

Małgorzata NIESYT*, Tadeusz SZYDŁAK**, Piotr WYSZOMIRSKI***, Krystyna WODNICKA****

Charakterystyka strukturalno-teksturalna wybranych dolomitów krajowych w aspekcie procesu ich dekarbonatyzacji

Streszczenie: Surowcom dolomitowym stosowanym m.in. do produkcji materiałów ogniotrwałych stawia się wiele wymagań, do których zalicza się odpowiedni i jednorodny skład chemiczny, a także właściwą mikrostrukturę i teksturę. Te ostatnie cechy wyrażają się zwłaszcza odpowiednimi wymiarami kryształów dolomitu, gradacyjnymi przejściami między obszarami drobno- i grubokrystalicznymi, nieznacznymi wymiarami ewentualnych skupień faz domieszkowych i ich równomiernym rozproszeniem, a także małą porowatością. Kryteria te spełniają tylko nieliczne krajowe kopaliny dolomitowe. Do badań przeznaczono dolomity z Brudzowic, Ząbkowic Będzińskich i Żelatowej (region śląsko-krakowski), Winnej (region świętokrzyski) oraz Odrzychowic (region dolnośląski). Zróżnicowana ich mikrostruktura – wykazana głównie w badaniach mikroskopowych w świetle przechodzącym – wpływa w istotny sposób na proces dysocjacji termicznej dolomitu $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ i właściwości otrzymanego dekarbonatu, który stanowi półprodukt w procesie wytwarzania dolomitowych materiałów ogniotrwałych. Przeprowadzone badania wykazały, że – obok tradycyjnie stosowanego w krajowej technologii dolomitu triasowego z Brudzowic – perspektywnym surowcem może być dolomit dewoński z Winnej, m.in. ze względu na jego wybitnie drobne uziarnienie.

Słowa kluczowe: dolomit triasowy, dolomit dewoński, Brudzowice, Odrzychowice, Winna, dekarbonatyzacja, porowatość

The structural and textural characteristics of certain Polish dolostones affecting their decarbonatization

Abstract: Dolostones used, among other things, in producing refractory materials must meet many requirements, including proper and uniform chemical composition as well as appropriate microstructural and textural development. These petrographic features include the sizes of dolomite crystals, gradation of the grain size among the finer- and coarser-crystalline rock areas, insignificant dimensions of accumulations of deleterious admixtures and – if present – their uniform dispersion, and low porosity of dolostone. These criteria are met by

* Mgr inż., **** Dr inż., Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

** Dr, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

*** Prof. dr hab. inż., Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; Instytut Politechniczny, Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa, Tarnów; e-mail: pwysz@agh.edu.pl

a few dolostones quarried in Poland. This study was carried out on rock samples from Brudzowice, Ząbkowice Będzińskie and Żelatowa (Silesia-Cracow region), Winna (the Holy Cross Mountains) and Oldrzychowice (Lower Silesia). Their microstructure observed in transmitted light microscopy is diversified and significantly affects thermal dissociation of dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ and the properties of the product obtained, i.e. the decarbonate that is a semi-product in further manufacturing dolomite refractory materials. The results indicate that besides the Triassic dolostone from Brudzowice – traditionally utilized in the domestic refractories industry – the Devonian dolostone quarried in Winna may become a perspective raw material, considering – among other things – its distinctive fine grain size.

Key words: Triassic dolostone, Devonian dolostone, Brudzowice, Oldrzychowice, Winna, decarbonatization, porosity

Wprowadzenie

Dolomity jako typowe kopaliny wielosurowcowe znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, w tym również w produkcji materiałów ogniotrwałych. Wiąże się to z faktem, że produkty dysocjacji termicznej dolomitu $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ są fazami wysoko ogniotrwałymi; temperatura topnienia MgO wynosi 2840°C , zaś CaO – 2570°C . Materiały ogniotrwałe wyprodukowane z dolomitów odznaczają się wieloma cennymi właściwościami. Należy do nich najbardziej zasadowy charakter chemiczny spośród tworzyw ogniotrwałych powszechnego użytku. Konsekwencją jest znaczna zazwyczaj odporność na korozyjne oddziaływanie substancji o zasadowym charakterze chemicznym w wysokich temperaturach, na przykład niektórych żużli metalurgicznych. Wykazują one jednocześnie odporność na oddziaływanie wielu substancji kwaśnych, tj. zawierających krzemionkę w swoim składzie, ponieważ produkty reakcji w postaci zasadowych krzemianów wapnia odznaczają się wysokimi temperaturami topnienia (Wyszomirski i in. 2011a). Produkcja dolomitowych materiałów ogniotrwałych jest szczególnie atrakcyjna w Polsce, gdyż należy ona do krajów wybitnie zasobnych w złoża dolomitów i równocześnie pozbawionych złóż magnezytów przydatnych do produkcji wyrobów ogniotrwałych. Magnezyty stanowią zaś najczęściej stosowany i najchętniej wykorzystywany konwencjonalny surowiec do produkcji zasadowych materiałów ogniotrwałych.

Wymagania stawiane dolomitom do produkcji wyrobów ogniotrwałych są bardzo wysokie. Zalicza się do nich odpowiedni i jednorodny skład chemiczny, a także właściwą mikrostrukturę i teksturę. Te ostatnie cechy wyrażają się zwłaszcza odpowiednimi wymiarami kryształów dolomitu, gradacyjnymi przejściami między obszarami drobno- i grubokrystalicznymi, nieznacznymi wymiarami ewentualnych skupień faz domieszkowych i ich równomiernym rozproszeniem, a także małą porowatością (Wyszomirski i in. 2011a). Kryteria te spełniają tylko nieliczne krajowe kopaliny dolomitowe, które – rozpatrywane z punktu widzenia ich składu chemicznego – najczęściej reprezentują przeciętną, a nawet poślednią jakość w aspekcie produkcji materiałów ogniotrwałych (Bąk i in. 2011). Wiąże się to m.in. ze skłonnością niektórych spieczonych dekarbonatów dolomitowych do ulegania intensywnej hydratacji, co stanowi podstawową przeszkodę w otrzymaniu wyrobów ogniotrwałych odpowiedniej jakości. Podwyższona bowiem podatność na hydratację pod wpływem wilgoci atmosferycznej – wynikająca głównie z obecności wolnego CaO – jest podstawową wadą wyrobów dolomitowych utrudniającą m.in. dłuższe ich magazynowanie. W związku z tym uzyskanie dekarbonatu dolomitowego o odpowiednich właściwościach i dobre jego spieczenie jest podstawowym wymogiem dla uzyskania klinkieru o zwartej

teksturze, wykazującego możliwie dużą odporność na hydratację. Jest to konieczne w obu przemysłowych metodach produkcji klinkieru dolomitowego. Pierwsza, określana jako metoda jednostopniowa, polega na spiekaniu dolomitu surowego w postaci bryłek w piecach szybowych lub obrotowych w wysokich temperaturach dochodzących do 2000°C. Druga zaś z tych metod – określana jako dwustopniowa – polega na wstępnej dekarbonatacji dolomitu, a następnie jego mieleniu i prasowaniu oraz spiekaniu otrzymanych brykietów. Z przedstawionych rozważań wynika, że w procesie produkcji dolomitowych wyrobów ogniotrwałych – niezależnie od stosowanej metody ich wytwarzania – istotne znaczenie ma proces dekarbonatacji surowca dolomitowego. Na jego przebieg w dużym stopniu wpływa struktura i tekstura tego surowca, co przedstawiono w dalszej części niniejszej pracy.

1. Metody i zakres badań

Do badań przeznaczono reprezentatywne próbki dolomitów z trzech najważniejszych rejonów ich występowania w Polsce. Były to:

- dolomity z regionu śląsko-krakowskiego ze złóż: Brudzowice (próbki 1114 i 1115), Żąbkowice Będzińskie (1120), Żelatowa (1104),
- dolomity z regionu dolnośląskiego ze złoża Odrzychowice (1124),
- dolomity z regionu świętokrzyskiego ze złoża Winna (1090).

Próbki dolomitów surowych i uzyskanych z nich dekarbonatów (temperatura prażenia: 1000°C, czas wygrzewania w tej temperaturze: 1 godz.) poddano następującym badaniom:

- analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym w temperaturze otoczenia, na standardowych preparatach (grubość ok. 0,02 mm), przy użyciu uniwersalnego mikroskopu polaryzacyjnego OLYMPUS BX 51 z kamerą BPI2 do wykonywania mikrofotografii techniką cyfrową; w celu lepszego uwidocznienia charakterystycznych cech teksturalnych – a zwłaszcza porów – niektóre próbki zostały nasycone niebiesko zabarwioną żywicą epoksydową;
- analiza w mikroskopie wysokotemperaturowym EM-201 produkcji firmy *Hesse Instruments* na prasowanych preparatach proszkowych o wymiarach $3 \times 3 \times 3$ mm;
- oznaczenie gęstości rzeczywistej i pozornej oraz porowatości całkowitej przy pomocy analizatora gęstości GEO-PYC 1360 i piknometru helowego ACCU-PYC 1330 (oba urządzenia produkcji firmy *Micromeritics*).

Ostatnie z tych analiz wykonano na próbkach rozdrobnionych i przesianych przez sito 0,63 mm dekarbonatów dolomitowych, z których przy użyciu prasy śrubowej o napędzie mechanicznym uformowano pastylki o masie około 3 g i średnicy 2 cm. Proces ten przeprowadzono w matrycy zamkniętej, stosując ciśnienie prasowania 50 MPa. Otrzymane próbki analizowano bezpośrednio po uformowaniu, jak też po ich wypaleniu w temperaturze 1650°C.

2. Wyniki badań

2.1. Analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym

Region śląsko-krakowski

Dolomit triasowy z Brudzowic (próbka 1115)

Jest to dolomit sparytowy o teksturze zbitej i bezładnej, wykazujący słabo widoczną reliktową strukturę ziarnistą. Składniki ziarnowe reprezentowane są przez silnie przekrystalizowane owalne formy o wielkości od 0,5 do ponad 1 mm. Prawdopodobnie reprezentują one silnie zmienione szczątki organiczne (*bioklasty*) oraz ooidy. Ziarna te są zbudowane z małych (ok. 0,1 mm) ksenomorficznych kryształów dolomitu (fot. 1). Przestrzeń między ziarnami wypełnia nieco ciemniejszy dolomit drobnosparytowy, którego niewielkie (0,01–0,03 mm) ksenomorficzne kryształy są impregnowane kryptokrystalicznymi wodorotlenkami żelaza. Ponadto, stosunkowo często spotyka się różnego kształtu pierwotne pustki, będące najczęściej pozostałością po wyługowanych bioklastach. Formy te są wypełnione pozbawionym wrostków grubosparytowym dolomitom, którego hipautomorficzne kryształy osiągają wielkość do 0,5 mm. Pomimo intensywnej rekrytalizacji przestrzeń porowa nie została całkowicie zabudowana. Stosunkowo często spotyka się niewielkie (do 0,1 mm) zamknięte pory, które są ograniczone ścianami kryształów dolomitu (fot. 2). Jest to tzw. porowatość międzykrystaliczna (Matyszkiewicz 2008). Objętość wszystkich wolnych porów nie przekracza 5%.

Dolomit dewoński z Brudzowic (próbka 1114)

Jest to dolomit sparytowy o teksturze zbitej i bezładnej. Skała składa się z ksenomorficznych kryształów dolomitu o wielkości 0,1–0,6 mm (zwykle ok. 0,3 mm). Większość z nich wykazuje wyraźną budowę zonalną. Wnętrze kryształów zawiera liczne, submikroskopowe wrostki słabo przeświecającej substancji. Wrostki te mogą wpływać modyfikująco na cechy strukturalno-teksturalne opisywanej skały. Zewnętrzne partie kryształów zawierają znacznie mniej tego typu inkluzji (fot. 3). Pomiędzy kryształami dolomitu występują liczne szczeliny i kawerny o nieregularnym kształcie i brzegach ograniczonych zwykle ścianami hipautomorficznych kryształów dolomitu, wykazujących niekiedy budowę zonalną. Są to pierwotne pustki wypełnione dwiema generacjami spoiwa dolomitowego. Pierwszą generację tworzy ciemniej zabarwiony, drobnosparytowy dolomit impregnowany wodorotlenkami żelaza (fot. 4). Druga generacja to pozbawiony wrostków grubosparytowy dolomit, którego hipautomorficzne kryształy osiągają rozmiary do 0,5 mm (fot. 5). Przestrzeń porowa została w znacznym stopniu zabudowana. Tylko lokalnie spotyka się nieregularne puste pory ograniczone ścianami kryształów dolomitu (porowatość międzykrystaliczna – fot. 6). Rzadko spotykane, bardzo wąskie (poniżej 0,1 mm) szczeliny zabliznione są wodorotlenkami żelaza wykazującymi ciemnobrunatne zabarwienie (fot. 4).

Dolomit triasowy z Ząbkowic Będzińskich (próbka 1120)

Jest to dolomit sparytowy o teksturze lekko porowatej i bezładnej. Skała posiada słabo zachowaną, reliktową strukturę ziarnistą. Silnie przekrystalizowane, owalne zazwyczaj

składniki ziarnowe reprezentowane są przez ooidy oraz bioklasty o wielkości około 0,5 mm. Składniki te są zbudowane z ksenomorficznych kryształów dolomitu o średnicy poniżej 0,1 mm. Przestrzeń między ziarnami wypełnia drobnosparytowy dolomit zabarwiony na ciemniejszy kolor przez impregnujące go wodorotlenki żelaza (fot. 7). Mimo intensywnej rekrytalizacji znaczna część przestrzeni porowej pozostała niezabudowana. Niekiedy jest ona tylko częściowo wypełniona słabo przeświecającymi wodorotlenkami żelaza, bądź też mieszaniną mikrytu węglanowego i wodorotlenków żelaza (fot. 8).

Dolomit triasowy z Żelatowej (próbka 1104)

Jest to silnie porowaty dolomit sparytowy. Opisywana skała składa się z dwóch generacji dolomitu. Pierwsza z nich tworzy ksenomorficzne, prawie pozbawione wrostków kryształy o wielkości 0,03–0,07 mm. Druga wyróżnia się obecnością automorficznych, romboedrycznych kryształów dolomitu o wielkości około 0,06 mm. Kryształy tego typu wykazują wyraźną budowę zonalną. Wokół zawierającego liczne nieprzezroczyste wrostki jądra, występuje pozbawiona wrostków cienka obwódka (fot. 9). Niekiedy, wskutek selektywnego rozpuszczania wewnątrz romboedrow jest puste (tzw. porowatość wewnątrzziarnowa – Matyszkiewicz 2008). Znaczna część przestrzeni pomiędzy romboedrami dolomitu pozostaje niezabudowana (porowatość międzykrystaliczna), co ujawnia obserwacja preparatu nasyconego barwioną żywicą epoksydową (fot. 10).

Region dolnośląski

Marmur dolomitowy dolnopaleozoiczny z Ołdrzychowic (próbka 1124)

Jest to marmur dolomitowy o teksturze zbitej, słabo równoległej, podkreślonej kierunkowym ułożeniem wydłużonych kryształów dolomitu. Skała zbudowana jest ze stosunkowo dużych, ksenomorficznych kryształów dolomitu o wielkości 0,06–0,4 mm (średnio 0,2 mm). Znaczna ich część ujawnia typowe dla tego minerału wielokrotne zbliżniaczenia (fot. 11). Przestrzeń porowa jest całkowicie zabudowana. Skała nie zawiera widocznych domieszek minerałów niewęglanowych. Wyjątkowo wysoka jej czystość i brak faz domieszkowych znalazły odzwierciedlenie w wynikach analizy chemicznej, tj. zawartościach CaO (30,76%) i MgO (21,86%), które są niemal identyczne z udziałem tych składników w teoretycznie czystym dolomicie $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, oraz bardzo niskiej zawartości Fe_2O_3 (0,09%) (Niesyt i in. 2012).

Region świętokrzyski

Dolomit dewoński ze złoża Winna (próbka 1090)

Jest to dolomit drobnosparytowy o teksturze lekko porowatej i bezładnej. Głównym składnikiem skały są ksenomorficzne bardzo drobne kryształy dolomitu o wielkości mieszczącej się w wąskim przedziale 0,01–0,03 mm. Są one najmniejsze ze wszystkich opisywanych próbek. Część z nich wykazuje znaczny stopień mikrytyzacji. Pomiedzy kryształami dolomitu występuje zwykle cienki film brunatno zabarwionej substancji mineralnej składającej się prawdopodobnie z amorficznej względnie kryptokrystalicznej krzemionki i wodorotlenków żelaza. Na obecność krzemionki wskazują też wyniki analizy chemicznej omawianej próbki (2,47% SiO_2) (Niesyt i in. 2012). Skała zawiera nieliczne nieregularne

puszki o średnicy 0,1–0,3 mm oraz różnie zorientowane mikroszczeliny (<0,05 mm grubości) zabliźnione opisaną wyżej substancją mineralną (fot. 12). Mikroszczeliny te są zapewne efektem rozpuszczania kryształów dolomitu pod ciśnieniem.

Podstawowe informacje dotyczące mikrostruktury i tekstury badanych surowców dolomitowych zestawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Niektóre cechy strukturalno-teksturalne badanych dolomitów w stanie surowym

TABLE 1. Selected structural and textural features of the natural dolostones studied

Złoże/próbka	Wielkość kryształów	Tekstura
Brudzowice (trias) 1115	ziarna (od 0,5 do >1 mm) zbudowane z kryształów o wielkości 0,1 mm spojone drobnym dolomitom (0,01–0,03 mm)	zbita, bezładna
Brudzowice (dewon) 1114	kryształy 0,1–0,6 mm (zwykle ok. 0,3 mm)	zbita, bezładna
Ząbkowice Będzińskie (trias) 1120	ziarna o wielkości około 0,5 mm zbudowane z kryształów <0,1 mm, pomiędzy którymi występują drobne kryształy dolomitu	lekko porowata, bezładna
Żelatowa (trias) 1104	kryształy 0,03–0,07 mm	silnie porowata
Ołdrzychowice (dolny paleozoik) 1124	kryształy 0,06–0,4 mm (zwykle ok. 0,2 mm)	zbita, słabo równoległa
Winna (dewon) 1090	kryształy 0,01–0,03 mm	lekko porowata, bezładna

2.2. Analiza w mikroskopie wysokotemperaturowym

Analizę tę można przeprowadzić w dwóch wariantach: poprzez obserwację zmian wysokości próbki i/lub zmian zarysu powierzchni. W przeprowadzonych badaniach wykonano ją stosując tę drugą wersję, która wydaje się być bardziej przydatna w analizie sproszkowanych próbek surowego dolomitu.

Wykonane analizy wyraźnie dokumentują rolę czynnika strukturalnego w przebiegu krzywych zmian zarysu powierzchni próbek badanych dolomitów podczas ich dysocjacji termicznej. Na charakter tych zmian wpływa przede wszystkim wielkość ziaren dolomitu. Z kolei warto zauważyć, że sposób przygotowania próbek – polegający na uprzednim ich zmieleniu – ogranicza czy wręcz eliminuje znaczenie tekstury, a zwłaszcza porowatości badanych próbek surowych dolomitów. Porównując przebieg krzywych zmian zarysu powierzchni analizowanych próbek w zależności od temperatury (rys. 1) można zauważyć, że najbardziej drobnoziarnisty dolomit z Winnej ulega najszybciej rozkładowi termicznemu. Rozkład ten jest natomiast najwolniejszy w przypadku wybitnie gruboziarnistego marmuru dolomitowego z Ołdrzychowic. Różnice w postępie dekarbonatyzacji i ich związek z wielkością ziaren wyjściowej fazy dolomitowej można też zauważyć na przykładzie próbek pochodzących ze złoże w Brudzowicach. Z krzywych zamieszczonych na rysunku 1 widać

wyraźnie, że dolomit triasowy z tego złoża rozkłada się szybciej w porównaniu z dolomitem dewońskim. Jak zaś wynika z wcześniej przedstawionych opisów mikroskopowych tych surowców i danych zestawionych w tabeli 1, w budowie dolomitu triasowego z Brudzowic uczestniczą zdecydowanie drobniejsze ziarna w porównaniu z dolomitem dewońskim z tego złoża.

2.3. Oznaczenie gęstości rzeczywistej i pozornej oraz porowatości całkowitej

W celu określenia zachowania się badanych dekarbonatów dolomitowych w procesie produkcji materiałów ogniotrwałych metodą dwustopniowego spiekania, przygotowano z nich wypraski w formie pastylek. Oznaczono na nich gęstość rzeczywistą i pozorną oraz – na podstawie tych danych – obliczono porowatość całkowitą (tab. 2). Otrzymane wyniki wskazują na związek struktury wyjściowego surowca dolomitowego ze stopniem zagęszczenia otrzymanego z niego dekarbonatu. Za wyjątkiem próbek z Ołdrzychowic i Żelatowej uzyskane wartości porowatości całkowitej są porównywalne. W przeciwieństwie do nich parametr ten dla sprasowanego dekarbonatu otrzymanego z dolomitu z Żelatowej, a zwłaszcza z gruboziarnistego dolomitu z Ołdrzychowic, jest zdecydowanie wyższy (w tym ostatnim przypadku o 7–8%).

Powyższe wyniki korelują także z danymi dotyczącymi porowatości całkowitej sprasowanych próbek dekarbonatów po ich wypaleniu w 1650°C (tab. 3). Można z nich wnioskować, że znacznemu spieczeniu uległy próbki otrzymane na bazie drobnoziarnistych dolomitów triasowych z Brudzowic i Ząbkowic Będzińskich oraz dolomitu dewońskiego z Winnej. Świadczy o tym wartość porowatości całkowitej mieszcząca się w przedziale 7–11%. Gorsze zagęszczenie materiału zaobserwowano dla surowców gruboziarnistych, tj. dla dolomitu dewońskiego z Brudzowic, a zwłaszcza dla marmuru dolomitowego z Ołdrzychowic. Warto zaznaczyć, że ten ostatni jest ubogi w inkluzje ciekło-gazowe, podczas gdy dolomit dewoński z Brudzowic jest w nie bardziej zasobny (Wyszomirski i in. 2011b). Może to być przyczyną łatwiejszej dekarbonatyzacji dolomitu dewońskiego z Brudzowic i w konsekwencji – większej jego podatności na spiekanie. Cechy strukturalno-teksturalne, a wśród nich wielkość ziaren i ewentualna obecność inkluzji ciekło-gazowych, są więc jednymi z ważnych czynników warunkujących możliwość wykorzystania surowca dolomitowego do produkcji materiałów ogniotrwałych.

TABELA 2. Gęstość rzeczywista (d_{rz}) i pozorna (d_p) oraz porowatość całkowita (P_c) niewypalonych pastylek uformowanych pod ciśnieniem 50 MPa z badanych dekarbonatów dolomitowych

TABLE 2. Specific (d_{rz}) and apparent (d_p) densities and the total porosity (P_c) of unfired pellets prepared from the dolostone decarbonates studied, pressed under 50 MPa

Próbka Parametr	Brudzowice (trias) 1115	Brudzowice (dewon) 1114	Ząbkowice Będzińskie (trias) 1120	Żelatowa (trias) 1104	Ołdrzychowice (dolny paleozoik) 1124	Winna (dewon) 1090
d_{rz} [g/cm ³]	3,31	3,40	3,38	3,43	3,31	3,37
d_p [g/cm ³]	1,45	1,55	1,52	1,34	1,23	1,51
P_c [%]	56,2	54,4	55,0	60,8	62,8	55,1

TABELA 3. Gęstość rzeczywista (d_{rz}) i pozorna (d_p) oraz porowatość całkowita (P_c) badanych dekarbonatów dolomitowych, sprasowanych pod ciśnieniem 50 MPa i spieczonych w 1650°C

TABLE 3. Specific (d_{rz}) and apparent (d_p) densities and the total porosity (P_c) of dolostone decarbonates studied, pressed under 50 MPa and sintered at 1650°C

Próbka Parametr	Burdzowice (trias) 1115	Burdzowice (dewon) 1114	Ząbkowice Będzińskie (trias) 1120	Żelatowa (trias) 1104	Ołdrzychowice (dolny paleozoik) 1124	Winna (dewon) 1090
d_{rz} [g/cm ³]	3,45	3,45	3,43	3,45	3,46	3,45
d_p [g/cm ³]	3,21	2,70	3,12	2,66	1,78	3,07
P_c [%]	7,0	21,7	9,0	22,9	48,6	11,0

Podsumowanie

Do istotnych właściwości surowców dolomitowych przydatnych do produkcji materiałów ogniotrwałych należą ich cechy strukturalno-teksturalne. Znaczącą rolę odgrywa zwłaszcza uziarnienie surowych dolomitów, a także obecność inkluzji ciekło-gazowych. Z drobnoziarnistych odmian tych skał można bowiem uzyskać dekarbonaty, które lepiej ulegają zagęszczeniu w procesie granulacji ciśnieniowej w porównaniu z odmianami gruboziarnistymi.

Z badanych próbek najdrobniejszym i najbardziej jednorodnym uziarnieniem (ziarna w przedziale 0,01–0,03 mm) wyróżnia się dolomit dewoński z Winnej (region świętokrzyski). Może więc on być rozpatrywany – mimo podwyższonej zawartości SiO₂ wynoszącej około 2,5% – jako perspektywiczny surowiec krajowego przemysłu materiałów ogniotrwałych.

Strukturą gruboziarnistą o przeciętnej wielkości ziaren 0,2 mm charakteryzuje się dolno-paleozoiczny, wysokiej czystości chemicznej marmur dolomitowy z Ołdrzychowic (region dolnośląski). Taki typ struktury jest przyczyną małej podatności jego dekarbonatów na zagęszczanie w procesie granulacji ciśnieniowej.

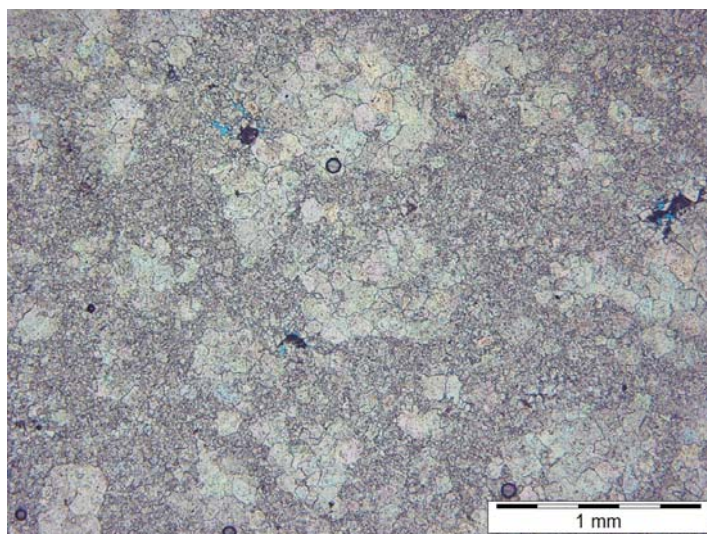
W ocenie przydatności surowców dolomitowych do produkcji materiałów ogniotrwałych należy też uwzględnić obecność inkluzji ciekło-gazowych w ziarnach dolomitu. Liczne ich występowanie w gruboziarnistym (przeciętna wielkość ziaren 0,3 mm), dewońskim dolomicie z Brudzowic jest prawdopodobnie przyczyną łatwiejszej dekarbonatyzacji tego surowca w porównaniu z równie gruboziarnistym – lecz ubogim w inkluzje – dolomitom z Ołdrzychowic.

Autorzy wyrażają podziękowanie Panu Dipl.-Ing. Benjaminowi Schickle (RWTH Aachen University – Institute of Mineral Engineering, Germany) za wykonanie analiz metodą mikroskopii wysokotemperaturowej

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego nr N508 477638 (umowa AGH nr 18.18.160.915), finansowanego w latach 2010–2013 przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

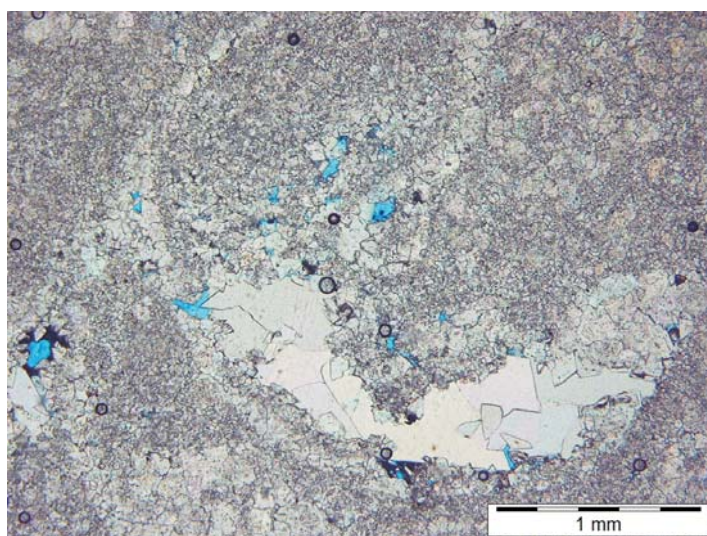
Literatura

- Bąk B., Radwanek-Bąk B., Wyszomirski P., 2011 – Aktualny przegląd krajowych złóż dolomitów w aspekcie wykorzystania w przemyśle materiałów ogniotrwałych. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi/Mineral Resources Management* 27, z. 1, s. 21–47.
- Matyszkiewicz J., 2008 – Skały węglanowe. [W:] Manecki A., Muszyński M., (red.), *Przewodnik do petrografii*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.
- Niesyt M., Wyszomirski P., Kielski A., Goławski C., 2012 – Characteristics of some Polish dolostones and their hydration resistance after sintering. [Conference Papers] 55th International Colloquium on Refractories. Aachen (Germany) 19–20.09.2012. Published by ECREF European Centre for Refractories, pp. 222–224.
- Wyszomirski P., Goławski C., Kielski A., Wodnicka K., 2011a – Dolomit dewoński z Brudzowic i jego wstępna ocena jako surowca przemysłu materiałów ogniotrwałych. *Zeszyty Naukowe IGSMiE PAN* nr 81, s. 197–208.
- Wyszomirski P., Niesyt M., Toboła T., Gajerski R., 2011b – Surowce dolomitowe przemysłu materiałów ogniotrwałych w świetle badań inkluzji ciekło-gazowych. *Materiały VIII Konferencji Polskiego Towarzystwa Ceramicznego*. Program. Streszczenia. Zakopane 22–25.09.2011, s. 119.



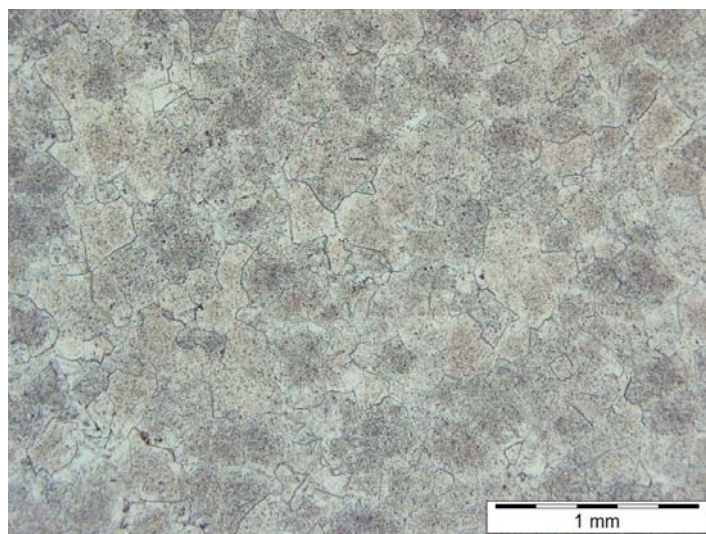
Fot. 1. Dolomit triasowy z Brudzowic (próbka 1115). Silnie przekrystalizowane ziarna węglanowe, zbudowane ze sparytowego dolomitu, rozproszone w drobnokrystalicznym tle. Preparat nasycony niebiesko zabarwioną żywicą epoksydową. 1P

Phot. 1. Triassic dolostone from Brudzowice (sample 1115). Strongly recrystallised carbonate grains, developed as sparry dolomite, dispersed in fine-crystalline background. The thin section saturated with a blue-coloured epoxy resin. 1P



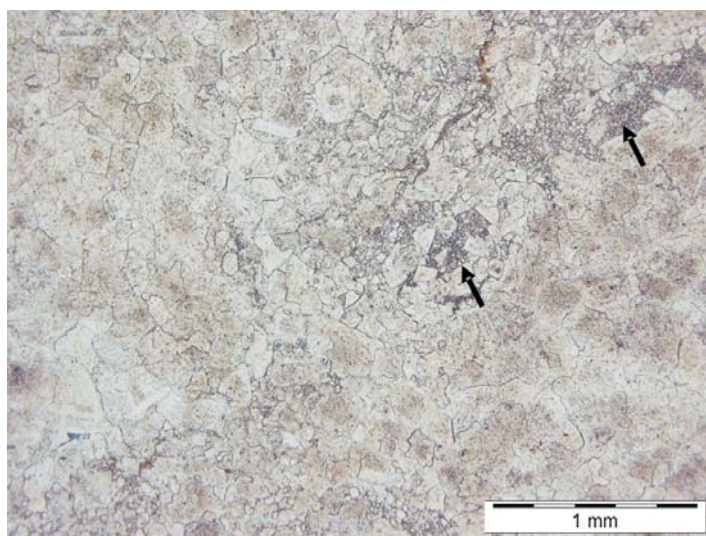
Fot. 2. Dolomit triasowy z Brudzowic (próbka 1115). Wnętrze skorupy ramienionoga wypełnione grubosparytowym dolomitom. Widoczne nieregularne pory (barwa niebieska) ograniczone ścianami kryształów dolomitu. Preparat nasycony niebiesko zabarwioną żywicą epoksydową. 1P

Phot. 2. Triassic dolostone from Brudzowice (sample 1115). A shell of briachiopod filled with coarse-sparritic dolomite. Irregular pores (seen in blue) bordered by the walls of dolomite crystals. The thin section saturated with a blue-coloured epoxy resin. 1P



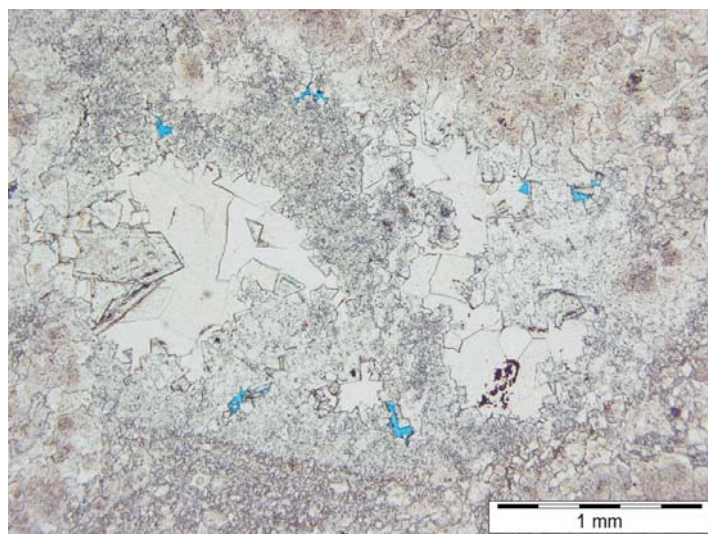
Fot. 3. Dolomit dewoński z Brudzowic (próbka 1114). Ksenomorficzne kryształy dolomitu o budowie zonalnej z dużą ilością mikrorostków. 1P

Phot. 3. Devonian dolostone from Brudzowice (sample 1114). Xenomorphic zoned dolomite crystals containing many microinclusions. 1P



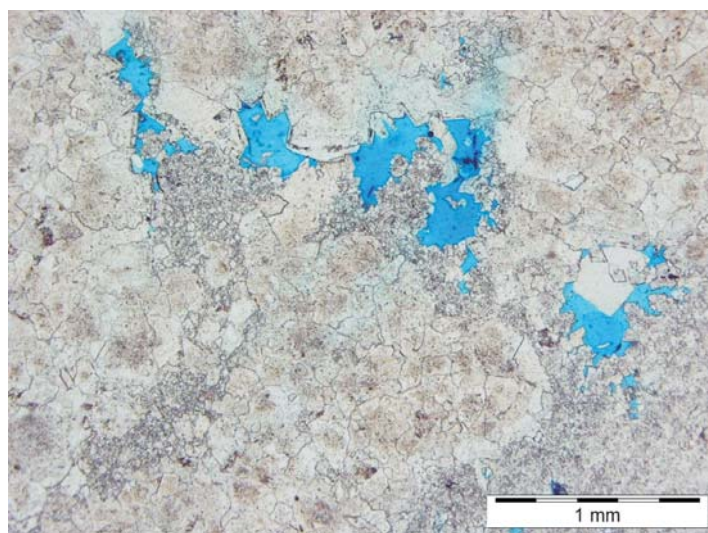
Fot. 4. Dolomit dewoński z Brudzowic (próbka 1114). Drobnosparytowy dolomit wypełniający przestrzeń porową (strzałki). W górnej części widoczna szczelina zablizniona brunatnymi wodorotlenkami żelaza. 1P

Phot. 4. Devonian dolostone from Brudzowice (sample 1114). Fine-sparritic dolomite filling porous spaces (arrows). The fracture seen in the upper part filled with brownish iron hydroxides. 1P



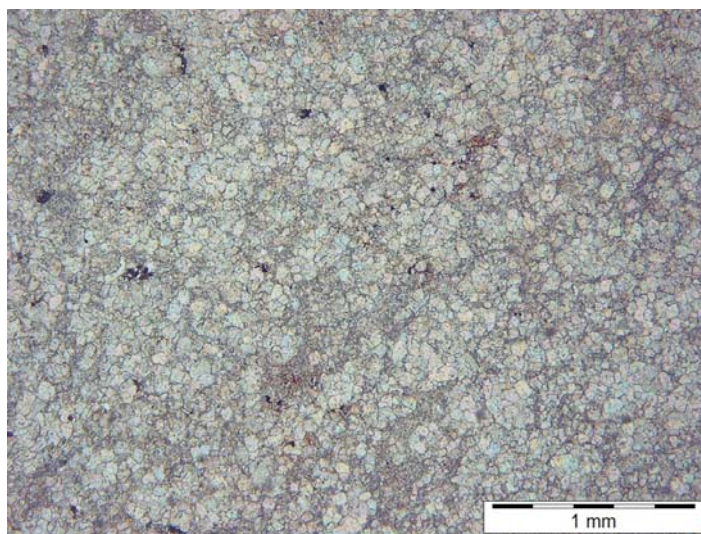
Fot. 5. Dolomit dewoński z Brudzowic (próbka 1114). Grubosparytowy dolomit wypełniający przestrzeń porową. Widoczne niewielkie pory wypełnione niebiesko zabarwioną żywicą epoksydową. 1P

Phot. 5. Devonian dolostone from Brudzowice (sample 1114). Coarse-sparritic dolomite filling porous spaces. Small pores filled with a blue-coloured epoxy resin. 1P



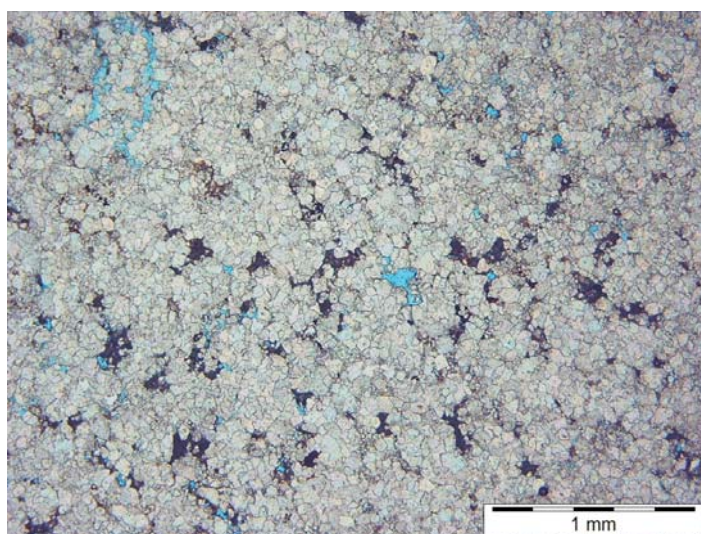
Fot. 6. Dolomit dewoński z Brudzowic (próbka 1114). Nieregularne pustki (dobrze widoczne po nasyceniu niebiesko zabarwioną żywicą epoksydową) ograniczone ścianami kryształów dolomitu. 1P

Phot. 6. Devonian dolostone from Brudzowice (sample 1114). Irregular voids (clearly seen after saturating the thin section with a blue-coloured epoxy resin) bordered by the walls of dolomite crystals. 1P



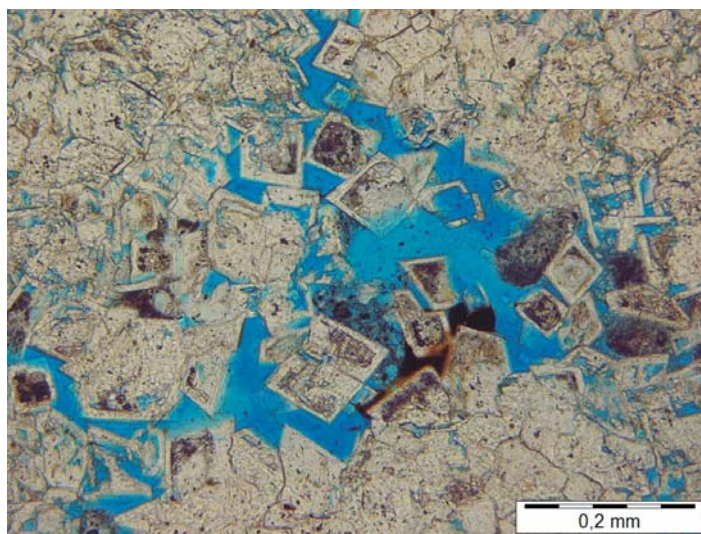
Fot. 7. Dolomit triasowy z Ząbkowic Będzińskich (próbka 1120).
Słabo zachowana struktura ziarnista. 1P

Phot. 7. Triassic dolostone from Ząbkowice Będzińskie (sample 1120).
Weakly expressed granular structure. 1P



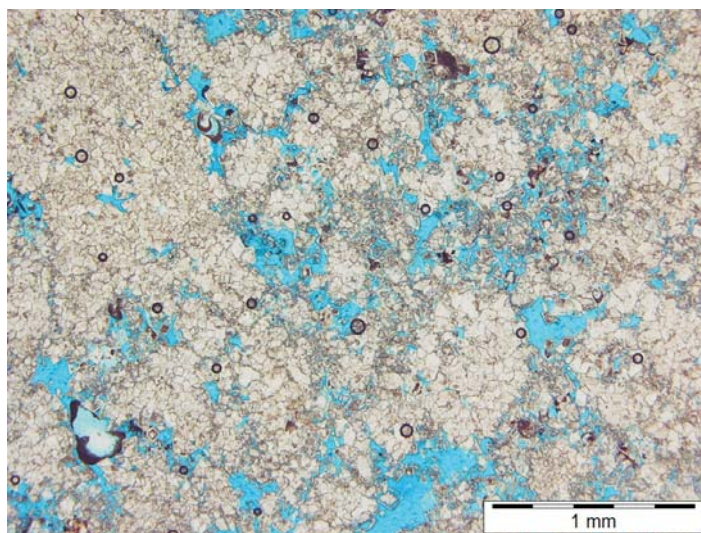
Fot. 8. Dolomit triasowy z Ząbkowic Będzińskich (próbka 1120). Przestrzeń porowa w większości wypełniona mieszaniną wodorotlenków żelaza i mikrytu dolomitowego (ciemnobrązowa barwa), rzadziej pusta – wyraźnie widoczna po nasyceniu niebiesko zabarwioną żywicą epoksydową. 1P

Phot. 8. Triassic dolostone from Ząbkowice Będzińskie (sample 1120). Pore spaces mostly filled with a mixture of iron oxyhydroxides and dolomite micrite (dark brown colour). Seldome empty pores clearly seen after saturating the thin section with a blue-coloured epoxy resin. 1P



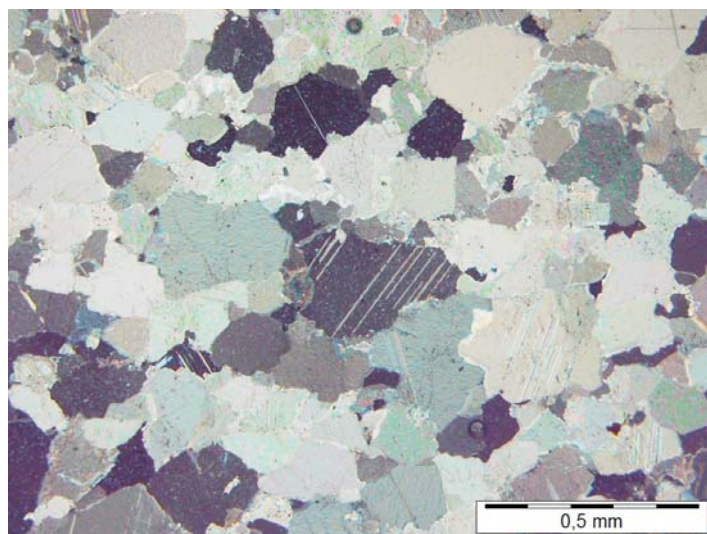
Fot. 9. Dolomit triasowy z Żelatowej (próbka 1104). Widoczna przestrzeń porowa (wypełniona zabarwioną na niebiesko żywicą epoksydową) ograniczona romboedrycznymi kryształami dolomitu o budowie zonalnej. 1P

Phot. 9. Triassic dolostone from Żelatowa (sample 1104). The pore spaces (filled with the blue-coloured epoxy resin) bordered by rhombohedral dolomite crystals that reveal zoning. 1P



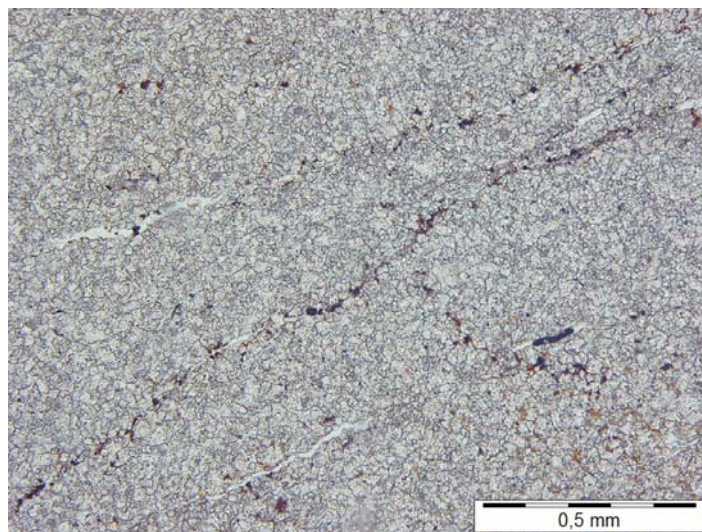
Fot. 10. Dolomit triasowy z Żelatowej (próbka 1104). Nieregularne mikropory, nasycone niebiesko zabarwioną żywicą epoksydową, w dolomitowym tle. 1P

Phot. 10. Triassic dolostone from Żelatowa (sample 1104). Irregular micropores filled with the blue-coloured epoxy resin within the background of dolomite grains. 1P



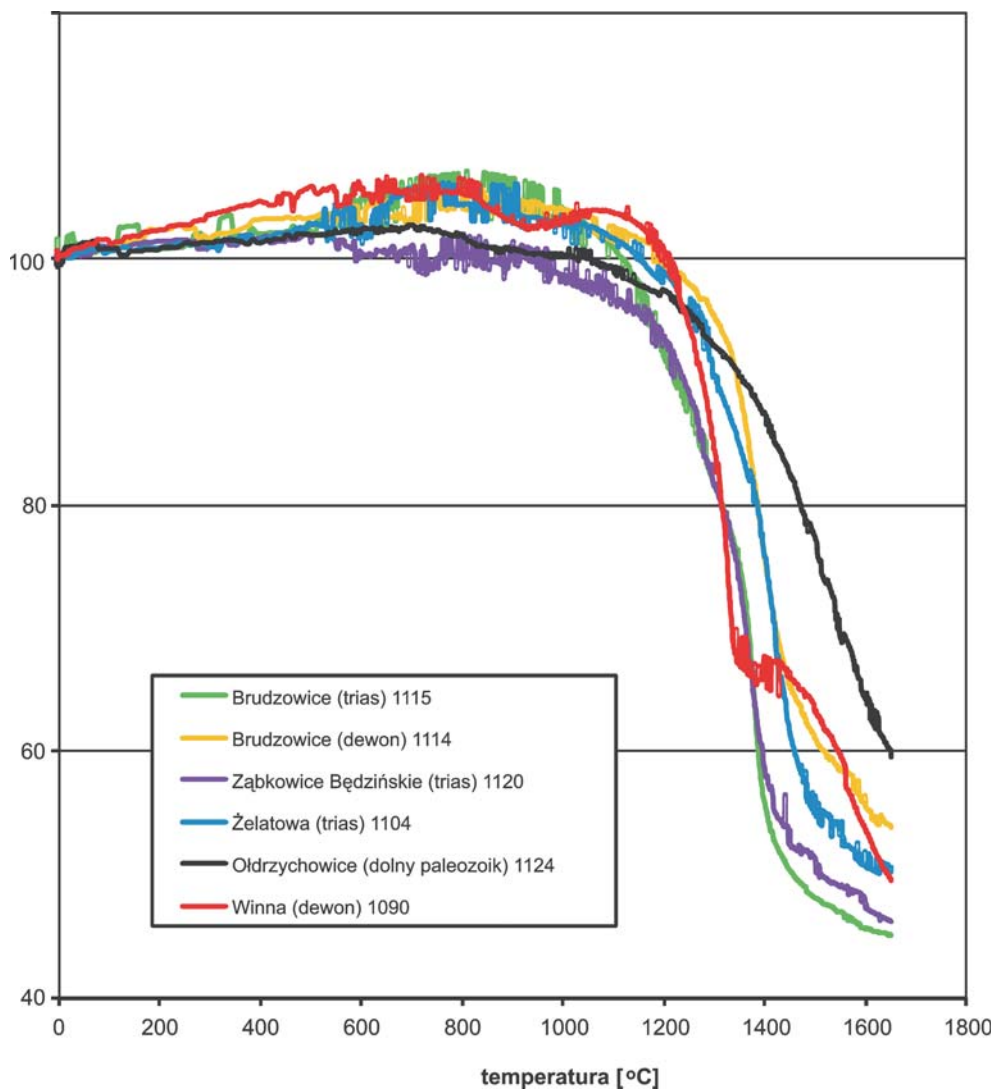
Fot. 11. Marmur dolomitowy staropaleozoiczny z Odrzychowice (próbka 1124). Ksenomorficzne kryształy dolomitu, często z wielokrotnymi zblźnieniami. PX

Phot. 11. Lower Palaeozoic dolomitic marble from Oldrychowice (sample 1124). Xenomorphic dolomite crystals; many of them reveal polysynthetic twinning. PX



Fot. 12. Dolomit dewoński z Winnej (próbka 1090). Mikroszczeliny częściowo zabłżnione brunatną substancją mineralną. 1P

Phot. 12. Devonian dolostone from Winna (sample 1090). Microfractures partly filled with a brownish mineral substance. 1P



Rys. 1. Zmiany zarysu powierzchni proszkowych próbek analizowanych dolomitów w zależności od temperatury. Mikroskop wysokotemperaturowy

Fig. 1. The changes of the surface silhouette of the powdered dolostone samples depending on the temperature. Heating microscope

