

WAPIENIE JURAJSKIE W ZŁOŻU WĘGLA BRUNATNEGO BĘŁCHATÓW - AKTUALNY STAN ICH ROZPOZNANIA JAKO SORBENTÓW MINERALNYCH

THE JURASSIC LIMESTONES IN BĘŁCHATÓW LIGNITE DEPOSIT - THE CURRENT STATE OF THEIR EXPLORATION AS A SO₂ SORBENTS

Tadeusz Ratajczak – IGSMiE PAN w Krakowie

Jacek Mucha, Elżbieta Hyncar, Monika Wasilewska–Błaszczyk - AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

Waldemar Jończyk – PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna S.A., Oddział KWB Bęłchatów

W artykule przedstawiono wyniki badań mineralogicznych, chemicznych, fizykochemicznych i fizykomechanicznych wapieni jurajskich pochodzących z podłoża węgla brunatnego w złożu „Bęłchatów” (południowy brzeg Rowu Kleszczowa w Polu „Szczerców”). Celem badań było wykazanie przydatności tych kopalin do wytwarzania sorbentów wykorzystywanych w technologiach ograniczania emisji SO₂ stosowanych w przemyśle energetycznym. Rezultaty badań dowiodły, że badane wapienie można traktować jako wysokiej klasy sorbenty SO₂ wykorzystywane zarówno w mokrych jak i suchych technologiach odsiarczania, w tym także w paleniskach fluidalnych. Dotychczasowy stan rozpoznania wapieni jest wystarczający dla wiarygodnej oceny parametrów odpowiedzialnych za właściwości sorpcyjne w wyznaczonej umownie przestrzeni badań ale niewystarczający dla skonstruowania w pełni poprawnego modelu 3D.

Słowa kluczowe: wapienie jurajskie, złożo Bęłchatów, energetyka, sorbenty, odsiarczanie spalin, statystyka

The paper presents the results of mineralogical, chemical, physico-chemical and physico-mechanical properties of the Jurassic limestone from the „Bęłchatów” lignite substrate (south shore of Kleszczów Rift Valley in the „Szczerców” opencast). The aim of the research was to prove the usefulness of these rocks to produce the sorbents used in the power industry to reduce emissions of SO₂ of the power industry. The research results shown that the limestone may be treated as a high SO₂ sorbents used in both wet and dry desulfurization technologies including the fluidised bed. The current state of exploration of limestone is sufficient for a reliable assessment of the parameters responsible for the sorption capacity in the designated research space but not enough to construct the fully correct 3D model.

Keywords: jurassic limestone, Bęłchatów deposit, power engineering, sorbents, flue gas desulphurization, statistics

Cel badań

Wapienie jurajskie występujące w podłożu złoża węgla brunatnego w Bęłchatowie od dawna stanowią obiekt zainteresowań surowcowych. Część z nich, odznaczająca się najwyższymi parametrami jakościowymi uzasadniającymi i umożliwiającymi ich zagospodarowanie, jest selektywnie eksploatowana w sposób nie kolidujący z procesami wydobywania węgla. Szacunkowe zasoby wapieni w złożu Bęłchatów ocenia się na 32,4 mln m³ [1]. Obecnie zagospodarowywane są jedynie w formie kruszywa drogowego.

Od 2007 roku skały te stały się obiektem badań mających na celu wykazanie ich przydatności w technologiach odsiarczania gazów spalinowych. Rezultaty tych badań zostały częściowo opublikowane – m. in. Hyncar [2, 3].

W latach 2013 – 14 na zlecenie PGE Górnictwo i Energe-

tyka Konwencjonalna S.A. Oddział Kopalnia Węgla Brunatnego Bęłchatów zrealizowano opracowanie dotyczące badań jakościowych próbek wapieni pobranych z rdzeni wiertniczych w Polu Szczerców (rejon 2 prognozowanej eksploatacji kamieniołomu) [4]. Przedmiot badań stanowiło 189 próbek pobranych z 33 otworów wiertniczych. Były one zlokalizowane w południowej części zbocza wyrobiska górniczego Pola Szczerców (rys. 1).

Celem wykonania badań było:

- ustalenie właściwości sorpcyjnych wapieni względem SO₂ będącego efektem energetycznego przetwarzania węgla,
- ocena dotychczasowego stanu rozpoznania wiertniczego wapieni.

Wyniki tych badań stanowią treść artykułu.

Metodyka badań

Wykazanie przydatności wapieni jurajskich występujących w południowym brzegu rowu Kleszczowa – Polu „Szczerców” w procesach odsiarczania spalin wymagało zastosowania kompleksowej metodyki badawczej. Objęła ona dwa obszary analityczne. Pierwszy o charakterze mineralogiczno-surowcowym zmierzał do ustalenia właściwości sorpcyjnych wapieni. Drugi miał na celu wstępną ocenę stanu dotychczasowego rozpoznania geologiczno-górniczego kopaliny metodami statystycznymi i geostatystycznymi.

W zakres analiz mineralogiczno-surowcowych weszły następujące badania:

- 1) chemiczne – zmierzające do ustalenia zawartości głównych składników chemicznych oraz metali ciężkich (Pb, Cd, Hg)
- 2) mineralogiczne, których celem była identyfikacja składu fazowego i cech strukturalno-teksturalnych wapieni; osiągnięto to poprzez wykorzystanie następujących metod badawczych:
 - mikroskopii optycznej w świetle spolaryzowanym
 - dyfraktometrii rentgenowskiej
 - mikroskopii scanningowej
- 3) fizykochemiczne, które objęły oznaczenie:
 - białości i stopnia zażółcenia,
 - temperatury dekarbonatyzacji
 - kinetyki rozpuszczania kalcytu
- 4) fizykomechaniczne:
 - wytrzymałość na ściskanie (R_c) oraz gęstość objętościową (γ_0)
 - współczynnik podatności na mielenie (G) wraz ze wskaźnikiem pracy Bonda (W_T)
- 5) sorpcyjne, w ramach których wyznaczono:
 - wskaźnik reaktywności (RI) i sorpcji (CI)
 - parametry teksturalne: powierzchnię właściwą i porowatość.

W ramach badań statystycznych opisano liczbowo zmienność wytypowanych parametrów wapieni wyznaczając: wartości minimalne i maksymalne, wartości średnie i medialne, odchylenia standardowe, współczynniki zmienności, błędy względne oszacowań średnich wartości (dla poziomu prawdopodobieństwa $P=0,95$) oraz przedziały ufności dla rzeczywistych średnich (dla $P=0,95$) [5].

Stosując geostatystyczną metodę krigingu zwyczajnego [5], poziome rozmieszczenie 3 wytypowanych składników chemicznych zilustrowano za pomocą map izolinowych. Tę samą metodę wykorzystano do skonstruowania przybliżonego modelu 3D rozmieszczenia zawartości CaCO_3 .

Wapienie jako sorbenty mineralne SO_2

Budowa geologiczna podłoża węgla brunatnego w rejonie złoża Belchatów

Trzeciorzędowa formacja burowęglowa w Belchatowie zalega w wąskim rowie tektonicznym Kleszczowa uformowanym w osadach mezozoicznych. Stąd też charakterystyczną cechą tego nagromadzenia jest obecność skał wieku mezozoicznego w jego podłożu. Budują one także brzegi rowu. Rezultaty [6] wykazały, że osady węglanowe stanowiące strop podłoża mezozoicznego w południowej części rowu Kleszczowa, w którym zlokalizowany został rejon badań, tworzyły w przewodzie

wapienie i margle górnej jury – oksfordu i kimerydu. Są one zróżnicowane litologicznie i petrograficznie. Widoczne są w nich również przejawy epigenetycznego krasu powierzchniowego, a także podziemnego. Intensywność tych procesów jest zróżnicowana. Leje i kanały krasowe wypełnia rumosz ilasto-piaszczysty, a także brekcje tektoniczno-krasowe.

Skład mineralny i cechy strukturalno-teksturalne wapieni

Badania mikroskopowe pozwoliły wyróżnić, posługując się klasyfikacją Folka [7], trzy typy petrograficzne wapieni: detrytyczne (dominujące, stanowiące około 80% populacji), organodetrytyczne i ooidowe.

W trakcie obserwacji mikroskopowych zwrócono ponadto uwagę na dwie cechy mające wpływ na ewentualne możliwości wykorzystania wapieni w charakterze sorbentów. Były nimi: przejawy mineralizacji wtórnej oraz charakter strukturalno-teksturalny tych skał.

W składzie mineralnym wapieni absolutnie dominującym składnikiem jest kalcyt. Mineral ten występuje w ilości ponad 85% obj. Ponadto zidentyfikowano obecność innych, niewęglanowych składników, głównie minerałów z grupy SiO_2 . Przybierają one dwojakie formy:

- sferoidalnych krzemieni zróżnicowanych pod względem wielkości, a dostrzegalnych makroskopowo,
- mineralizacji krzemionkowej widocznej mikroskopowo, a polegającej na impregnacji węglanowego tła skalnego lub zastępowaniu kalcytu krzemionką – opalem czy chalcedonem.

Ważnym z punktu widzenia jakości produktów odsiarczania spalin - gipsu syntetycznego, jest obecność w wapieniach faz mineralnych zawierających w swym składzie pierwiastki barwiące, takie jak Fe, Mg, Mn czy Ti. Ich obecność powoduje poza tym obniżenie istotnego parametru wapieni jako surowca do produkcji sorbentów, a mianowicie białości. Jedyną z tego typu faz mineralnych stwierdzonych w wapieniach był piryt. Pozbawione są one natomiast minerałów ilastych. Nie stwierdzono również śladów procesu dolomityzacji.

Istotną cechą badanych wapieni z punktu widzenia właściwości sorpcyjnych w warunkach palenisk fluidalnych jest ich tekstura. W wielu przypadkach miała ona charakter porowaty. Wynikało to z obecności:

- porów międzyziarnowych i wewnątrzziarnowych w obrębie kalcytu
- spękań tła skalnego
- nieciągłości sedimentacyjnych określanymi mianem szwów stylolitowych
- pęknięć i szczelin kompakcyjnych
- pustek i porów krasowych.

Skład chemiczny

W tabeli 1 podano minimalne, maksymalne i średnie wartości składników chemicznych oznaczonych w badanych wapieniach.

Podstawowym parametrem charakteryzującym przydatność wapieni jako sorbentów ograniczających emisję SO_2 jest ich skład chemiczny. Dotyczy to przede wszystkim zawartości CaCO_3 . Zawartość CaCO_3 w badanych wapieniach zamyka się w przedziale 91,11 – 99,15% wag. i wynosi średnio 97,14% wag. Oznacza to, że skały te będzie można wykorzystywać zarówno w mokrych metodach odsiarczania w charakterze

Tab. 1. Skład chemiczny wapieni pochodzących z Pola Szczerców złoża węgla brunatnego Belchatów (wartości średnie, minimalne i maksymalne; % wag)
 Tab. 1. Chemical composition of limestones from the Szczerców field of the Belchatów lignite deposit (average, minimum and maximum; wt %)

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	MnO	CaCO ₃	MgCO ₃	H ₂ O
min.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,001	0,000	51,07	0,01	0,00	91,11	0,02	0,02
max	7,11	0,00	1,01	1,09	0,110	0,124	55,55	0,78	0,31	99,15	1,63	0,97
średnia	1,46	0,00	0,10	0,08	0,016	0,009	54,43	0,28	0,02	97,14	0,58	0,13

Tab. 2. Parametry fizykochemiczne i teksturalne wapieni jurajskich ze złoża Belchatów
 Tab. 2. Physical, chemical and textural parameters of the Jurassic limestones from the Belchatów lignite deposit

Parametr	Wartość
wskaźnik reaktywności (RI)	1,5 – 3,0 (2,3) mol Ca/mol S
wskaźnik sorpcji (CI)	101 – 195 (126) g S/1000 g sorbentu
Parametry strukturalne:	
S _{BET} (1)	0,78 – 3,11 (1,19) m ² /g
S _{BET} (2)	3,23 – 6,89 (4,87) m ² /g
S _{BET} (3)	0,63 – 2,34 (1,10) m ² /g
V (2)	0,83 – 1,11 (0,95) cm ³ /g
V (3)	0,29 – 1,04 (0,87) μm
D (2)	0,56 – 1,04 (0,87) μm
D (3)	0,79 – 1,78 (1,11) μm

Objaśnienia: S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona za pomocą niskotemperaturowej sorpcji azotu [m²/g]; V – objętość porów [cm³/g]; D – średnia wielkość średnicy porów [μm]; (1) – próbka surowa; (2) – próbka po kalcynacji; (3) – próbka po zasiarczeniu.
 Uwaga: w nawiasach podano wartości średnie

mączki wapiennej (wg Lyska [8] ponad 95% wag. CaCO₃) jak i w paleniskach fluidalnych (powyżej 85% wag. CaCO₃ wg tego samego autora). Badane wapienie spełniają także wymagania dotyczące zawartości domieszek szkodliwych – SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ jak i MgCO₃. Średnie zawartości metali ciężkich – Cd, Hg i Pb w badanych wapieniach kształtują się na niskich poziomach: 0,68 ppm w przypadku Cd, 0,12 ppm dla Hg i 2,44 ppm dla kationów Pb.

Parametry fizykochemiczne

Mokre metody odsiarczania

W przypadku mokrych metod odsiarczania poza zawartością CaCO₃ ważnym parametrem jakości są białość i prędkość (kinetyka) rozpuszczania kalcytu.

Średnie wartości białości wynoszą 72,4. Należy je uznać za wysokie. Jednak obejmują one szeroki zakres od 42,6 do 85,9. Wydaje się, że za sporadycznie występujące przypadki znacznego obniżenia tego parametru odpowiedzialne są procesy sylikfikacji. Znaczący wpływ ma również obecność pirytu i uwęglonej substancji organicznej.

Badania kinetyki rozpuszczania kalcytu wskazują na bardzo dużą szybkość przebiegu tej reakcji. Pierwsze tego typu symptomy można było zaobserwować już po kilku sekundach od jej rozpoczęcia. Stabilizacja odczynu wartości pH dokonywała się już nawet po niecałej minucie od rozpoczęcia reakcji rozpuszczania, maksymalna zaś po 90 sekundach. Końcowe pH wynosiło 10,84. Otrzymane rezultaty wskazują na łatwość i efektywność rozpuszczania badanych wapieni.

Paleniska fluidalne

Wskaźniki sorpcji (CI) i reaktywności (RI)

Wartości wskaźników reaktywności (RI) i sorpcji (CI) badanych wapieni przedstawiono w tabeli. 2. Wartości wskaźnika RI są zawarte w przedziale 1,5 – 3 mol Ca/mol S, a ich średnia

wartość wynosi 2,3 mol Ca/mol S. Z kolei współczynnik sorpcji obejmuje interwał 101 – 195 g S/1000 g sorbentu i wynosi średnio 126 g S/1000 g sorbentu. Zgodnie z wytycznymi Alsthrum Propywer [9] pozwala to ocenić zdolności sorpcyjne badanych wapieni jako znakomite.

Powierzchnia właściwa i porowatość

Za znakomite właściwości sorpcyjne badanych wapieni wykazane w warunkach palenisk fluidalnych, poza wysoką zawartością CaCO₃, odpowiedzialne są również parametry tekstury: powierzchnia właściwa i porowatość, na którą składa się objętość porów oraz ich średnice.

W tabeli 3 przedstawiono wartości kolejnych parametrów tekstury badanych wapieni w stanie naturalnym, po procesach dekarbonatyzacji i siarczanowania.

Badane wapienie w stanie naturalnym charakteryzują się niskimi wartościami powierzchni właściwej (S_{BET} (1) – 1,19 m²/g). Po procesie dekarbonatyzacji wartość powierzchni właściwej rośnie w stopniu znaczącym (S_{BET} (2) – 4,87 m²/g). Po procesie sorpcji SO₂ zarówno wartość powierzchni właściwej jak i objętość porów wyraźnie maleją (S_{BET} – 1,10 m²/g; V (3) – 0,87 cm³/g). Dowodzi to skuteczności procesu odsiarczania. Zmienia się również średnica porów w zdekarbonatyzowanych próbkach w stosunku do próbek po procesie sorpcji SO₂.

Mechanizm wiązania SO₂ w warunkach palenisk fluidalnych oparty jest na procesie dekarbonatyzacji kalcytu związanym z wydzieleniem CO₂ ze struktury tego minerału i powstaniem wysokokreatywnego CaO zdolnego do reakcji z SO₂. Uwolnienie CO₂ ze struktury kalcytu prowadzi do rozbudowy systemu wtórnej porowatości i co za tym idzie do zwiększenia powierzchni właściwej wapieni zdolnej do wiązania SO₂ (S_{BET} – 2).

Kolejnym, bardzo ważnym parametrem tekstury jest wielkość (średnica) porów powstałych podczas procesu dekarbonatyzacji. Wykazano, że najbardziej efektywnie w procesie sorpcji SO₂ uczestniczą pory o rozmiarach 0,07 – 0,6 μm.

Dekarbonatyzacja

Przebieg procesu dekarbonatyzacji, a przede wszystkim jego prędkość, decyduje o skuteczności wychwytu SO_2 w warunkach palenisk fluidalnych. W przypadku badanych wapieni proces ten rozpoczyna się stosunkowo wcześnie, bo już w temperaturze 680°C a kończy w 880°C . Rozkładowi kalcytu towarzyszy sukcesywny ubytek masy, który w temperaturze 850°C kształtuje się na poziomie 34,6 – 35,2% wag. Wyznaczony na tej podstawie stopień dekarbonatyzacji kalcytu w temperaturze 850°C wynosi od 78,7 do 85% wag.

Cechy fizykomechaniczne

Wyniki badań energochłonności procesu mielenia (indeks pracy Bonda), podatności na mielenie (G), a także wytrzymałości na ściskanie (R_c) i gęstości objętościowej (δ) podano w tabeli 3.

Tab. 3. Cechy fizykomechaniczne wapieni jurajskich z Belchatowa

Tab. 3. Physical and mechanical features of the Jurassic limestones from the Belchatów lignite deposit

Parametr	Wartość
współczynnik podatności na mielenie (g/obr.)	1,46 – 3,06 (2,17)
indeks pracy Bonda (kWh/Mg)	7,03 – 12,90 (9,69)
wytrzymałość na ściskanie (MPa)	10,3 – 172,5 (67,7)
gęstość objętościowa (Mg/m ³)	2,127 – 2,659 (2,455)

Uwaga: w nawiasach podano wartości średnie

Wartość współczynnika podatności na mielenie (G) i co za tym idzie indeksu pracy Bonda (W_b) są zróżnicowane. Obejmują interwał od 7,03 do 12,90 kWh/Mg. Nie wykraczają jednak poza wartości uznawane za charakterystyczne dla tego typu skał. Średnią wartość indeksu pracy Bonda wyznaczoną na poziomie 10,0 kWh/Mg należy uznać za zadowalającą. Zróżnicowaniem charakteryzują się również pozostałe parametry fizykomechaniczne wytrzymałość na ściskanie (R_c od 10,3 do 172,5 MPa), w mniejszym stopniu gęstość objętościowa (od 2,127 do 2,659 Mg/m³). Wysokie wartości tego parametru dotyczą jedynie pojedynczych próbek. Odcinki rdzeni charakteryzujące się podwyższoną wytrzymałością na ściskanie odznaczały się również wyższymi wartościami gęstości objętościowej. Należy sądzić, że decydujący wpływ na podwyższenie wartości tych parametrów miały procesy mineralizacyjne, takie jak sylikfikacja i kalcytyzacja, które doprowadziły do zwiększenia zwięzłości i twardości wapieni. Z kolei niskie wartości wytrzymałości na

ściskanie należy wiązać z procesami rozpuszczania będącymi efektem działalności roztworów krasowych czy obecności nieciągłości tektonicznych.

Ocena stanu rozpoznania wapieni

Charakterystyka obszaru badań i opróbowania wapieni

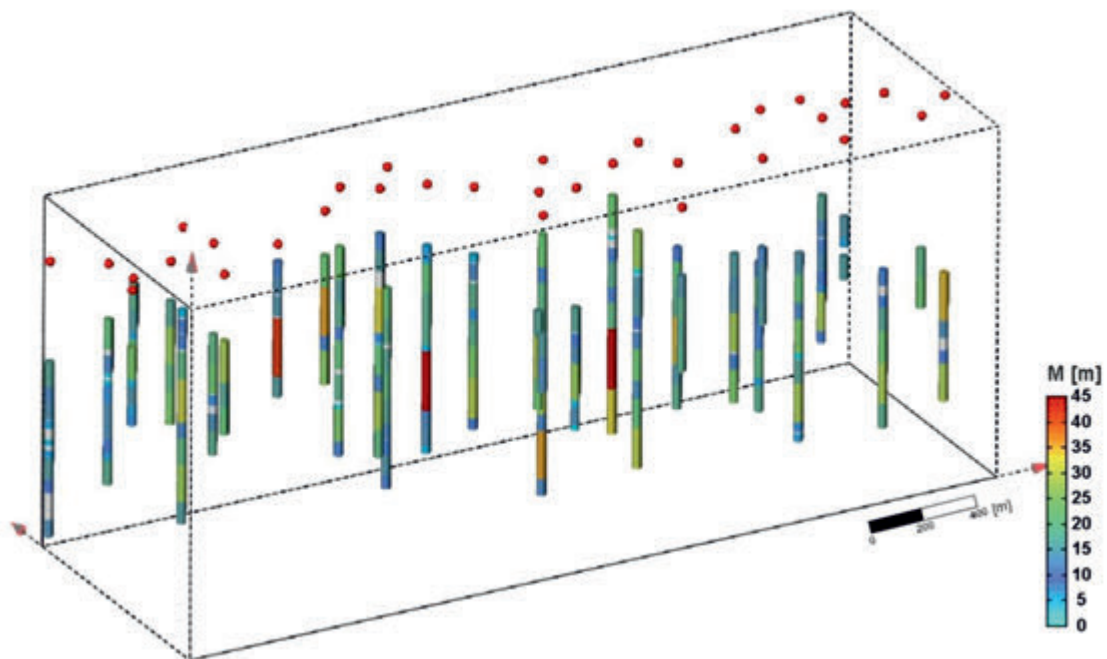
Materiał podstawowy badania zmienności i dokładności oszacowań średnich wartości 8 wytypowanych parametrów wapieni stanowiły wyniki opróbowania rdzeni pochodzących z 33 otworów wiertniczych wykonanych w obrębie planowanej lokalizacji kamieniołomu w Polu Szczerców z przeciętnym rozstawem około 170 m (rys. 1) [4]. Łączna liczba pobranych próbek (odcinkowych) w otworach oraz oznaczeń poszczególnych parametrów wapieni wynosiła 189.

Otworki rozmieszczono w miarę równomiernie w stosunkowo wąskim pasie wydłużonym w kierunku zbliżonym do równoleżnikowego o powierzchni około 1 km² (rys. 1). Szerokość tego pasa wynosi około 400 metrów, a jego długość około 2 600 metrów. Rozmieszczenie otworów stanowiło podstawę wstępnego okonturowania obszaru badań w płaszczyźnie poziomej. Arbitralnie przyjęto, że jego granice wyznaczają odcinki poligonu poprowadzone na zewnątrz skrajnych otworów w odległości od nich zbliżonej do 1/4 średniego rozstawu otworów (rys. 1). Dla wyznaczenia przestrzeni badań konieczne było wskazanie przedziału głębokościowego, do którego będą odnosić się wyniki oszacowań. Wykorzystano do tego celu płaszczyzny poziome poprowadzone przez wierzchołek najwyżej i postawę najniżej położonej próby odcinkowej z rdzeni wiertniczych (wysokość bryły 220 m). Rozmieszczenie otworów oraz pobranych z rdzeni prób odcinkowych w wyznaczonej przestrzeni badań zwizualizowano w projekcji trójwymiarowej na rysunku 2.

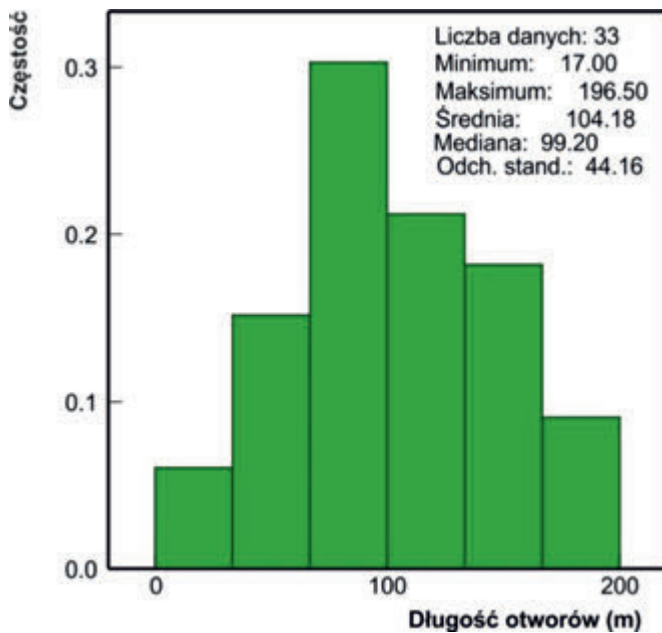


Rys. 1. Mapa lokalizacji otworów wiertniczych w obszarze badań wraz z informacją o przedziale długości otworów D

Fig. 1. Location of boreholes in research area (D – the length of boreholes)



Rys. 2. Wizualizacja przestrzenna rozmieszczenia otworów w przestrzeni badań i długości prób odcinkowych (M) pobranych z rdzeni wiertniczych
 Fig. 2. 3D visualization of the spatial location of boreholes in research area and length (M) of segment samples taken from the boreholes



Rys. 3. Histogram długości otworów wiertniczych
 Fig. 3. Histogram of boreholes length

Długości 33 otworów wiertniczych charakteryzują się bardzo dużym zakresem zmienności od 17 m do 196,5 m przy średniej arytmetycznej długości wynoszącej 104,18 m (rys. 3). Dużym zróżnicowaniem charakteryzują się również długości opróbowanych odcinków rdzeni w otworach. Ich zakres zmienności wyznacza przedział od 0,6 m do 45,1 m przy średniej arytmetycznej długości wynoszącej 16,73 m. Ponadto, opróbowaniem odcinkowym objęto w poszczególnych otworach różne (nieidentyczne) części profilu pionowego w wyznaczonej formalnie przestrzeni badań.

Liczba punktów rozpoznania oraz ich w miarę jednolite rozmieszczenie w obszarze badań (w rzucie na płaszczyznę poziomą) wydają się wystarczające na obecnym etapie badań do wstępnej statystycznej charakterystyki jakości kopaliny. Za wysoce niekorzystne należy natomiast uznać silne zróżnicowanie długości opróbowanych odcinków rdzeni oraz długości samych otworów. W praktyce czyni to niemożliwym wiarygodny opis

zmienności parametrów w profilu pionowym przestrzeni badań. Trudne jest również skonstruowanie w pełni wiarygodnego modelu trójwymiarowego rozmieszczenia składników chemicznych wapieni w obrębie wydzielonej bryły. Może on być wysoce przydatny przy projektowaniu eksploatacji prowadzącej do uzyskania urobku o zdefiniowanej z góry jakości.

Statystyczna ocena zmienności poziomej i dokładności oszacowań parametrów wapieni

Wstępnej analizie statystycznej poddano następujące parametry badanych wapieni:

- chemiczne: zawartości: CaCO_3 [% wag.], MgCO_3 [% wag.], SiO_2 [% wag.] oraz sumę zawartości pozostałych składników chemicznych w próbkach (S_p [% wag.])
- fizykochemiczne: białość (B), wskaźnik reaktywności (RI [mol Ca/mol S])
- fizyko mechaniczne: współczynnik podatności na mielenie (G [g/Obr.]) i indeks pracy Bond'a (W_i [kWh/Mg]). Analiza ta polegała na wyznaczeniu podstawowych statystycznych miar zmienności parametrów takich jak: wartości minimalne i maksymalne, średnie (ważone) wartości parametrów oraz mediany, odchylenia standardowe, współczynniki zmienności, teoretyczne błędy oszacowań średnich wartości, a także przedziały ufności dla rzeczywistych wartości średnich dla poziomu prawdopodobieństwa $P=0,95$. Uzyskane rezultaty przedstawiono w tabeli 4.

Zmienność poziomą przebadano w oparciu o zbiór uśrednionych w otworach wartości parametrów wapieni. Przy uśrednianiu zastosowano algorytm średniej ważonej z wagami proporcjonalnymi do długości prób odcinkowych. Zbiór danych jest równoliczny z liczbą otworów równą 33. Liczba danych w zbiorze w porównaniu z liczbą prób odcinkowych jest skromna ale w sensie statystycznym zbiór może być traktowany jako próbka statystyczna duża.

Współczynniki zmienności wszystkich parametrów fizyko-chemiczno-mechanicznych (białość, mielność, indeks pracy Bond'a, wskaźnik reaktywności) nie przekraczają 12% i wskazują na małą zmienność parametrów. Niską zmiennością wyróżnia

Tab. 4. Zestawienie miar statystycznych uśrednionych wartości parametrów wapieni w 33 otworach (z wagowaniem na długość otworów wiertniczych)
 Tab. 4. Statistics of mean values of limestone parameters in 33 boreholes (weighted on length of boreholes)

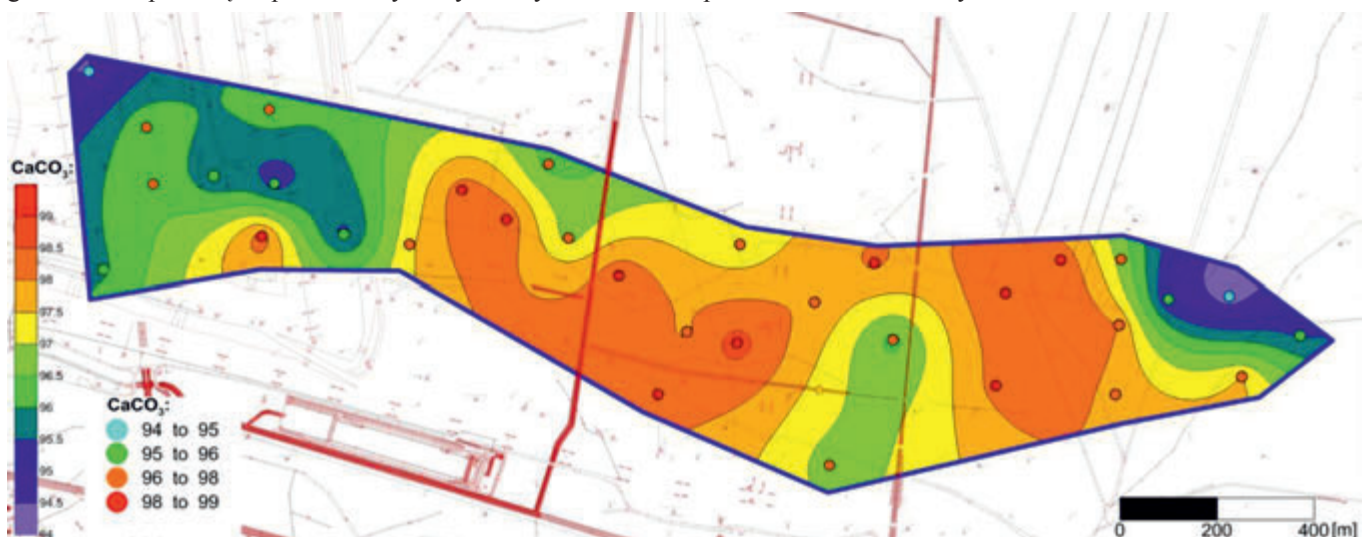
Parametr	Wartość minimalna	Wartość maksymalna	Średnia	Mediana	Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności	Błąd względny oceny średniej wartości parametru P=0,95	Ocena przedziałowa średnich dla P=0,95
SKŁADNIKI CHEMICZNE								
CaCO ₃ [% wag.]	94,21	98,72	97,05	97,06	1,22	1,3	0,4	96,6-97,5
MgCO ₃ [% wag.]	0,24	1,2	0,57	0,65	0,24	42,1	14,4	0,49-0,65
SiO ₂ [% wag.]	0,11	4,51	1,55	1,41	1,21	78,1	26,6	1,14-1,96
Sp(SUMA) [% wag.]	0,05	0,69	0,22	0,17	0,14	63,6	21,7	0,17-0,27
PARAMETRY FIZYKOCHEMICZNE								
Białość	39,62	84,8	71,48	71,54	8,15	11,4	3,9	68,7-74,3
RI[molCa/molS] -wskaźnik reaktywności	1,85	2,82	2,35	2,42	0,24	10,2	3,5	2,27-2,43
PARAMETRY FIZYKOMECHANICZNE								
G[g/obr.]-współczynnik podatności na mielenie	1,79	2,56	2,16	2,15	0,23	10,6	3,6	2,08-2,24
W _i (kWh/Mg) -indeks pracy Bonda	8,18	11,65	9,76	9,68	0,9	9,2	3,1	9,45-10,1

się zawartość CaCO₃ ze współczynnikiem zmienności 1,3%. Oszacowania średnich wartości tych parametrów zarówno w obrębie całej przestrzeni badań jak i w obrębie niewielkich jej fragmentów (bloków obliczeniowych) będą obarczone niewielkim błędem tzn. będą cechować się wysoką dokładnością. Największą zmiennością względną, identycznie jak dla prób odcinkowych, charakteryzują się zawartości MgCO₃, SiO₂ i S_p (sumy pozostałych składników). Oszacowania średnich zawartości tych składników w całej przestrzeni badań są już jednak obarczone zauważalnym błędem, a w przypadku małych jej fragmentów mogą być obarczone nawet błędami znaczącymi. Utrudnia to na aktualnym etapie rozpoznania precyzyjne i pełne prognozowanie jakości wapieni w niewielkich fragmentach wyznaczonej umownie przestrzeni badań.

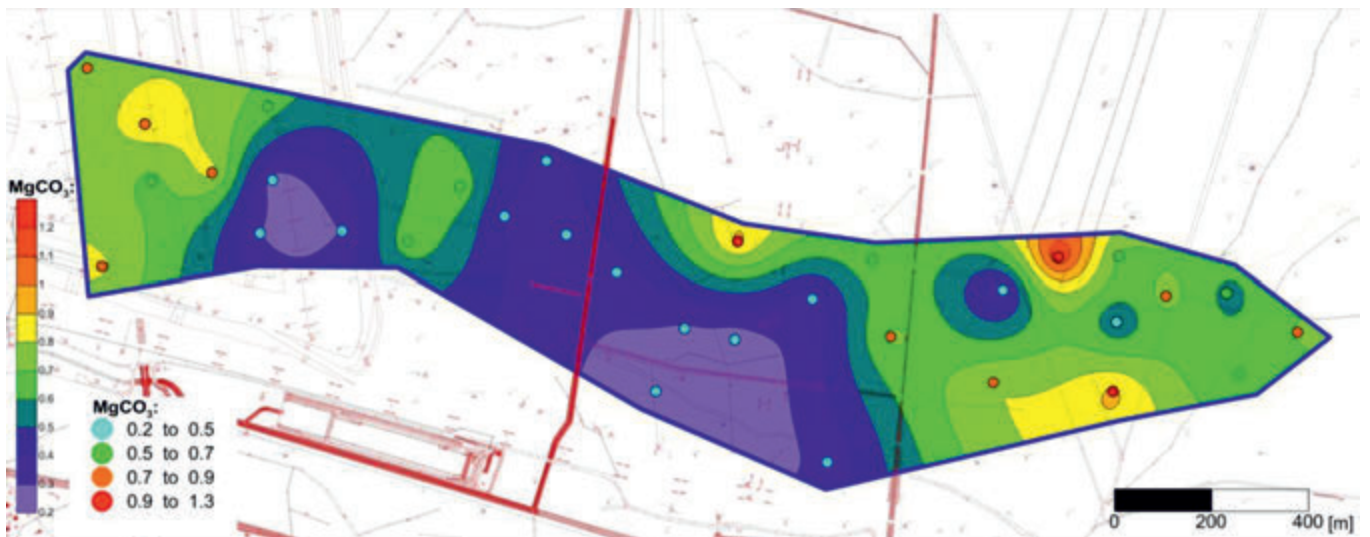
Poziome rozmieszczenie zawartości podstawowych składników chemicznych (CaCO₃, MgCO₃, SiO₂) zilustrowano graficznie za pomocą map izoliniowych wykonanych na bazie

interpolacji geostatystycznej, przy wykorzystaniu procedury zwyczajnego krigingu punktowego [5] (rys. 4-6). Zwraca uwagę komplementarny charakter rozmieszczenia zawartości CaCO₃ oraz MgCO₃ i SiO₂. Generalnie najwyższe zawartości CaCO₃ występują w centralnej części obszaru badań, zaś najniższe na skrzydłach wschodnim i zachodnim. Odwrotną tendencję obserwuje się natomiast w odniesieniu do zawartości MgCO₃ jak również dla SiO₂, gdzie najwyższe wartości występują w częściach wschodniej i zachodniej obszaru natomiast najniższe w jego części centralnej.

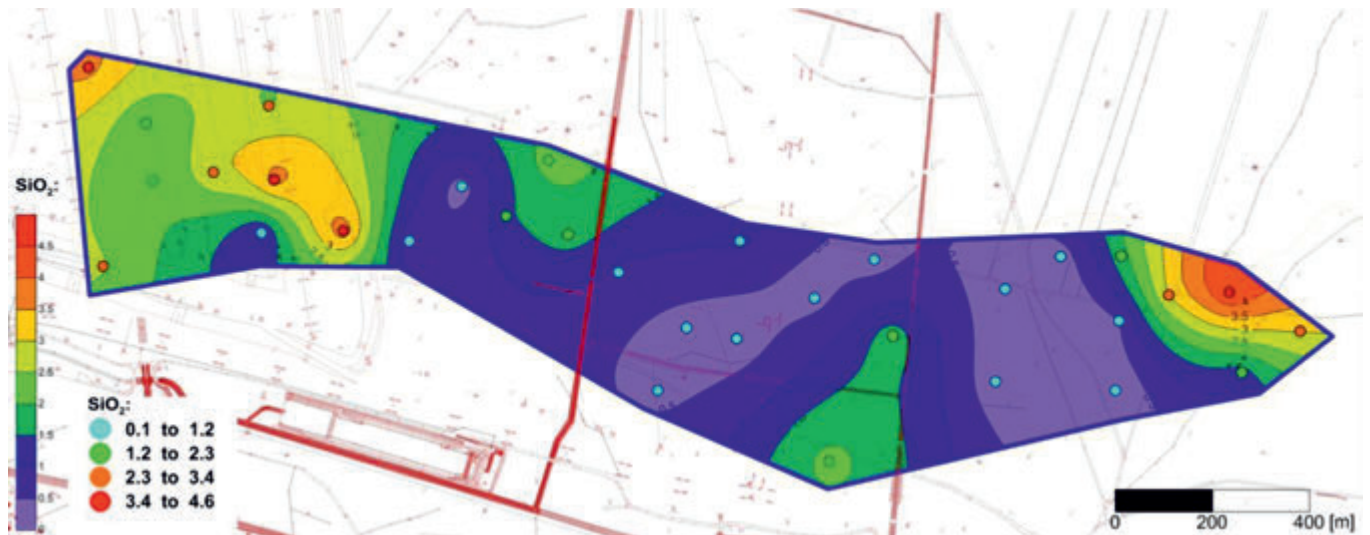
Należy podkreślić, że mapy izoliniowe odwzorowują rozmieszczenie wartości parametrów w obszarze badań (2D) w sposób przybliżony, ujawniając jedynie jego generalne prawidłowości. Wynika to ze zróżnicowania długości otworów jak również ze zróżnicowanego położenia opróbowanych odcinków wapieni w profilu pionowym przestrzeni badań. Z tych samych powodów skonstruowany model 3D rozmieszczenia zawartości



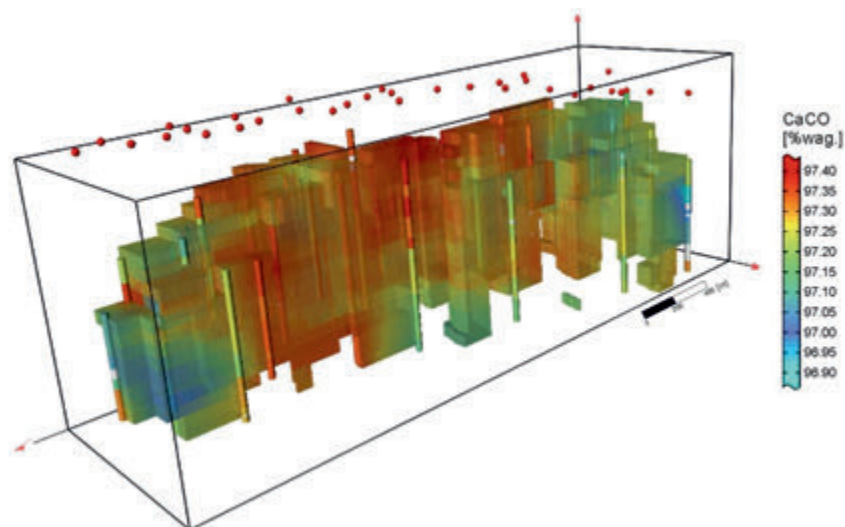
Rys. 4. Mapa izoliniowa zawartości CaCO₃ [%] w obszarze badań sporządzona metodą krigingu zwyczajnego
 Fig. 4. Contour map of CaCO₃ content [wt. %] in research area (ordinary kriging method)



Rys. 5. Mapa izoliniowa zawartości $MgCO_3$ [%] w obszarze badań sporządzona metodą kriginu zwyczajnego
 Fig. 5. Contour map of $MgCO_3$ content [wt. %] in research area (ordinary kriging method)



Rys. 6. Mapa izoliniowa zawartości SiO_2 [%] w obszarze badań metodą kriginu zwyczajnego sporządzona metodą kriginu zwyczajnego
 Fig. 6. Contour map of SiO_2 content [wt. %] in research area (ordinary kriging method)



Rys. 7. Model 3D rozmieszczenia zawartości $CaCO_3$ w przestrzeni badań
 Fig. 7. 3D model of spatial distribution of $CaCO_3$ content (wt. %)

$CaCO_3$ w granicach wyznaczonych przez skrajne próbki (rys. 7) należy traktować jako bardzo przybliżony. Do jego budowy zastosowano geostatystyczną procedurę kriginu blokowego, która szacowała średnie zawartości $CaCO_3$ w sześciennych

blokach o boku 10 m. Konieczność przyjęcia dużych rozmiarów tych bloków wynikała ze znacznej długości opróbowanych odcinków rdzeni (ze średnią 16,3 m). Negatywnym skutkiem takiego podejścia jest mała rozdzielczość modelu.

Podsumowanie i wnioski

1. Wyniki przeprowadzonych badań wapieni jurajskich pochodzących ze zboczy stałych wyrobiska Szczerców w złożu węgla brunatnego w Bełchatowie wskazują, że mogą one być wykorzystane jako surowce do produkcji sorbentów SO_2 wykorzystywanych w przemyśle energetycznym zarówno w mokrych jak i suchych technologiach odsiarczania w tym również w paleniskach fluidalnych. Podstawowe parametry jakości badanych wapieni, na które składały się skład fazowy i chemiczny, parametry fizykochemiczne oraz fizykomechaniczne warunkujące taką przydatność, są zgodne z obowiązującymi wymaganiami odbiorców tego typu sorbentów. Ponadto należy je uznać za wysokie i mało zróżnicowane.
2. Dotychczasowy stan rozpoznania wapieni jako potencjalnych surowców do produkcji sorbentów jest wystarczający z punktu widzenia wiarygodności oceny średnich wartości podstawowych parametrów opisujących ich jakość w wyznaczonej umownie przestrzeni badań.
3. Zastosowany sposób opróbowania wapieni w otworach wiertniczych, a w szczególności silne zróżnicowanie długości opróbowanych odcinków rdzeni, uniemożliwia na obecnym etapie rozpoznania skonstruowanie w pełni wiarygodnego, trójwymiarowego modelu rozmieszczenia składników chemicznych w przestrzeni badań. Model taki, w przypadku uruchomienia eksploatacji wapieni, może być bardzo pomocny przy prognozowaniu jakości kopaliny w małych fragmentach złoża (elementarnych jednostkach wydobywczych) oraz jakości urobku uzyskiwanego w określonych okresach wydobywania.

Praca zrealizowana została w ramach badań statutowych Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN i działalności statutowej Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii AGH (11.11.140.319) oraz Katedry Geologii Złożowej i Górniczej (nr 11.11.140.320) w 2015 roku.

Literatura

- [1] Adamczyk A., Jończyk W. M., Skórzak A., *Wapień z Kopalni Węgla Brunatnego „Bełchatów”*. Górnictwo Odkrywkowe, nr 1-2, 2012
- [2] Hycnar E., Wisła-Walsh E., Zych Ł., *Skąły węglanowe ze złoża Szczerców jako potencjalne sorbenty do obniżenia emisji SO_2 w paleniskach fluidalnych*. Górnictwo Odkrywkowe, LII, nr 1-2, 2012
- [3] Hycnar E., Ratajczak T., Jończyk W. M., *Wapień mezozoiczne ze Szczercowa (złoża węgla brunatnego „Bełchatów”) jako sorbenty SO_2 stosowane w energetyce*. Zeszyty Naukowe IGSMiE PAN nr 88. Materiały z Konferencji nt. „Aktualia i perspektywy gospodarki surowcami mineralnymi”, Zakopane, listopad 2014
- [4] Ratajczak T., red., *Wykonanie badań jakościowych dla próbek wapieni pobranych w wyniku wykonania otworów wiertniczych w Polu Szczerców – rejon 2 prognozowanej lokalizacji kamieniołomu*. Maszynopis – archiwum Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica, 2014
- [5] Mucha J., *Metody geostatystyczne w dokumentowaniu złóż*. Skrypt AGH, Kraków, 1994
- [6] Projekt wierceń i badań geologicznych dla rozpoznania skał węglanowych w zbczu południowym wyrobiska górniczego Pola Szczerców. Wykonawca PROGIG, Wrocław, 2012
- [7] Folk R. L., *Practical petrographic classification of limestone*. Bull. Amer. Assos. Petrol. Geol., 43, 1959
- [8] Lysek N., *Sorbenty do odsiarczania gazów. Produkcja i zastosowanie*. Opolwap. Tarnów Opolski, 1997
- [9] Alsthorpe Propywer-Reactivity index., 1995