK B., WYSZOMIRSKI P. 2011 – Dolomity z polskich złóż w aspekcie krajowego przemysłu materiałów ogniotrwałych – możliwości i ograniczenia. „Materiały Ceramiczne”. t. 63, nr 3, 614–618.
- ŚLIWIŃSKI S. 1981 – Dolomitowość formacji węglanowych regionu śląsko-krakowskiego. „Przeгляд Geologiczny”. R. 29, nr 10, 532–536.
- SZUFLICKI M. 2014 – Bilans zasobów złóż kopalin w Polsce wg stanu na 31 XII 2013. PIG-PIB. Warszawa.
- TRZEPIERCZYŃSKI J. 1996 – Litologia i stratygrafia południowego skrzydła antykliny Brudzowic w rejonie Nowej Wioski. Tektonika i rozwój budowy geologicznej północnej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz strefy fałdowej Kraków-Lubliniec. Uniwersytet Śląski. Sosnowiec, 96–101.
- WYSZOMIRSKI P., GOŁAWSKI C., KIELSKI A., WODNICKA K. 2011 – Dolomit dewoński z Brudzowic i jego wstępna ocena jako surowca przemysłu materiałów ogniotrwałych. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Nr 81, 197–208.
- WYSZOMIRSKI P., NIESYT M., SZYDLAK T., GOŁAWSKI C. 2013 – Dolomity świętokrzyskie jako surowiec do produkcji wyrobów ogniotrwałych z klinkieru nowego typu. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, Nr 85, 335–348.

Artykuł wpłynął do redakcji – listopad 2017
Artykuł akceptowano do druku 5.04.2017