LUBOMIRA ZAWIŚLAK

GORNICTWO, 47

DOLOMITY CYNKOWE W ŚLĄSKO-KRAKOWSKICH ZŁOŻACH RUD CYNKU I OŁOWIU

POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYT NAUKOWY Nr 307 – GLIWICE 1971

SPIS TREŚCI

	1.	Wstęp	5
	2.	Dane literaturowe dotyczące dolomitów cynkowych	5
	3.	Metodyka badań	6
	4.	Badania galmanów z kopalni Orzeł Biały	8
		a) ogólna charakterystyka rudy	8
		b) skład chemiczny	8
		c) analiza termiczna	9
		e) analiza rentgenograficzna	10
		f) rozdział rudy w cieczach ciężkich	11
		g) analiza na mikrosondzie elektronowej	12
	5.	Badania galmanów z kopalni Olkusz	14
		a) ogólna charakterystyka rudy	14
		b) skład chemiczny	14
		c) analiza termiczna	14
		d) analiza na mikrosonozie elektronowej	15
	6.	Badania galmanów z kopalni Matylda	15
		a) ogolna charakterystyka rudy	15
	5	c) rozdział w cieczach cieżkich	16
		d) analiza na mikrosondzie elektronowej	17
	7	Korelacia	18
		a) między ogólną zawartością cynku w formie utlenionej, a za-	1
		wartością cynku smitsonitowego	19
		b) między zawartością cynku, a zawartością żelaza	19
	8.	Dolomity cynkowe w strefie dolomitów kruszconośnych ko- palni Olkusz	19
	9.	Struktura dolomitu cynkowego	20
1	0.	Omówienie wyników	22
1	1.	Wnioski	26
T	ite	arafura	27
			4

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 307

LUBOMIRA ZAWIŚLAK

DOLOMITY CYNKOWE W ŚLĄSKO-KRAKOWSKICH ZŁOŻACH Rud cynku i ołowiu

PRACA HABILITACYJNA Nr 106 (SKROT)

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 30. VI. 1970 r.

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU Jerzy Nawrocki

SEKRETARZ REDAKCJI

Witold Gużkowski

KOMITET REDAKCYJNY

Przewodniczący: Prof. n. dr hab. inż. Mirosław Chudek Członkowie: Doc. dr hab. inż. Jerzy Antoniak Doc. dr hab. inż Kazimierz Chmura Doc. dr hab. inż. Janusz Laskowski Doc. dr inż. Florian Krasucki

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej Gliwice. ul. M. Strzody 18

 Nakł. 50+170
 Ark. wyd. 3,87
 Ark. druk. 4
 Papier offsetowy kł. III, 70×100, 70 g

 Oddano do druku 14. 4. 1971
 Podpisano do druku 1. 6. 1971
 Druk ukoń. w czerwcu 1971

 Zam. 566
 14. 4. 1971
 C-22

Skład, fotokopie, druk i oprawę wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach Od autora

Wyrażam serdeczne podziękowanie prof. dr J. Kuhlowi, prof. dr H. Gruszczykowi, prof. dr A. Gawłowi za dyskusję oraz cenne uwagi nad opracowaniem zagadnienia dolomitów cynkowych.

Dziękuję również Dyrekcji Instytutu Metali Nieżelaznych za umożliwienie przeprowadzenia tych badań.

produced and a long the residence and a residence to the second



1. Wstęp

Badania mineralogiczne przeprowadzone nad utlenionymi rudami ślasko-krakowskich złóż rud cynku i ołowiu doprowadziły do stwierdzenia szeregu minerałów cynkonośnych, zostawiając otwartą sprawę tak zwanych dolomitów cynkowych. Istnieje przypuszczenie, że w dolomicie wapienia muszlowego tworzącym tak zwany dolomit kruszconośny, część cynku podstawia magnez w dolomicie. Zbadanie sk kadu mineralnego galmanów miałc na celu wykazanie obok typowych minerałów cynku również istnienie dolomitów cynkowych oraz uwydatnienie różnic pomiędzy składem minerelnym i wykształceniem galmanów różnych rejonów. Na podstawie badań przeprowadzonych zespołem metod starano się wyjaśnić genezę dolomitów cynkowych i ich przeobrażeń w strefie hipergenezy. Badania te miały również naświetlić przyczyny trudnej wzbogacalności tych rud drogą przeróbki mechanicznej i chemicznej.

2. Dane literaturowe dotyczące dolomitów cynkcwych

Hipoteza istnienia dolomitów, w których część magnezu byłaby podstawiona przez cynk, była od dawna wysuwana przez autorów zajmujących się badaniami dolomitów ze złóż rud cynkowo-ołowiowych Górnego Śląska. Wzmianki na temat występowania w dolomitach kruszconośnych podwójnej soli o wzorze Ca Zn/CO₃/2 znane są z opracowania F. Duvensee (1929). Przypuszczenie to autor wysuwa na podstawie stwierdzenia niskich zawartości cynku w dolomitach, w których nie obserwowano obecności sfalerytu. Na podobnych zasadach zakłada H. Gruszczyk (1956) istnienie dolomitów cynkowych. Konkretny przykład występowania dolomitu cynkowego podaje W. Żabiński (1960) na okazie galamu z kopelni im. J. Waryńskiego. Identyfikację dolomitów

cynkowych dla złóż afrykańskich przeprowadził C.S. Hurlbut (1957). Wnioskuje on na podstawie obniżenia efektu endotermicznego rozkładu dolomitu oraz wzrostu stałej sieciowej komórki elementarnej 0 istnieniu tego minerału. Prace W. Ważeskiej Riesenkampf (1959) szły w kierunku opracowania technologii odzysku cynku z ubogich rud gał manowych roztworem Lowa. Rudy bogate ługowano z wydajnością 90%, z ubogich ekstrahowano cynk tylko w kilku procentach. Różnice w wydajności ługowania spowedowane były występowaniem cynku w postaci nierozpuszczalnej w amoniaku oraz w postaci rozpuszczalnej w różnych stosunkach. Stosowane dotychczas w badaniach metody eliminacji pewnych składników miały charakter pośredni. umożliwiały -vw ciagniecie wniosku o istnieniu w rudach strefy utlenienia dolomitów cynkowych. Na podstawie dotychczasowych badań nie zdołano ustalić składu chemicznego, struktury oraz własności fizycznych dolomi tu cynkowego. Wobec drobnego uziarnienia dolomitu (10-60 mikronów) nie było możliwości otrzymania próbki, która mogłaby być koncentratem ziarn dolomitu wzbogaconego w cynk. Obniżenie temperatury reakcji dysocjacji dolomitu stwierdzono tylko w sporadycznych wypadkach, jakkolwiek analiza chemiczna wykazywała w wielu próbkach kilkuprocentową zawartość cynku w formie minerału utlenionego, nierozpuszczalnego w roztworze Lowa.

3. Metodyka badań

Dla wyjaśnienia problemu istnienia dolomitów cynkowych, oznaczenia ich składu chemicznego, struktury, wykształcenia DOSZCZególnych ziarn posłużono się różnymi metodami badawczymi. Podstawa do określenia ilościowego poszczególnych form występowania zwiazków cynku jest fazowa analiza chemiczna. Opiera się na stosowaniu selektywnych rozpuszczalników, wykorzystując różnice rozpuszczalności poszczególnych minerałów cynkowych (E. Feinberg - 1956). Amoniakalny roztwór chlorku amonowego rozpuszcza węglan, siarczan, tlenek cynku oraz bezpostaciowe związki zaadsorbowane w żelach. 40% roztwór kwasu octowego rozpuszcza krzemian cynku oraz inne minerały cynku oprócz sfalerytu. Obok analizy fazowej wykonano analizy

ryczałtowe wszystkich składników rudy galmanowej, posługując się klasycznymi metodami oraz metodą polarograficzną i kolorymetryczną. Stopień zwietrzenia i rozkładu rudy wykazano na podstawie analizy sitowej rudy wstępnie skruszonej oraz rozdziału cynku w poszczególnych klasach ziarnowych. Niektóre składniki jak smitsonit. getyt, kalcyt, zidentyfikowano drogą analizy termicznej. Strukturę i wykształcenie galmanów określono pod mikroskopem. Na podstawie analizy rentgenowskiej ustalono skład mineralny galmanów i wykazano różnice w stałych sieciowych dolomitów normalnych i dolomitów cynkowych. Wykonano próby oddzielenia dolomitów cynkowych od dolomitów właściwych i smitsonitu drogą wzbogacania rozdrobnionej rudy w cieczach ciężkich. Najbardziej efektywne w badaniach okazały się analizy jakościowe i ilościowe na mikrosondzie rentgenowskiej. Badania prowadzono na mikrosondzie firmy JEOL typ IXA - 3A przy napieciach przyspieszających 10, 23, 25 KV. Jako kryształy analizują ce stosowano Li F i KAP^X. Średnica wiązki wynosiła około 1 mikrona. Do badań jakościowych wykorzystano obserwacje w elektronach odbitych oraz w promieniowaniu charakterystycznym poszczególnych pierwiastków. Podczas analizy ilościowej poszczególnych punktów stosowano czas zliczeń impulsów równy 40 sekund. Jako wzorców używano czystych pierwiastków oraz ich związków MgCO3, FeCO3 i Ca Mg/CO3/2. Uzyskane wyniki korygowano na absorpcję i liczbę porządkową metodą L.S. Birksa (1963).

Powtarzające się w opracowaniu skrócone określenia należy rozumieć następująco:

"cynk utleniony" - łączna wartość cynku występującego w postaci mi nerałów cynkowych będących związkami tlenowymi,

"cynk smitsonitowy" - cynk związany w smitsonicie, "cynk dolomitowy" - cynk związany w dolomicie, "cynk siarczkowy" - cynk związany w sfalerycie, "dolomit właściwy" lub "dolomit normalny" - dolomit nie zawierający w sieci przestrzennej cynku.

7

"/kwaśny ftalan potasu

4. Badania galmanów z kopalni Orzeł Biały

Ogólna charakterystyka rudy

Badania galmanów prowadzono na próbkach pochodzących z różnych punktów złoża. Makroskopowo próbki nie wiele się od siebie różniły. Barwa ich była brunatna. Część materiału była drobnoziarnista, część w formie kęsów różnej wielkości. Celem zilustrowania zwięzłości materiału wykonano analizę sitową rudy skruszonej poniżej 100 mm oraz określono w poszczególnych klasach ziarnowych rozkład cynku i żelaza. Wyniki podaje tablica 1 (rys. 20), które wykazują, że rozkład cynku jest równomierny te wszystkich klasach ziarnowych. Jedynie żelazo gromadzi się jako limonit w klasach ziarnowych poniżej 5 mm.

Skład chemiczny

Wyniki analizy chemicznej ryczałtowej zamieszczone są w tablicy 2. analizy fazowej w tablicy 3. Wynika z nich. że cześć cynku ulega wyługowaniu w amoniakalnym roztworze Lowa, cześć w roztworze kwasu octowego. Nieznaczna ilość cynku pozostaje nierozpuszczona w obu roztworach i występuje w rudzie w formie sfalerytu. Najwyższa zawartość cynku sfalerytowego wynosi 1,88%, co stanowi 26% jego ogólnej zawartości. Ilość cynku związana w smitsonicie jest zmienna i mieści się w granicy 12-33% jego ogólnej zawartości. Co odpowiada 0.6-3.89% smitsonitu w rudzie. Cynk dolomitowy ilościowo stanowi przewage nad zawartością cynku w formie smitsonitu. Zawartość tej formy cynku stanowi 81-43% jego ogólnej zawartości. Niska ilość krzemionki mieści się w granicach 3,9-0,8%, występuje w postaci drobnoziarnistego kwarcu oraz związana jest w minerałach ilastych. Stosunek MgO:CaO w procentach wagowych waha się od 0,48-0,32, co w przeliczeniu na molekularny wskaźnik dolomityczności daje wartości od 0,67-0,42, świadcząc o obecności w rudzie kalcytu.Wszystkie oznaczenia ujawniają przewagę żelaza trójwartościowego nad dwuwartościowym.

Stosunek $\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}}$ mieści się w granicy 0,779-0,008.

Analiza termiczna

Analizę termiczną wagową i różnicową wykonano ze średniej próbki galmanu Nr 2 i Nr 6 oraz z próbek zmielonych poniżej 0,06 mm i rozdzielonych w cieczach ciężkich (rys. 1,2). Wyniki analizy próbki średniej Nr 2 podają krzywe 1/2 i 1a/2. Analizę frakcji lekkiej o ciężarze właściwym niższym od 2,8 g/cm³ przedstawia krzywa 2/2 i 2a/2. Analizę frakcji ciężkiej o ciężarze właściwym wyższym od 2,8 g/cm³ podaje krzywe 3/2 i 3a/2.

Analizę termiczną próbki Nr 6 o ciężarze właściwym niższym od 3,3 g/cm³ ilustrują krzywe 4/6 i 4a/6. Analizę termiczną próbki o ciężarze właściwym wyższym od 3,3 g/cm³ ilustrują krzywe 5/6 i 5a/6.

Wykonane analizy potwierdziły obecność znanych minerałów występujących w utlenionych rudach cynku, nie dały jednak jednoznacznej odpowiedzi, czy w skład ich wchodzą dolomity cynkowe. Jedynie krzywa 5/6 i 5a/6 wskazuje na obniżenie pierwszej reakcji dysocjacji dolomitu z 780° na 740°C, co może świadczyć o obecności cynku w dolomicie. Jak wskazują dotychczasowe badania prowadzone na okazach utlenionych rud cynku, obniżenie temperatury dysocjacji dolomitu w wypadku istnienia dolomitu cynkowego może dochodzić do 670°C.Negatywne wyniki w identyfikacji składników mineralnych rud galmanowych drogą analizy termicznej spowodowane są trudnościami przy rozdziale, względnie przy wzbogaceniu poszczególnych próbek w odrębne minerały.

Analiza mikroskopowa

W zależności od ilości uwodnionych tlenków żelaza kęsy galmanu miejscami są jasne, miejscami rdzawo-brunatne. Tło stanowi drobnoziarnista masa węglanowa pigmentowana różnej wielkości wydzieleniami limonitu. W miejscach o nieznacznej ilości getytu możliwe jest mikroskopowe wyróżnienie poszczególnych ziarn węglanów na podstawie ich różnych współczynników załamania światła. W miejscach o większej zawartości drobnoziarnistego getytu, odróżnienie poszczególnych składników jest niemożliwe. Najczęściej getyt grupuje się na granicy ziarn węglanów. Smitsonit i monheimit rozsiane są wśród ziarn dolomitu. Ich uziarnienie nie przekracza 20 mikronów. Miejscami oba minerały tworzą większe zgrupowania pigmentowane getytem. Obecność getytu świadczy o zachodzącym procesie utlenienia, w wyniku którego powstaje z monheimitu skrytokrystaliczny smitsonit i getyt. W większych zgrupowaniach smitsonitu stwierdzono wrostki sfalerytu oraz śladowe ilości galeny. Częstym zjawiskie jest wzajemne przerastanie smitsonitu i dolomitu (rys. 3,4,5). W kryształach dolomitu c romboedrycznej budowie widoczne są warstwowe przerosty smitsonitu. Wyraźnie uwidaczniają się one na zdjęciach z polerowanych zgładów trawionych roztworem Lowa. Wnętrze ziarna zbudowane jest z dolomitu lub kalcytu, na który narasta 1,5 do 6 mikronowa warstwa smitsonitu.

We wszystkich próbkach obok dolomitu występuje kalcyt.Oba składniki są zwietrzałe, o zatartych granicach ziarn. Tylko nieliczne posiadają pokrój prawidłowych kryształów i ostre granice ziarn. Na podstawie badań mikroskopowych nie można wyróżnić, które z analizowanych ziarn dolomitu są cynkonośne. Zbliżone własności optyczne nie stwarzają możliwości odróżnienia tą drogą dolomitów właściwych od dolomitów cynkowych. Sporadycznie spotyka się w galmanach autigeniczne ziarna chalcedonu.

Analiza rentgenograficzna

Badania rentgenowskie szły w kierunku zidentyfikowania podstawowych faz mineralnych, wystepujących w galmanach oraz ich produktach rozdziału w cieczach ciężkich. W tym celu próby zmielone od 0,06 do 0,035 mm i wzbogacone w cieczy o ciężarze właściwym 3,3 g/cm³. Frakcja ciężka próbki 6 wykazała obecność dolomitu, smitsonitu, getytu, syderytu i sfalerytu. Natomiast w próbce 2 stwierdzono jedynie dolomit, smitsonit i getyt. Próbkę 2 poddano ługowaniu amoniakiem. Zawartość cynku w pozostałości po ługowaniu wynosiła około 3%, zaś analiza rentgenowska nie wykazała obecności smitsonitu. Podobny skład wykazała próbka 5. Obok smitsonitu i dolomitu zawierała małe ilości galeny i sfalerytu. Porównując uzyskane rentgenogramy stwierdzono różnice odpowiadających sobie odległości międzypłaszczyznowych dla smitsonitów z poszczególnych prób.W tablicy 4 przeprowadzono porównanie wartości "d" smitsonitów z prób 2 i 6 z wartościami uzyskanymi przez D. Grafa (1961) dla czystego smitsonitu i syderytu. Poszczególne wartości "d" smitsonitów ze złoża bytomskiego są wyższe od smitsonitu właściwego wzorcowego,przesuwając się w stronę wartości odpowiadających syderytowi. Zjawisko to wyraźnie widoczne dla próbki 6 świadczy o obecności w sieci przestrzennej smitsonitu pewnej zawartości żelaza, a tym samym o zmiennym składzie szeregu Zn Fe/CO₃/2.

Do podobnych wniosków dochodzi W. Żabiński (1960). Celem uzyskania informacji o ewentualnych zmianach w składzie chemicznym dolomitu ze żłoża bytomskiego przeprowadzono pomiary jego stałych siecicwych. Rentgenogramy wykonano w kamerze o średnicy 114,6 mm z preparatu proszkowego przy użyciu promieniowania Co KC. Stałe sieciowe wyliczono z refleksów o wskaźnikach (1014) i (0006) metodą asymetryczna M. Stranzannisa (1940). Jak wynika z tablicy 5, stałe te dolomitu cynkowego różnią się od stałych sieciowych dolomitu normalnego. Odnosi się to szczególnie do stałej c. Podobne badania przeprowadzone dla dolomitów z Binnental przez Hurlbuta (1957) tablica 6. wykazały, że zwiększenie stałej sieciowej związane jest z obecnością domieszek, a przede wszystkim cynku. Wartości stałej sieciowej dolomitu właściwego ze złoża bytomskiego zbliżone są do wartości dla dolomitu normalnego z Binnental. Stała sieciowa c dolomitu cynkowego ze złoża bytomskiego przewyższa wartości c dolomitów z Binnental. Wartości "d" wykazane z poszczególnych próbek zmieniają się dla d (0006) od 2,686 - 2,699 Å,dla d(1014) od 2,894 - 2,898 %, wykazując wyższe wartości od odpowiednich odległości dolomitu płornego d(0006) - 2,674 %, d(1014) - 2,888 %.

Rozdział rudy w cieczach ciężkich

Celem wyodrębnienia lub wzbogacenia utlenionej rudy cynku w poszczególne składniki wykonano rozdział w cieczach ciężkich jednorodnych o ciężarach właściwych 2,8 g/cm³, 3,33 g/cm³ - próbek 1,2, 6.8 i w cieczy o ciężarze właściwym 3,10 g/cm³ i 3,30 g/cm³- próbki 4. Rudę rozdrobniono poniżej 1 mm oraz oddzielono namokro frakcję o uziarnieniu niżej 0,035 mm. Frakcję + 0,035 mm poddano rozdziałowi. Uzyskane wyniki zamieszczone są w tablicy 7. Wzbogacenie w cynk frakcji tonącej w cieczy o ciężarze 3,3 jest minimalne. Jedynie pozytywny rezultat rozdziału daje próbka 6, gdzie frakcja tonąca została wzbogacona przy niskim wychodzie do 23% cynku. Tłumaczy się to obecnością w tej próbie sfalerytu, którego zawartości w innych próbkach są niższe. Pomimo różnic w ciężarach właściwych minerałów wchodzących w skład galmanów i rozdrobnienia poniżej 1 mm, nie można rozluzować zrostów poszczególnych minerałów. Również drogą sedymentacji rudy zmielonej poniżej 35 mikronów nie można cddzielić minerałów cynkonośnych od płonnych.

Wyniki rozdziału drogą sedymentacji podaje tablica 8. Przedmiotem sedymentacji był materiał pławiony z próby 1 oraz ruda 4 zmielona poniżej 35 mikronów. Zarówno ogólna zawartość cynku jak i poszczególne jego formy nie ulegają wzbogaceniu na tej drodze. Jedynie koncentracja reliktowego sfalerytu w ziarnie poniżej 8 mikronów spada do 1% ogólnej jego zawartości. Ilcść cynku w formie dolomitu cynkowego przeważa 3-5 krótnie nad zawartością cynku smitsonitowego.

Nawet w klasie ziarnowej poniżej 6 mikronów nie następuje koncentracja jednej formy minerału cynkowego. Stąd wniosek, że nawet przy uziarnieniu rudy poniżej 8 mikronów nie następuje rozdział poszczególnych minerałów cynkonośnych, od dolcmitu właściwego i kalcytu.

Analiza na mikrosondzie elektronowej

Z poszczególnych prób rudy wykonano zgłady przystosowane do badań. Przeanalizowano powierzchniowy rozkład pierwiastków wchodzących w skład dolomitów cynkowych: Zn, Ca, Mg, Fe. Określono rozmiary ziarn dolomitu cynkowego. Wykonane wykresy zawartości cynku i żelaza wzdłuż linii przecięcia szlifu. Rysunek 6 wskazuje ilościowy rozkład cynku i żelaza na odcinku długości 700 mikronów.Procentową zawartość cynku obliczono przez porównanie z próbką wzorcową, którą był krystaliczny smitsonit. Największe koncentracje cynku dochodzą do 47%, co odpowiadałoby smitsonitowi względnie żelazistemu smitsonitowi. Przeważająca jednak ilość minerałów cynkowych ma niższą zawartość cynku - do 9%. Na ogół wyższej zawartości żelaza odpowiada wyższe zawartość cynku. Stosunek ten dla poszczególnych analizowanych punktów jest zmienny. Z załączonego wykresu widać, że ziarnistość poszczególnych minerałów wchodzących w skład galmanów jest mała. Najczęściej zmiana koncentracji cynku występuje 10 razy na odcinku 50 mikronów, a więc ziarnistość poszczególnych minerałów wynosi około 5 mikronów.

Powierzchniowy rozkład Ca,Mg,Fe,Zn przedstawiono na rysunkach: 7,8,9.

Z przeprowadzonych analiz jakościowych na mikrosondzie należy wyciągnąć następujące wnioski. Rozkład cynku w galmanach o wysokiej zawartości żelaza, biegnie równolegle z zawartością żelaza. Wnętrze ziarn węglanowych wzbogacone jest zarówno w cynk jak i w żelazo - są to ziarna monheimitu. Również na obrzeżu ziarn dolomitu zaznacza się koncentracja cynku w otoczce limonitowej. Miejsca wzbogacone w cynk posiadają wymiary od 1,8 - 18 mikronów. Smitsonit tworzy wzajemne zorientowane przerosty z dolomitem lub kalcytem, występuje w formie dobrze wykształconych romboedrów. Często spotyka sie ziarna ze zmienna krystalizacją smitsonitu i dolomitu.

Badania ilościowe na mikrosondzie prowadzono dla tych wystąpień cynku,w których zawartość jego była niższa aniżeli zawartość wsmitsonicie. Analiza zawartości cynku wykonana w 4 punktach w czaszy o objętości 1 mikrona wykazała następujące zawartości cynku: 9,4, 4,0, 2,3, 7,7 i 6,5%. Analizę prowadzono z dokładnością do 0,1%. W ziarnach tych obok cynku stwierdzono również obecność małej ilości żelaza, magnezu oraz dużej ilości wapnia. Z przeprowadzonych badań ilościowych wynika, że obok smitsonitu i monheimitu w utlenionych rudach cynku występują dolomity cynkowe. Zawartość cynku w nich nie jest stała, ale mieści się najczęściej w granicy 2-9% cynku.

5. Badania galmanów z kopalni Olkusz

Ogólna charakterystyka rudy

Badania utlenionych rud cynku prowadzono dla próbek z różnych punktów złoża, pobranych w ilości około 20 kg każda. Analizowana ruda była drobnoziarnista, rozsypująca się, z większyni kęsami litego galmanu. Barwa była brunatna, intensywniej zabarwiony był miał. W celu zilustrowania rozkruszalności jakiej uległa przy pobieraniu ze złoża, wykonano analizę sitową na mokro. Wyniki ilustruje tablica 9 i rys. 20. Najbogatsza w cynk okazała się klasa ziarnowa poniżej 1,2 mm. Podobnie do galmanów olkuskich wykształcone są gał many z sąsiadującego złoża w Bolesławiu. Najwyższe zawartości cynku gromadzą się w materiale zwietrzałym podatnym na kruszenie.W tablicy 10 podano skład ziarnowy rudy skruszonej poniżej 100 mm (rys. 20).

Skład chemiczny

Z poszczególnych próbek rud galmanowych z kopalni Olkusz wykonano ryczałtową analizę chemiczną oraz fazową analizę związków cynku. Wyniki analiz podają tablice 11 i 12.Zawartość cynku związanego w postaci sfalerytu jest różna dla poszczególnych prób i dochodzi do 43.3% jego ogólnej zawartości. Cynk występuje również w postaci smitsonitu, a jego zawartość w porównaniu z ogólną zawartością cynku mieści się w granicach 40.7% - 94%. Niska jest zawartość cynku dolomitowego. Waha się w granicach 2,4% - 38,7%. Stosunek zawartości żelaza dwuwartościowego do trójwartościowego przechyla się na korzyść trójwartościowego i wynosi od 0.053 do około 0.136. Galmany z Olkusza wykazują wyższą zawartość krzemionki i minerałów ilastych aniżeli galmany z niecki bytomskiej. Stosunek MgO : CaO (w % wag.) zawarty jest w granicy 0,56 - 0,44, a wiec jest nieco wyższy aniżeli dla galmanów z kopalni Orzeł Bieły.

Analiza termiczna

Analizy termiczne galmanów wykonano z próbek bogatych w cynk nr 3 i 9 (rys. 10, 11). Wszystkie próbki wskazują, że galmany z Olku-14 sza są galmanami smitsonitowymi. Efekt endotermiczny w temperaturze ckoło 400°C spowodowany jest dysocjacją smitsonitu. Obie próbki posiadają znaczną zawartość limonitu o temperaturze odwodnienia powyżej 300°C. Krzywa termiczna wagowa rudy surowej wskazuje na 3 stopniowy ubytek ciężaru. Wszystkie próbki posiadają małą domieszkę sfalerytu i galeny. Świadczą o tym przegięcia egzotermiczne w temperaturze około 450°C i 700°C. Maksima tych reakcji są nieco przesunięte z powodu nakładania się reakcji endotermicznych początku rozkładu dolomitu. Próbka 3 posiada przewagę kalcytu, próbka 9 przewagę dolomitu. W trakcie ługowania amoniakalnego został w obu próbkach usunięty smitsonit, a po ługowaniu oddzielnej próbki w kwasie octowym uległ rozpuszczeniu zarówno smitsonit jak i dolomit. Uwidaczniają się więc lepiej reakcje egzotermiczne rozkładu małych ilości siarczków.

Analiza na mikrosondzie elektronowej

Wskutek zwietrzenia materiał jest sypki i utrudnia sporządzenie zgładu, na którym możnaby przeprowadzić badania na mikrosondzie.Ograniczono się zatem tylko do wykonania wykresu rozkładu cynku na odcinku 360 mikronów (rys. 12). Z załączonego wykresu widać, że w rudzie występują duże wahania w punktowych zawartościach cynku. Obok jednego dużego wychylenia sfalerytowego, najwyższe wychylenia o zawartości 39-47% Zn wskazują na smitsonit lub żelazisty smitsonit. Inne punkty koncentracji cynku wskazują zawartość cynku w granicy 8-16%. Są to dolomity cynkowe lub cynk zaadsorbowany w limonicie. Rozmiary ziarn o większych koncentracjach cynku mieszcząsię w przedziale 10-20 mikronów.

6. Badania galmanów z kopalni Matylda

Ogólna charakterystyka rudy

Badania galmanów z kopalni Matylda prowadzono na próbkach z bieżącej produkcji. Galmany te posiadają odmienny charakter aniżeli z innych rejonów złożowych. Są one zwięzłe, twarde, przy kruszeniu nie rozsypują się, ale łamią na ostrokrawędziste okruchy, nie tworząc miału. Przekam mają drobnoziarnisty, często ze szklistym pokyskiem. Podobny wygląd galmanów z kopalni Matylda opisuje W. Żabiński (1960). O zwięzkości rudy może świadczyć skład ziarnowy gał manu rozdrobnionego dla celów przeróbki mechanicznej (M. Ślusarek 1966). Wyniki analizy sitowej ilustruje tablica 13. Wychód klasy ziarnowej - 1,5 mm jest czterokrotnie niższy w porównaniu z rudą z kopalni Olkusz pomimo podobnych warunków kruszenia (rys.20).Cynk rozłożony jest bardziej równomiernie aniżeli w poszczególnych klasach ziarnowych galmanów z kopalni Olkusz.

Skład chemiczny

Skład chemiczny galmanów przedstawiono w tablicy 14. Analizy fazowe związków cynku zamieszczono w tablicy 15. Analizując wyniki zamieszczone w tablicach dochodzi się do wniosku, że galmany ubogie zawierają niski procent cynku smitsonitowego 5-12% ogólnej zawartości cynku, natomiast więcej cynku dolomitowego. Galmany bogate w cynk występują sporadycznie i mają przewagę cynku smitsonitowego nad cynkiem dolomitowym. Przeciętne procentowa zawartość cynku smitsonitowego w stosunku do ogólnej ilości cynku w formie utlenionej dla galmanów z kopalni Matylda jest niższa aniżeli dla galmanów z innych kopalń (tablica 15). Stosunek zawartości żelaza dwuwartościowego do trójwartościowego przechyla się na korzyść zawartości żelaza dwuwartościowego, odmiennie aniżeli w galmanach z innych rejonów. Szczególnie bogate w żelazo dwuwartościowe galmany monheimi towe z kopalni Matylda badał W. Żabiński (1960) o składzie 47,4 -11.6% cynku, i 6.9 - 3.9% żelaza. Stosunek molekularny MgO:CaO jest dla rudy z kopalni Matylda wyższy, i mieści się w granicy 0,840 -0.693. aniżeli z kopalni Orzeł Biały. Wskazuje to na niższą zawartość kalcytu.

Rozdział w cieczach ciężkich

Dla udowodnienia niemożliwości oddzielenia dolomitów cynkowych od zwykłych wykonano rozdział dwu prób w cieczy o ciężarze właściwym 3,31 g/cm³. Wyniki rozdziału podaje tablica 16. Niska zawartość cynku smitsonitowego w próbce 3 - 0,30% Zn, a w próbce 5-0,54% Zn przy rozdziale przechodzi do frakcji ciężkiej w ilości 74%i 93% ogólnej zawartości cynku smitsonitowego. Podobnie niska zawartość cynku siarczkowego całkowicie przechodzi w próbce 3 do frakcji cięż kiej. Cynk dolomitowy wykazuje 2 krotne wzbogacenie we frakcjicięż kiej. Uwzględniając duży wychód frakcji lekkiej okazuje się,że cynk dolomitowy rozkłada się prawie równomiernie w obu frakcjach. Przez mielenie rudy poniżej 0,1 mm i rozdział w cieczy ciężkiej łatwiej jest oddzielić smitsonit od dolomitu, aniżeli dolomit cynkowy od dolomitu właściwego.

Analiza na mikrosondzie elektronowej

Z jakościowych analiz rozkładu cynku (rys. 13, 14, 15) widać, że dolomity cynkowe uzupełniają ziarna dolomitów normalnych, tworząc zewnetrzne strefy ziarn wzbogacone w cynk. W miejscach wzbogacenia w cynk następuje zubożenie w magnez. Dolomit cynkowy otacza również autigeniczne ziarna kwarcu. W ziarnach dolomitu o budowie pasowej powtarza się pewna prawidłowość. Wnętrze ziarna nie zawiera cynku, natomiast strefa zewnętrzna wzbogacona jest w ten składnik do różnego stopnia koncentracji. W dolomicie cynkowym występuje również żelazo wykazując zróżnicowaną koncentrację (rys. 14). Obecność cienkich żyżek getytowych na granicy kryształów (rys. 13)dolomitu cynkowego świadczy o zachodzącym procesie utleniania. Proces ten zachodzi od granicy ziarna ku jego wnętrzu. Dla 3 warstw dolomitu cynkowego wykonano punktową analizę ilościową. Wyniki zamieszczone są w tablicach 17, 18, 19 oraz na rysunkach 17, 18, 19.Zawartość cynku na przekroju warstwy jest zmienna. Maksymalna zwartość przypada na środek warstwy. Wzrostowi koncentracji cynku odpowiada spadek koncentracji magnezu. Dla analizowanych zgładów wykonano ilościową analizę rozkładu cynku i żelaza na odcinku 500 mikronów (rys. 16). Pasma strefowego wzbogacenia posiadają grubość 10-60 mikronów. Nieco szersze są strefy dolomitu właściwego.Zawartość cynku odczytana z ilości impulsów wynosi najczęściej około 6%, a maksymalna dochodzi do 10%. Zawartość żelaza poza pasmem limonitu wykazanym na wykresie 16, nie przekracza 8%. W strefach wzbogaconych w cynk obserwuje się również nieznaczne wzbogacenie w żelazo, jakkolwiek widoczne są pasma dolomitu cynkowego nie zawierające żelaza. Obok dolomitów cynkowych o budowie strefowej występują w rudzie z kopalni Matylda dolomity cynkowe o równomiernej zawartości cynku na przekroju ziarna. Występująca w nich zawartość cynku najczęściej dochodzi do 3%, a więc jest niższa aniżeli w dolomitach o budowie pasowej.

7. Korelacja między ogólną zawartością cynku w formie utlenionej a zawartością cynku smitsonitowego

Przeprowadzone analizy galmanów wskazują, że obok smitsonitu występuje w rudzie cynk związany w dolomicie. Aby uchwycić różnice w budowie mineralogicznej galmanów poszczególnych okręgów złożowych wykonano analizy chemiczne fazowe małych próbek galmanów pochodzących z różnych punktów złóż. Do uzyskanych wyników dołączono analizy zamieszczone w sprawozdaniach IMN:nr 529/58, W.Riesenkampf, nr 1372/69 L. Zawiślak, J. Płaczek oraz w Pracach IH.11,1959, Nr 3 W. Riesenkamf. Niżej zamieszczone tablice 20-23 podają kolejne analizy cynku smitsonitowego i dolomitowego uszeregowane według wzrastającej zawartości cynku smitsonitowego. Wyższej sumarycznej zawartości cynku utlenionego odpowiada wyższa zawartość cynku smitsonitowego.

Ilość cynku występującego w formie dolomitu cynkowego ulega mniejszym wahaniom, zależnym tylko od usytuowania próbki w złożu.Z przytoczonych analiz wykonano obliczenia statystyczne, określono współczynnik korelacji oraz równanie regresji. Wyniki zamieszczono w tablicy 24 i rys. 21. Wysoki współczynnik korelacji r = 0,9 wskazuje na daleko posuniętą zależność koncentracji cynku smitsonitowego od ogólnej zawartości cynku "utlenionego". Udział cynku dolomitowego w ogólnej zawartości cynku jest różny dla rud galmanowych poszczególnych okręgów złożonych i wynosi:

dla galmanu z kopalni Matylda 74,23%

dla galmanu z kopalni Orzeł Biały 46,81%

18

dla	galmanu	\mathbf{z}	kopalni	Olkus z	17,32%
d la	galmanu	z	kopalni	Bolesław	13,18%

Tego rodzaju zróżnicowanie regionalne może być miernikiem procesu przeobrażenia hipergenicznego złoża, zakładając,że ostatecznym produktem rozpadu złożonych węglanów jakimi są dolomity cynkowe jest smitsonit.

7. Korelacja pomiędzy zawartością cynku a zawartością żelaza

Z oznaczeń punktowych rozkładu cynku i żelaza w próbkach z kopalni Orzeł Biały wykonanych na mikrosondzie widać współzależność punktowej zawartości cynku i żelaza. Wyższej zawartości cynku odpowiada wyższa zawartość żelaza. Z 114 równoległych wyników oznaczeń obliczono zależność korelacyjną pomiędzy zawartościami tych pierwiastków (tablica 25, 27) łącznie z równaniem regresji. Współzależność ta jest widoczna nawet w wyniku analizy chemicznej większych próbek.

Dla kopalni Bolesław wykonano oznaczenia zawartości cynku i żelaza w 30 próbkach. Wyniki zamieszczono w tablicy 26, 27 i rys. 22.

Współzależność występowania obu pierwiastków uwidacznia się również na wykresie rozkładu obu składników w galmanach kopalni Matyrda, choć nie tak ostro, jak w rudzie w kopalni Orzeł Biały.

8. Dolomity cynkowe w strefie dolomitów kruszconośnych kopalni Olkusz

Zawartość i forma występowania cynku węglanowego w strefie dolomitów nie wykazujących wietrzenia nie była dotąd przedmiotem badań. Na podstawie fazowej analizy chemicznej stwierdzono,że ilość cynku dolomitowego nie przekracza kilku dziesiętnych procenta. Zawartość cynku smitsonitowego jest wyższa i mieści się w nieco szerszych granicach. Na podstawie prac: W. Ważewska (1959), J. Adamiczka, L. Zawiślak (1957) ustalono zawartości obu form cynku dle pozornie płonnych dolomitów kruszconośnych nie wykazujących utlenienia. Wyniki zamieszczono w tablicy 28. Badania pozornie płonnych dolomitów na mikrosondzie pozwoliły stwierdzić, że obok smitsonitu istnieją ziarna dolomitu wzbogacone w cynk. Ziarna dolomitu cynkowego występują sporadycznie wśród dolomitów właściwych.Ziarnistość ich jest równa ziarnistości otaczających je kryształów, rys.23.Wyniki punktowej analizy ilościowej zawartości Mg,Ca,Fe wykonane z dokładnością 2% zamieszczono w tablicy 30 i rys. 24. Z przeprowadzonych analiz wynika, że zawartość cynku na przekroju ziarna waha się od 1,1% do 4,7%. Analizy innych ziarn dolomitu cynkowego wykazały podobnie jak poprzednie analizy, że suma moli cynku, żelaza magnezu jest niższa od ilości moli wapnia wchodzącego w skład dolomitu cynkowego: tablica 31.

Obok analiz dolomitu nie wykazującego okruszcowania siarczkami wykonano badania dolomitu zawierzjącego sfaleryt. Na rys. 26 podano zdjęcia powierzchniowego rozkładu cynku, wapnia, magnezu, żelaza. Tablica 29 podaje procentową zwartość cynku mierzoną w odstępach 4 mikronów wzdłuż prostej przecięcia zgładu. Punktowe zawartości składników podano w ilościach impulsów w skali logarytmicznej na rys. 25. Z załączonego wykresu i tablicy 29 widać, że dookoła ziarn blendy cynkowej znajduje się strefa podwyższonej koncentracji cynku w dolomicie w ilości od 0,12% do 16%. Odpowiednio niższe są w tych punktach zawartości magnezu.Mniejsze wahania aniżeli magnez wykazuje wapń.

9. Struktura dolomitu cynkowego

Dolomit krystalizuje w układzie trygonalnym. W jego strukturze można wyróżnić warstwy zbudowane z kationów wapnia i warstwy z płaskich anionów CO₃²⁻ (H. Strunz 1966). Jony wapnia skoordynowane z sześcioma atomami tlenu, łączą ze sobą poszczególne warstwy anionowe. Co druga warstwa kationowa jest obsadzona przez jony Mg²⁺. Naprzemianległe występowanie obu pierwiastków w warstwach kationowych spowodowane jest znaczną różnicą promieni jonowych $r_{Ca}=0,99$ Å, $r_{Mg} = 0.66$ Å. Różnica $r_{Ca} - r_{Mg} = 0.33$ Å, co odpowiada 50% promienia jonu magnezu. Promień jonowy Zn⁺² wynosi 0.74 Å, jest więc o 0,08 Å większy od jonu magnezu, co stanowi 9,2%. Z teoretycznego

punktu widzenia podstawienie Zn w miejsce Mg jest możliwe na skutek mažej różnicy w wymiarach promieni jonowych. Podobnie maża jest również różnica w wymiarze promieni jonowych Mg i Fe (r. =0,75 %), a podstawienia żelaza w miejsce magnezu są często spotykane ankervty. Dla izomorficznych podstawień różnica w wielkości promieni jonowych może dochodzić wg A. Saukowa (1953) maksymalnie do 15% Mieszanie się Zn CO₂, Mg CO₂ 1 Fe CO₃ według H. Winchela (1953) może zachodzić we wszystkich stosunkach. Podstawienia magnezu przez, cynk są również wytłumaczalne z energetycznego punktu widzenia.Jony o ekach wiekszych beda stosunkowo łatwo podstawiać jony o ekach mniejszych. Według tej reguły zachodzą wszystkie procesy metasomatozy zwiększając energię wiązania. Odwrotny proces jako energetycz nie niedogodny mógłby zachodzić jedynie przy nadmiernej koncentracji jonów energetycznie słabszych (Smulikowski 1953). Observujac kolejność krystalizacji dolomitów cynkowych dochodzi się do wniosku, że roztwory zawierające cynk doprowadzone zostały w późniejszym stadium metasomatozy aniżeli roztwory zawierające magnez.Przy wprowadzeniu większego jonu w miejsce mniejszego następuje zwiększenie stałej sieciowej dolomitu co i objętości komórki elementarnej. Procentowe zwiekszenie komórki elementarnej dolomitu cynkowego z kopalni Orzeł Biały w stosunku do dolomitu właściwego tego złoża wynosi 0,55%.

Jak widać z tablicy 33 poszczególne dolomity posiadają różnice w wielkości parametru c_o, przy mało zmieniającym się parametrze a_o Stąd wniosek, że o zwiększeniu parametru c_o decydują domieszki izomorficzne, z których największy wpływ ma cynk.

Najnižsze stałe sieciowe wykazują dolomity o wysokiej zawartości magnezu jak na przykład dolomit z kopalni Matylda. Magnez występujący jako jon w węźle sieci przestrzennej posiada stosunkowo niski - niższy od wapnia promień jonowy. Jego oddziaływanie na zespolony anion CO₃²⁻ jest silniejsze, aniżeli jonu wapnia, który w wypadku niepełnej dolomityzacji zajmuje pozycje magnezu. Pełné obsadzenie warstwy magnezowej doprowadza do polaryzacji anionów, co pociąga za sobą zmniejszenie odstępów sieciowych. Odwrotnie przed stawia się sprawa, jeżeli niektóre pozycje magnezu zostaną obsadzone przez jony Zn²⁺ i Fe²⁺. Oba jony posiadają te same żadunki co magnez, a większe promienie jonowe, tym samym ich polaryzacja czynna jest słabsza. Odległości sieci przestrzennej mogą ulec zwiększeniu jak to wykazano na przykładzie dolomitu cynkowego z kopalni Orzeł Biały i z Binnental (Hurlbut 1957).

10. Omówienie wyników

Z przeprowadzonych hadań wynika, że analizowane rudy galmanowe uległy w różnym stopniu chemicznemu zwietrzeniu, w przebiegu którego nastąpiła zmiana własności rudy. Jednym z czynników określających porównawczo względny stopień tego zwietrzenia jest podatność rudy na kruszenie. Z przeprowadzonych analiz sitowych rudy skruszonej w jednakowych warunkach wynika, że najbardziej podatnym materiałem na kruszenie są galmany z Olkusza, Orła Białego i Bolesławia, najmniej natomiast z kopalni Matylda (tablica 1.9.10.13, rys. 20).

Zawartość cynku w poszczególnych klasach powstałych przez kruszenie rozkłada się nie jednakowo.Najwyższe zawartości cynku w rudzie Olkuskiej i Bolesławskiej występują w klasie ziarnowej poniżej 1 mm (tablica 9, 10). W galmanach z kopalni ^Orzeł Biały i Matylda zawartość cynku nie wykazuje wyraźnego wzbogacania (tablica 1, 13) w poszczególnych klasach ziarnowych i rozkłada się prawie równomiernie we wszystkich klasach ziarnowych.

Stosując odpowiednie metody fazowej analizy chemicznej stwierdzono w galmanach obecność cynku smitsonitowego i cynku dolomitowego. Zawartość obu form występowania cynku jest różna dla rud galmanowych z różnych okręgów.Stosując metody analizy statystycznej określono, że najwięcej cynku dolomitowego posiadają galmany z kopalni Matylda - 74,23% ogólnej zawartości cynku, następnie galmany z kopalni Orzeł Biały - 47,81%. Mniej cynku dolomitowego zawierają galmany z kopalni Olkusz - 17,32% i galmany z kopalni Bolesław 13,10% (tablica 24.).

Zawartość cynku dolomitowego w próbkach z poszczególnych punktów złoża wykazuje małe wahania i jest niezależna od ogólnej koncentracji cynku w rudzie galmanowej. Natomiast zawartość cynkusmitsonitowego wzrasta proporcjonalnie z koncentrącją sumarycznej zawartości cynku.

Próbki o wysokiej zawartości cynku posiadają prawie wyłącznie smitsonit. Zależność ogólnej zawartości cynku i zawartości cynku smitsonitowego określona statystycznie wskazuje na wysoki współczynnik korelacji, mieszczący się w granicy 0,99 do 0,97.

Korelacja ta zachodzi dla rud galmanowych wszystkich analizowanych złóż (tablica 24 rys. 21). Średnie zawartości cynku dolomitowego dla poszczególnych złóż galmanowych wyliczone z większej ilości analiz przedstawiają się następująco:

dla	kopalni	Orzeł Biały	3,52%
dla	kopalni	Matylda	2,52%
d la	kopalni	Boelsław	0,81%
dla	kopalni	Olkusz	0,70%

(tablica 24).

Obecność dolomitów cynkowych w rudach galmanowych potwierdzono na podstawie analizy zgładów rud galmanowych wykonanych na mikrosondzie elektronowej. W rudach galmanowych obok ziarn smitsonitu występują ziarna dolomitu cynkowego, w których cynk zastępuje magnez. Maksymalna stwierdzona zawartość cynku w dolomicie cynkowym dochodzi do 11%, częściej spotyka się ziarna dolomitu o niższej zawartości Zn 2-9%. Koncentracja cynku w obrębie jednego ziarna nie jest stała ale zmienia się wzdłuż jego przekroju. Niektóre dolomity cynkowe obok cynku zawierają znaczne zawartości żelaza, przechodząc w ankeryty cynkowe. W przypadku dolomitów o budowie pasowej najwyższa koncentracja cynku jest w Środku warstwy dolomitu cynkowego otaczającego dolomit właściwy.

Z przeprowadzonych analiz zawartości cynku i żelaza wynika, że w wielu próbkach istnieje prosta zależność pomiędzy zawartością cynku i żelaza, (wyższej zawartości cynku odpowiada wyższa zawartość żelaza). Badania zależności zawartości obu składników przeprowadzono na podstawie analiz rozkładu tych pierwiastków w poszczególnych punktach rudy wykonanych na mikrosondzie elektronowej dla próbek z kopalni Orzeł Biały oraz na podstawie analiz chemicznych małych próbek rudy z kopalni Bolesław. Współczynnik korelacji dla obu wielkości wynosi dla próbek z kopalni Orzeł Biały 0,48, dla próbek z kopalni Bolesław 0,69 (tablica 27).

W analizowanych rudach galmanowych istnieją zarówno związki żelaza dwuwartościowego jak i trójwartościowego. Żelazo dwuwartościowe związane jest izomorficznie w postaci węglanu z węglanem cynku tworząc monheimit jak również w małych ilościach występuje w dolomicie. Wszystkie rudy galmanowe zawierają żelazo trójwartościowe w formie getytu. Stosunek Fe²⁺: Fe³⁺ wykazuje wahania w poszczególnych próbach i dla analizowanych galmanów przedstawia się następująco:

w galmanach z kopalni Olkusz mieści się w granicach 0,13-0,05 w galmanach z kopalni Orzeł Biały mieści się w granicach 0,77-0,008 w galmanach z kopalni Matylda mieści się w granicach 8,33-1,33.

Stosunek ten dla kopalni Matylda w porównaniu z danymi innych kopalń przechyla się wybitnie na korzyść żelaza dwuwartościowego (tablice 2,11,14).

Występowanie dolomitów cynkowych nie ogranicza się tylko do rud galmanowych lecz dolomity te istnieją również we wszystkich dolomitach złoża rud cynkowo ołowiowych. Średnia zawartość cynku dolomitowego w dolomitach nie wykazujących wietrzenia chemicznego jest przeszło dziesięciokrotnie niższa aniżeli zawartość cynku w dolomitach strefy wietrzenia. Ziarna dolomitów cynkowych są sporadycznie rozrzucone wśród ziarn dolomitów szarych i posiadają do nich zbliżone rozmiary. Częstym zjawiskiem występowania ponadklarkowej koncentracji cynku w dolomicie jest bezpośrednie otoczenie ziarn sfalerytu impregnującego dolomit. Ziarna dolomitów cynkowych nie odróżniają się w obrazie mikroskopowym od ziarn dolomitów normalnych. Jedynie w dolomitach o budowie pasowej można wyróżnić strefy wzbogacone w cynk w polerowanych zgładach stosując kontrast fazowy.

Struktura komórki elementarnej dolomitu cynkowego różni się wyraźnie od struktury komórki dolomitu właściwego. Dolomity cynkowe ujawniają wyraźny wzrost stałej sieciowej c_o w porównaniu z odpowiednim parametrem dolomitu zwykłego. Cechą charakterystyczną dor lomitu jest również zmniejszenie stałej sieciowej dla dolomitu c wyższej zawartości magnezu jaki reprezentują dolomity z Trzebionki. Tego rodzaju zróżnicowanie wymiarów stałej sieciowej można tłumaczyć różnicą promieni jonowych Zn podstawiającego magnez oraz większą zdolnością polaryzacyjną magnezu w porównaniu z wapniem i cynkiem (tablice 32,33).

kows objeks tylko a okresz Chozaco

Wskaźnik dolomityczności wyrażony stosunkiem molarnym MgO:CaO w wartości maksymalnej dla dolomitu powinien wynieść 0,5. Moduł ten dla badanych rud galmanowych jest niższy i zawarty w granicach 0,28 - C,43. Porównując wskaźnik dolomityczności podany przez S. Śliwińskiego (1969) dla dolomitów kruszconośnych w % wagowych w granicach 0,60 - 0,72 jest dla analizowanych rud galmanowych niższy i mieści się w grańicy:

dla kopalni Orzeł Biały 0,32 - 0,48 dla kopalni Olkusz 0,44 - 0,56 dla kopalni Matylda 0,49 - 0,60

Dolemity cynkowe występują we wszystkich złożach galmanowych. Obecna ich zawartość zależna jest od stopnia chemicznego przeobrażenia złoża. Powstanie ich należy wiązać z mineralizacją cynkową. która nastąpiła w ostatnium stadium metasomatozy dolomitowej.Objęła ona w zmiennym natężeniu dolomity kruszconośne. Dowodem na to są obrazy i analizy rozkładu Zn i Mg w pojedynczych ziarnach dolomitowych. Roztwory mineralizujące dolomity w cynk nie tylko wypierały z dolomitu magnez, ale produkty ich krystalizacji - dolomity cynkowe stanowiły spoiwo ziarn płonnego dolomitu. Ouegrały więc one rolę czynnika przyspieszającego diagenezę dolomitów. Niejednakowa koncentracja cynku na przekroju ziarn dolomitów cynkowych świadczy o zmianie stężenia roztworów mineralizujących. Dolomity cynkowe w późniejszej fazie ulegały procesowi utlenienia. Najmniej utlenione zachowały się w złożu kopalni Matylda. Zaczątki tego procesu widoczne są na granicy ziarn dolomitów cynkowych, gdzie wytrąca się getyt wraz ze smitsonitem. Genezy galmanów z kopalni Matylda nie można tłumaczyć procesami utlenienia siarczków, gdyż siarczki występują w ilościach niewielkich, a silniejsza mineralizacja siarczkowa objęża tylko w okręgu Chrzanowskim złoże Trzebionki, które zachowało kruszce w stanie niezmienionym. Innym dowodem na odmienną genezę i charakter galmanów z kopalni Matylda jest niska zawartość żelaza w stosunku do galmanów z innych złóż, w których wysoka zawartość getytu jest wynikiem utlenienia markasytu i żelazistego sfalerytu. W wyniku utlenienia sfalerytu powstał monheimit i smitsonit.

Monheimit jako związek nietrwały w strefie utlenienia w ostatecznym produkcie rozkładu przeszedł w smitsonit i getyt. Porowata struktura getytu była absorbentem dla jonów cynku, który krystalizował jako skrytokrystaliczny smitsonit. Stąd korelacja punktowej zawartości cynku i żelaza.

Niski wskaźnik dolomityczności występujący we wszystkich rudach galmanowych wykazuje wahania. Najwyższy jest dla rudy z kopalni Matylda. Porównanie stopnia dolomityzacji strefy utlenienia ze stopniem dolomityzacji strefy dolomitów nie zwietrzałych (0,7) wykazuje, że w trakcie wietrzenia możliwe jest zachodzenie procesu dedolomityzacji. W miejscu łatwiej rozpuszczalnego węglanu magnezu krystalizuje kalcyt.

Za ostatnią fazę przemian chemicznych galmanów trzeba uważać sylifikację. Roztwory krzemionki wpłynęły w wolne przestrzenie galmanów, z których wykrystalizowały chalcedon i kwarc.

Tnioski

- Na powstanie złóż galmanowych o strukturze i zespole mineralnym takim z jakim je dziś spotykamy, złożyły się dwa odrębne procesy:
 - a) powstanie dolomitów cynkowych w stadium wczesnej diagenezy dolomitów normalnych i ich późniejsze przeobrażenie w monheimit i smitsonit.

Roztwory mineralizujące dolomit posiadały zmienne stężenia cynku, w wyniku czego zawartość tego pierwiastka w dolomitach cynkowych nie jest stała,

- b) powstanie wtórnych minerałów cynku smitsonitu i monheimitu w wyniku procesów utlenienia się blendy cynkowej.
- 2. Dolomity cynkowe uległy przeobrażeniu dzięki procesom utleniającym, z różnym nasileniem dla poszczególnych okręgów rudonośnych. Najlepiej zachowane dolomity cynkowe przetrwały w złożu rud kopalni Matylda. W galmanach z kopalni Olkusz i Bolesław zazracza się najsilniejszy wpływ czynników utleniających złoża siarczkowe.
- 3. Skład mineralny ubogich galmanów, które obok węglanowych minerałów cynku zawierają również dolomity cynkowe, jak również ich drobnoziarnista struktura nie stwarzają pozytywnych perspektyw wzbogaca: ia mechanicznego i chemicznego tych rud w ramach dotychczas znanych i opłacalnych technologii.

LITERATURA

- Adamiczka J, Zawiślak L. 1957 Sprawozdanie IMN 469 str. 8-13 Birks L.S. 1963 - Electron Probe Microsnalysis. Nev York str. 116-122.
- Duvensee F. 1929 Die Oberschlesische Bleizinkerzlagerstätte auf Grund der Ergebnisse der geologischen Untersuchungen der Deutsch-Bleischarley-Grube.Metal u. Erz Jg. XXVI.H.19 s.481.
- Feinberg F. 1965 Analiza rud metali nieżelaznych. Warszawa
- Gruszczyk H. 1956 b O wykształceniu i genezie śląsko-krakowskich złóż cynkowo ołowiowych. Biul.Inst.Geol. Nr 90
- Gruszczyk H., Ważewska-Riesenkampf W. 1960 Carbonetes in Silesian Crakovian Deposits of Zinc and Lead Ores.Bull.Acad.Pol.Sci. Ser.geolog. et geogr. vol. VIII nr 4.
- Hruszczyk G., Ostrowicki B., Smolarska I. 1968 Moderne mineralogisch - technische Untersuchungen an Galmeierzen. Ber. deutsch. Ges.geol. Wiss. B.Miner. Lagerstättenf. Berlin Nr 13 str. 549-555.

Goerlich W. 1953 - Chemia krzemianów. Kraków str. 95-96.

Graf D.L. 1961 - Crystalographic tabels for the rombohedral carbonates, Amer.Miner.Vol. 46 str. 1283-1314.

Hurlbut C.S. 1957 - Zincen and plumbian dolomite from Tsumeb. South-West Africa. Amer.Miner. Vol. 42 Nr 11- str. 798. Kuhl J. 1948 - Śląski dolomit triasowy jako surowiec przemysłowy. Przemysł mat. Ogniotrw. Biul.3/4 str. 49-67. Polański A. 1969 - Geochemia. Warszawa, str. 105-110. Ślusarek M. 1966 - Sprawozdanie IMN nr 1174 str. 12-13. Sliwiński S. 1966 - Dolonityzacja morskich urworów triasu ślaskokrakowskiego. Rudy i Metale Nieżelazne. Nr 3 str. 123. Śliwiński S. 1969 - Rozwój dolomitów kruszconośnych w obszarze krakowsko-śląskim. Prace Geolog. Nr 57 str. 47-55. Smulikowski K. 1953 - Geochemia. Warszawa str. 119-123. Smirnow S. 1956 - Strefa utleniania złóż siarczkowych. Wyd. Geol. Warszawa str. 163-186. Saukow A. 1953 - Geochemia Warszawa str. 108-110. Strunz H. 1966 - Mineralogische Tabellen. Leipzig. Stranmannis M. 1940 - Prezisionbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymetrischen Methode. Berlin. Ważewska-Riesenkampf W. 1959 - Zastosowanie amoniakalnej metody ługowania do przeróbki krajowych rud cynku. Prace I.H. Nr 3 str. 127-144. 119-126. Ważewska-Riesenkampf W. 1959 - Sprawozdanie IMN Nr 603. Ważewska-Riesenkampf W. 1958 - Sprawozdanie IMN Nr 529. Winchel H. 1953 - Optical mineralogy Nev York str. 111-112. Zawiślak L., Płaczek J. 1959 - Sprawozdanie IMN Nr 1372. Żabiński W. 1958 - Ferrogalmei from Kąty near Crzanów.Bull.Acad.Sci. Ser.chim. et geogr. Nr VI. Vol. VI str. 389. Żabiński W. 1963 - Z badań geochemicznych strefy utlenienia śląskokrakowskich złóż cynku i ołowiu. Wyd. Geolog. Warszawa. Żabiński W. 1960 - Charakterystyka mineralogiczna strefy utlenienia śląsko-krakowskich złóż kruszców cynku i ołowiu. Prace Geo log. Nr 1 Warszawa, str. 53-57.

STRESZCZENIE

Zbadano skład chemiczny i mineralny utlenionych rud cynku zwanych galmanami. Zastosowano analizę chemiczną ryczałtową, fazową, mikroskopową, rentgenowską, termiczną, różnicową oraz analizę na mikrosondzie elektronowej. Wykazano istnienie w złożach rud galmanowych dolomitu cynkowego obok znanych wtórnych minerałów cynku – smitsonitu i monheimitu, Określono skład chemiczny i strukturę dolomitu cynkowego. Wykazano różnice w składzie mineralnym rud galmanowych poszczególnych rejonów złożowych. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że na powstanie złóż rud galmanowych złożyły się dwa odrębne procesy:

- 1) powstanie dolomitów cynkowych i ich późniejsze przeobrażenia w strefie utlenienia,
- powstanie wtórnych minerałów cynku na skutek procesu wietrzenia chemicznego blendy cynkowej.

ЦИН КОВЫЕ ДОЛОМИТЫ В СИЛЕЗКО-КРАКОВСКИХ ЗАЛЕЖАХ РУД СИН КОВО-СВИНЦОВЫХ

Резрме

Исследовано химический и минералогический состав окисленных руд называемых галмеями. Применено суммарный химический, фазовый, микроскопический, рентгеновский и дифференциональный термический анализ, а также электронного микрозонда. Показано существование в месторождениях галмеевых руд цинкового доломита рядом с известными вторичными минералами цинка – смитсонита и монгеймита. Определено химический состав и структуру цинкового доломита. Представлено различие в минералогическом составе галмеевых руд отдельных районов залежей.

На основании проведенных исследований констатировано, что на возникновение залежей галмеевых руд складываются два отдельные процессы:

- возникновение цинковых доломитов и их следующее видоизменение в зоне ожисления,
- возникновение вторичных минералов цинка вследствие химического выветривания цинковой обманки.

ZINC DOLOMITES IN SILESIAN - CRAKOVIAN DEPOSITS OF ZINC - BEAD ORES

Summary

The chemical and mineralogical composition of oxidized zinc ores, called galmeis was investigated. The chemical summary analysis, the physe analysis, microscopic analysis, the x-ray analysis, the differential thermal analysis as well as an electron micro-probe analysis were carried out.

The presence of zinc dolomite in galmei ore deposits was discovered apart from other secondary zinc minerals such as smithsonite and monheimite. The chemical composition and the structure of zinc dolomite was defined. A difference in mineralogical composition of galmei ores in particular deposits depending on the region of occurance was found. Based on the investigations made it was stated that two different processes were acting in galmei ore deposits formation:

- 1) the formation of zinc dolomites and their later transformation in oxidation zone,
- 2) the formation of secondary zinc minerals due to chemical weather ring of zinc blende (sphalerite).

Klasa ziarnowa	Wychód	Zawa	rtość	Rozdział w	klasach ^{x)}
W mm	% 4	Zn %	Fe %	ziarnov Zn %	rych Fe %
		1	2		
100 - 40	2,5	4,39	2,49	2,3	7,4
40 - 20	19,7	4,11	2,42	17,1	10,6
20 - 10	23,9	4,80	2,75	24,2	14,6
10 - 5	14,9	5,07	3,46	16,0	11,5
5 - 2	3,1	5,05	5,06	3,3	3,5
2 - 1	3,5	5,00	5,96	3,77	4,6
1 - 0,5	14,9	5,10	6,32	16,1	21,0
0,5 - 0,2	3,4	4,70	6,50	3,4	4,9
0,2 - 0,1	2,1	4,65	6,57	2,1	3,1
0,1 - 0,06	.1,1	4,21	5,36	1,0	1,3
0,06 _ 0,035	1,0	4,36	4,37	0,9	1,0
0,035 - 0,025	1,4	4,60	5,19	1,4	1,6
0,025 - 0,016	1,4	4,94	6,30	1,5	2,0
0,016 - 0,008	1,7	4,84	9,20	1,7	3,5
- 0,008	5,4	4,68	12,80	5,3	15,4
Suma	100,0			100,0	100,0
Średnia		cc₁=4,73	∞ ₂ =4,49		

Analiza sitowa i sedymentacyjna galmanu z kopalni Orzeł Biały skruszonego poniżej 100 mm

δ. λ₁ . 100%

Rozdział Fe =
$$\frac{\sqrt[3]{2}}{\sqrt{2}}$$
 . 100%

31

Tablica 2

Teblics 2

Tablica 2	Równowak. molekul. x 10 ⁴		\$30		188	1438	368	22	78	1934	4042	1	1	171	37	7021	616	128	672	20	19	I	2		-	0, 478	0, 323	
	s Agowy	3	2,58	s,1	1.92	22,88	2 .65	0,13	0,56	7,80	22 ,67	11	11	0.55	0, 12	30, 90	11.1	0.84	4*40	0.42	0 * 0	19	D,03	96 66	0,128	-		0,344
	Równow moleku z 10		233		63	114	235	1	59	3025	1561			115	37	8548	627	8	397	26	29	1	5			0, 612	0,379	
	Seose S	-	01.1	12	0,65	2.36	69"1	61	0.36	12,20	27,69	61	<u>ś</u> 1	0,36	0,12	37,62	1,13	0,31	2,60	0,55	0 60	é1	0°0	04 66	0,151			0.440
E	Rownowst. molekul. x 10 ⁴		1318		362	317	588	1	53	2480	3997	8	D	275	336	7680	555	287	832	32			4			0, 620	0, 62	
tset Bia	Regord	6	7,92	11	3.93	6,03	4.23	61	0,38	10.00	22,42	á1	61	0,86	1,08	3 80	1,00	1,88	5.44	0.67	61	61	0.05	17.99	0,779			0.446
kopelni G	R nows 2 Lulaul x 10 ⁴		138	a	47	956	196		64	2857	4823		1	66	34	8261	880	56	795	29	38	•	1			0, 592	0,372	
Luta Dów z	ABROAD	*	0, 83	19	0.4B	5.27	1.41	á1	0.46	11,52	27 05	19	18	0 30	0,11	36,36	1 60	0.37	2,60	0,61	0, 80	61	0,02	54.66	0,102			0.42
sabtics 2 saltons ga	Rownowsz molekal z 10 ⁴	4	308	1	75	660	200	21	53	2976	4447	•	1	31	6	8611	565	7	978	45	4	50	4			0, 670	0.401	
cane ryo	A BO V		1,85	é1	0.77	11,17	1,44	0, 2	0,38	12,00	24,91	61	é1	0,10	CO*0	37,90	1,00	0.05	6,40	0°95	0,10	0, D6	0.05	99 , 2B	0,142			0,481
isy chemic	Kownown Nolekul. x 10 ⁴		163	1	44	8(8	133	1	108	2492	4907	1		155	3	8252	544	107	856	45		24	0,8			105°Ö	0,336	
Ana 1	gowy 1		0,98	£1	0.5	3 3B	0,96		0.77	10,05	27,52	61	61	0.00	10*0	36,32	0, 98	0.10	5,60	0,95	1	6° 03	10*0	99,21	610,0			0,365
	Równ aż molonil. z 10		223	1	35	3.2	25	11	126	2008	1011	a	1	131	6	7430	667	114	818	68	1	15				0 4 5	0,313	
	Nego y	2	1,34	61	0.5	0.96	0,18	0 0	0,90	8,10	4.10	61	61	0.41	0,16	2.70	20	0 5	\$*35	1,85	1	0.0	D. 02	\$5,34	0,008			0.327
	R LOWER		2,60		68	15	108		126	2 38	4575	1	1	37	62	8.39	858	38	772	160	1	33	3			0, 576	0,365	
	New B OW 2		1,56	181	0.70	12.04	0,78	11	0,90	10.64	2 .68	61	61	0,12	0.20	36.70	1,60	0 25	5.05	3.32	61	40*0	0.05	99 62	1.70, °			0.414
	34 ředníki	NT STOCKI	SiD2	TIO.	1203	F* 05	F O	Pe S	Out	mg0	C D	Na ₂ 0	R ₂ 0	(S)=	S(304)	CO	H ₂ U	Zn(S)	Zn(0)	Pb(C)	Pb(S)	C Drg	Cd	Suma	e+2 * % #86.	x)molent. Mg0 wskanik Ca0 dolott;	E EGO	ax wskaźnik <u>Mgo</u> dolomit <u>Ca0</u> wsk. Ca0

Fe(S), ZD(S), Pb(S) - pizvaiastak w formis miarasku ZD(S), Pb(O) - pizvaiastek w formis mimeražéw twórwymh.

zz)Wukaśnik dolouitywaności wg J. Śliwińskiego (1969) z) Wakafinik dolositysmodol "g. J. Buhla (1948)

Tablica 3

Analiza fazowa związków cynku z kopalni Orzeł Biały

		and the second s			and the second s	the second s	_	and the second se	
towy alny sie n %	63 ^x)	55	70	81	75	49	69	69	
Zn dolomi rozpuszcz w 40% kwa octowym 2	3,32	3,32	4,45	5,26	2,25	3,64	2,00	3 60	
Ltowy salny wa	32 ^x)	33	18	18	12	25	20	15	
Zn smitsoni rozpuszcz w roztw. Lo	1,73	2,03	1,15	1,14	0,35	1,80	0,60	0,80	. 100%
ormie rtu	5×)	12	12	1	13	26	11	16	dolomitowy
Zn w fo sfalery Zn, 9	0,25	0,75	0,70	0,05	0,37	1,88	0,31	0,84	臣
vartosć	100	100	100	100	100	100	100	100	. 100%:
Ogólna zav Zn, 3	5,30	6,10	6,30	6,45	2,97	7,32	2,91	5,24	nitsonitowy
Nr próbki	-	N	Э	4	5	9	7	ω	x Zn su

x Zn sfalerytowy . 100%.

22

33

Tablica 4

Porównanie odległości międzypłaszczyznowych smitsonitów ze złoża bytomskiego ze smitsonitem i syderytem wzorcowym

Smitsonit wg Grafa	Smitsonit ze z d	Syderyt wg Grafa	
d A ^O	Próbka 5	Próbka 6	d A ^O
3,551	3,543	3,560	2,590
2,747	2,740	2,751	2,791
2,326	2,317	2,339	2,344
2.109	2,100	2.119	2,132
1,946	1,947	1,959	1,963
1,775	1,774	1,788	1,795
1,703	1,704	1,707	1,736

Tablica 5

Stałe sieciowe dolomitów ze złoża bytomskiego

Nazwa próbki	d) 1014/A°	^d)0006/A ^o	C _o A ^o	a A ^O
dolomit właściwy z kop.Orzeł Biały	2,888	2,674	16,042	4,805
dolomit cynkowy z kop. Orzeł Biały	2,898	2,688	16,137	4,804

Tablica 6

Stake sieciowe dolomitów z Binnental wg C.S. Hurlbuta (1957)

^d /1014/A [°]	^d /0006/A ^o	° A°	ao	AO	Zawartość ZnCO ₃ %	domieszek PbCO3 %
2,899	2,679	16,074	4,808		10,89	2,26
2,894	2,683	16,098	4,816	-	8,22	0,30
2,892	2,675	16,050	4,814	2	10,00	0,46
2,887	2,670	16,007	4,804	-	dolomit wł	aściwy
Rozdział galmanów z kopalni Orzeł Biały w cieczach ciężkich

Nr próbki	Klasa ziarn.	Ciężar wł. cieczy	Wychód frakcji,%	Zawartość Zn, %	Rozdział Zn, %
	mm				
	- 1,00	P 2,80	14,3	2,46	8,48
	+ 0,035	P 3,33	21,7	3,29	21,96
1		т 3,33	11,1	5,59	14,95
	- 0,035		52,9	4,28	54,60
			100,0	4.14	100,00
	- 1,00	P 2,80	27,4	4,08	21,90
2	+ 0,035	P 3,33	6,2	5,60	6,80
		т 3,33	21,1	6,98	28,85
	- 0,035		45.3	4.78	42.45
			100,0	5.10	100,00
	- 1,00	P 2,80	20,8	1,89	4,92
	+ 0,035	P 3,33	14,6	5,58	10,20
6		T 3.33	14.0	23.90	41,90
	- 0,035		50,6	6.78	42,98
			100,0	7,98	100,00
	- 1,00	P 2,80	19,7	4,44	22,98
	+ 0,035	P 3,33	9,0	6,03	9,42
8		T 3.33	15.5	7,28	19.66
	- 0,035		55.8	4.93	47.94
			100,0	5.73	100,00
	- 1,00	P 3,10	74,2	6,16	71,73
4	_	P 3,30	17,6	7,29	18,87
		T 3.30	8,2	7.29	9.40
			100,0	6,45	100,00

Ansliza fazowa związków cynku w produktach sedymentacji rudy galmanowej z kopalni Orzeł Biały

Nr	Mikr.	Ogólna ze	awart.	Zn w fo	Traie	Zn rozpu	(S 202 .	Zn rozpu	13 2C Z.
próbki		S m uz	.0	Zuz %		n roztw.	LowB	w kwasi	8
	- 35	3,30	100	0,25	(x8	0,45	14 ^x)	2,60	78 ^{x)}
	- 20	3,93	100	0,20	5	0,56	14	3,17	81
+	00 1	4,37	100	60*0	2	0,68	16	3,60	82
	9	4,61	100	0,06	-	0,70	15	3 85	84
	- 3	4,71	100	0,02	-	0,69	14	4,00	85
	- 35	6.78	100	0,10	۴.	1,63	24	5,05	75
4	- 20	7,08	100	0,10	1	1,93	28	5,05	71
	60	6,85	100	0,08	1	1,07	16	5,70	83
x Zn sfel	erytowy.	. 100%,	Zn smith	sonitowy.	100%,	Zn dolon	1i towy	100%	

Analiza sitowa galmanów z kopalni Olkusz

Nr próbki	K lasa ziar nowa w mm	Wychód %	Zawartość Zn, %	Rozdział w kla- sach ziarn. Zn, %
	100 - 50	11,0	1,49	3,43
	50 - 30	10,0	1,59	3,33
1	30 - 12	20,0	1,47	6,16
	12 - 1,2	7,8	5,62	9,18
	1,2 - 0,3	11,0	13,50	31,13
	0,3 - 0,06	10,0	9,82	20,58
	- 0,06	30,2	4,13	26,19
	Suma	100,0		100,00
	Średnia		4,82	
	100 - 50	6,0	9,90	6,78
	50 - 30	10,0	9,90	11,31
A	30 - 12	20,0	9,98	22,81
Ŧ	12 - 1,2	18,0	9,12	18,76
	1,2 - 0,3	9,7	13,35	14,80
	0,3 - 0,06	11,3	10,73	13,89
	- 0,06	25,0	4,08	11,65
	Suma	100,0		100,00
	Średnia		8,74	2.50
	100 - 50	7,0	3,18	3,18
	50 - 30	6,0	3,17	3,43
6	30 - 12	23,3	4,10	16,23
	12 - 1,2	10,0	3,60	6,11
	1,2 - 0,3	8,8	9,90	14,80
	0,3 - 0,06	18,7	9,58	30,47
	- 0,06	26,2	5,70	25,38
	Suma	100,0		100,00
	Średnia		5,94	

K lasa ziarnowa w mm	Wychód %	Zawartość Zn %	Rozdział w kla- sach ziarn. % Zn
150 - 100	3,98	5,60	3,22
100 - 50	10,74	4,40	6,83
50 - 25	17,20	4,40	10,95
25 - 15	15,07	5,10	11,12
15 - 6	16,96	6,70	16,44
6 - 3	12,15	7,40	13,01
3 - 2	0,26	8,70	0,32
2 - 1	0,34	7,90	0,38
1 - 0,5	4,08	8,00	4,72
0,5 - 0,3	3,15	8,60	3,99
0,3 - 0,06	13,55	13,80	27,00
- 0,06	1,52	9,20	2,02
Suma	100,00		100,00
Średnia		6,91	
		31	

Analiza sitowa galmanów z kopalni Bolesław

Tablics 11

Т

Skladziki	MB.GOWY	ówno aż.	Reg on y	ówroważ olakuj	% %	ówno ak	Cano But	Pównowa.	Wagowy	Z Own Owe	A B B B B B B B B B B B B B B B B B B B	TOWDOWB E
		× 10*		# 10		× 104		× 104		× 104		ic 10 ⁴
Er prost1			2		3		*		5		9	
S102	8,10	1348	6,00	666	1.80	299	3,80	632	10,55	1756	4,28	712
T O	1.9	1	1.		61	1	12	1	19	1	á1	1
A120	2.20	215	2,40	\$35	1.00	98	1,18	115	3,13	307	0.5	52
FazOr	3.27	1511	12.74	164	00	876	E. 37	1275	16.7	1048	18,72	1172
PaO	1.12	155	1,00	139	1 50	208	1,32	183	2 07	268	1,84	156
¥8(S)	0,80	143	0.10	179	1.20	214	£1		0,12	214	0 10	179
into .	0.40	56	0.70	98	D. 20	28	0.03	4	0.44	62	0,83	717
MgO	02.6	2405	11,50	2852	9.50	23.6	9.04	2242	11,04	2738	69 6	2437
OBO	8.70	3334	25,60	4564	17.10	3049	9,84	1537	19,52	3480	0* 6	3459
Nan 20	.8	1	11		61	5	é1	1	61	•	1	•
x_0	ál	1	\$1	•	12	1	ál		41	•	61	4
S's)	49	465	0.64	200	2 97	928	0.43	134	0, 82	2.6	0.73	228
S(SOA)	0,16	6*	0.30	66	0° 30	93	0.5	48	0,20	62	0,21	62
cos	27.5	6252	34,90	7935	32.07	1286	31,80	7227	30,40	6069	3 . 68	7198
H ₂ 0	1,30	722	0.80	444	20	667	1,20	667	1,30	722	1.50	833
2n(s)	2 05	313	0,21	32	4.45	680	0,95	145	0.01	4	0.21	32
Zn(0)	2.69	411	2,35	359	8.85	1345	18.7	1203	2,45	374	5, 62	859
Pb(0)	0.10	33	0 60	21	3.20	154	2.5	123	0, 3	80	3.91	188
Pa(3)	61		él.		00	48	él.	1	9.58	23	0.52	25
C org.	ś1		é1	1	é1	1	61	1	1	1	11	4
Cđ	0.08	P-	0 05	4	0 03	2	0,08	2	0 05	4	0.06	5
Sume	100 27		68 66		100 37		100 61		99. B5		99-98	
Pe+2 # % Pe+3 wag.	0 05:		0,086		0,118		0, 071		0,136		0, 109	
z molekul. <u>MgO</u> zskažnik <u>CaO</u> dolomit. CaO		0,721		0, 624		0,772		0,633		0, 186		0,70
<u>200 + 0 0</u>		6.+.0		0 384		0,435		0, 387		0, 140		0 39
w Kaźnik MgO dclomit. CsO w 5 mag.	0.51	60	0.449		0 555		0. 555		0 565		0, 506	
x) stopien dol	onityoz)	nosot wg J	. Kuhia	(1948)								

Ŧ

Т T

Т Т Т Τ

Anelizy chemiczne ryorałtowe zalmanów z kopelni Olknaz

xx) stopień dolomitynzności wg 3. Śliwińskiego (1969)

Zn(S) . Pe(S). Pb(S) - pierwisstsk w formie sisrozku

Zn(0), Fb(0) - pierwisstek w formis mineralów wiórnych.

Nr Ogólna zawart. Zn w formie Zn smitscnitowy Zn dolomitowy prób-Zn % Zn(S) % rozpuszczalny w rozpuszczalny ki roztworze Lowa w kwasie octo-92 wym % 43,3^x) 9,9^x) 46.8^x) 1 4.74 100.00 2.05 2,21 0.48 2 2,56 100.00 0.21 8.2 1,83 20,3 71.4 0.52 3 13,30 100,0 4.45 33.4 8,42 63.4 0,43 3.2 4 8,82 100,0 0,95 10.7 7,16 81.3 0.71 8.0 5 2,46 100,0 0.01 0.4 1.50 60.9 0.95 38.7 6 5,83 100,0 0,21 3,6 5,48 94,0 0,14 2,4 7 5.79 100.0 2,57 2, 36 44,3 40.7 0,86 15,0 8 2.42 100.0 --1,92 79,3 0,50 20.7 9 17,07 100,0 2.40 14.0 13.95 81.8 0,72 4,2

Analiza fazowa związków cynku rud galmanowych z kopalni Clkusz

x)

 $\frac{\text{Zn smits.}}{\sum \text{Zn}} \cdot 100\% \quad \frac{\text{Zn sfaleryt.}}{\sum \text{Zn}} \cdot 100\% \quad \frac{\text{Zn dolomit.}}{\sum \text{Zn}} \cdot 100\%$

Tablica 13

Analiza sitowa galmanów z kopalni Matylda

Klasa ziarnowa w mm	Wychód %	Zawartość Zn, %	Rozdz. w kla- sach ziarn. Zn, %
150 - 100	7,0	3,96	6,50
100 - 50	18,0	3,97	16,76
50 - 25	20,0	3,99	18,75
25 - 5	26,15	3,90	23,93
5 - 1,5	12,50	4,63	13,58
1,5 - 0,06	15,35	5,34	19,23
- 0,06	1,00	5,34	1,25
Suma	100,00		100,00
Średnia		4,26	

Tablics 14

równoważ molekul. x 10 ⁴		382	1	10 1-	225	633	17	42	2604	3388	1	1	452	62	8662	445	443	2256	24	1		9				0,768	0 434	
% wagowy	B	2 30	2.1	0,80	3,60	4 55	0 0	0.30	10.50	19.00	s'l	s1	1.45	0.20	39.08	0 80	2,90	14.75	0 50	s.L	s1	0.07	06 00	1,390		1		0, 552
ównoważ. olekul. z 10 ⁴		1305	1	152	134	747	1	112	1984	2861	1	1	24	£	8543	500		2951	16	-	-	7		-		0, 693	0,409	
wegowy	2	7 84	13	- 55	2.14	5.37	51	0 80	B 00	16.05	0,1 0,1	s1	0,08	0 0	37.60	06.0	s,1	19,30	0,35	s1	<u>6</u> 1	0 08	10 00	2,789				0.498
ównoważ iolekul. z 10 ⁴		199	1	61	118	321	71	14	3745	4635	1		293	34	9316	55	7	642	131	220	1	1				0, 807	0,446	
WB COWY II	5	1,20	Ę Ţ	0.20	05 1	2.3	0.40	0 0	15 10	26,00	ś1	21	0.94	0.11	41_00	0 0	0.05	4 20	2.73	4 57	j1	0 02	100 93	1,356				0.580
ównoważ. olekul. × 10 ⁴		216	1	39	011	295	17	7	4081	5004	1		121	37	9820	222	53	553	29	61	1	1				0, 815	0.449	
wagowy	3	1.30	2'I	0 40	44.1	2 2	0.10	0 05	16.45	2B, 06	ś1	8 1	0,39	0 2	43.20	0.40	0,35	3.62	0 61	1.28	81	0.02	100 24	1, 333				0.586
ównoważ olekul. x 10 ⁴		89	1	25	16	155	25	11	4404	5250	1	1	124	31	0286	150	61	466	31	41	1	2				0, 838	0.459	
Wagowy	2	0.54	15	0 26	0.27	1.12	0 14	0,08	7 75	29.44	0 02	0 0	0.40	0 0	45.26	0.27	0 40	3, 05	0.65	0.86	s1	0 03	100 65	4 833				0 602
Składnik	Nr próbki	S102	T102	A1203	Fe203	Fe0	Fe(S)	MnO	MgO	CaO	Na 20	K20	S(S)	S(SOA)	cos	H20	Zn(S)	Zn(0)	Pb(0)	Pb(S)	Corg.	Cđ	Stune	Fe+3 w %wag	x) molekul.	wsksźnik dolomit. MgO:CBO	x) g0 Mg0.Ca0	хх) <u>1160</u> т % тв.

Anslizy chemiczne ryczałtowe galmanów z kopalni Matvlda

x) wg J. Nuhla (1948)

xx) wg J. Sliwinskiego (1969)

Zm(S), Fe(S), Pb(S) - pierwisstek w formie sistorku,

Zn(0), Pb(0) - pierwissiek w formie mineraków wtórnych.

Analiza fazowa związków cynku rudy galmanowej z kopalni Matylda

_	_				_	_		-	
towy roz- roztworze owego %	(x0*E6	82 5	85,4	87.5	88,0	89.5	29,1	22,6	
Zn dolomi puszcz. kwasu oct	1,60	2,84	3,39	0,70	3,70	2,90	5,60	4,00	
nitowy roz- roztworze %	7, 0 ^x	6.0	5.7	12,5	12,0	7.4	70,9	60,5	
Zn smitso puszcz. w Lowa	0,12	0,21	0,23	0,10	0,50	0,24	13,70	10,75	
cmie Zn(S)	- x)	11.5	8,9	1	I	3,0	1	16,9	
Zn w fo	1	0,40	0,35	1	1	0,10	1	3,00	
awartość	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100.0	100,0	
Ogólna zi Zn	1,72	3,45	3,97	0,80	4,20	3,24	19,30	17,75	
Nr próbki	1	2	3	4	5	9	7	8	x)

Zn starozkowy . 100%, Zn smitsonit. 100%, Zn dolomit. NZn Zzn

. 100%

Rozdział galmanów z kopalni Matylda w cieczy ciężkiej o ciężarze właściwym 3,31 g/cm³. Uziarnienie rudy - 0,1 mm.

zdział dolo- towego	42,3	57.7	00,00		46,8	53,2	00 * 00	
vartosć Ro dolom- Zn rego mi	20	75	11	43	55	83	1	67
Zar Zn tow	5.	N		9	5	2		3,
 Rozdział Zn smit- sonitowe gu %	74,6	26,4	100,0		93,6	6,4	100,0	
Zawartość Zn w for- mie smit- sonttu, %	0,80	0,11		0,30	1,65	0,05		0,54
Zawartość Zn w for- mie Zn S %	0, 90	1		0,25	1	1	-	
Rozdział Znogól- nego %	48,4	51,6	100,0	3,99	52,9	47.1	100,0	4,21
Mychód f akcji %	28,0	72,0	100,0		31,0	69 ,0	100,0	
Ogólna zawar- tosć Zn,	6,90	2,86			7,20	2,88		
Prekcja	ciężka	lekka	suma	<i>śr</i> ednia	ciężka	lekka	suma	średnia
Nr próbki		0				Ľ		

Odległość w mikr.	Zn-imp/40 sek	Mg-imp/40 sek	Fe-imp/40 sek
3	3865	6799	125
6	4264	8319	144
9	3271	7874	119
12	4534	5664	103
15	7206	4766	116
18	6573	3717	123
21	10253	2871	351
24	14571	1829	579
27	10535	2341	429
30	10151	4479	239
33	7637	3608	158
36	8035	2972	262

Ilość impulsów Zn,Fe,Mg na przekroju warstwy dolomitu cynkowego w rudzie z kopalni Matylda (rys. 17)

Tablica 18

Ilość impulsów Zn,Fe,Mg na przekroju warstwy dolomitu cynkowego w rudzie z kopalni Matylda (rys. 18)

Odległość w wikronach	Zn-imp/40 sek	Fe-imp/40 sek	Mg-imp/40 sek
3	1296	2 845	40405
6	1550	2866	47376
9	2960	3873	45440
12	35394	8887	33027
15	63922	9813	27162
18	82973	8245	19726
21	63423	65778	18026
24	52638	2835	20265
27	35384	2830	30160

Koncentracje Zn i Mg w warstwie dolomitu cynkowego nie zawierającego żelaza, analizowana od strony zewnętrznej ku środkowi warstwy (rys. 19)

Odległość			Zawartość w 🕅	6	
w mikr.	Mg	Zn	MgC03	ZnC03	Suma węgl a- nów
3	9,7	4,7	33,64	9,11	42,75
6	8,6	4,8	29,75	13,01	42.76
9	8,6	7,0	29,92	13,46	43,35
12	8,8	7,1	30 57	13,64	44,23
15	8,5	8,3	29,26	15,99	45,25
18	6,9	3,0	23.76	17,35	41,11
21	6.9	10,0	23,76	19,38	43.14
24	6,3	11,8	22,72	21,94	44,66
27	6,9	10,0	23,76	19,38	43,14

Tablica 20

Chemiczne analizy fazowe galmanów z kopalni "Olkusz"

Zn smitson.	Zn dolomit.	ZZn utl.	Zn smits. 100-
%. wag.	% wag.	% wag.	ZZn utl.
0,86	0,52	1.38	62,3
1,11	0,67	1,78	62.3
1,50	0,95	2.45	61.2
1,83	0,52	2,35	77,8
1,92	0,50	2,42	79,3
1.98	0,95	2.93	67.5
2,21	0,47	2,68	82,4
2,23	1,21	3,44	64.8
2,36	0,86	3,22	73.2
2,55	0,03	2,58	98,8
2.70	1,30	4.00	67.5
2,98	0,75	3,73	79,8
4,46	0,98	5.44	81,9
5,40	0,22	5,62	96,0
7,03	1,19	8,22	85,5
7,03	0,97	8,00	87,8
7,16	0,71	7,87	90,9
8,42	0,43	8,85	95,1
8,82	0,00	8,82	100,0
9,02	0,10	9.12	98.9
9,77	0,58	10,35	94,3
10,78	1,10	11,88	90.7
12,03	1,16	13,19	91,2
13,95	0,72	14,67	95,0
śred.			
5,33	0,70	6,04	82,68

Chemiczne analizy fazowe galmanów z kopalni "Bolesław"

7n amitaon	7n dolomit:	T7n utlanton	7n amita
di suitson.	d mon		100%
70 wag.	70 wag.	% wage	Z.Z.II ULIBII.
1,28	0,33	1,61	79,5
1,51	0,27	1,78	84.9
2,10	1,20	3,30	63.6
2,36	0,44	2,80	84,2
2,60	0,18	2,78	93,5
2,74	0,24	2,98	91,9
3.00	0.68	3.68	81.5
3,03	0,77	3,80	79,7
3.06	1,67	4.73	64.6
3.39	1,50	4,89	69,3
3.52	0,65	4,17	84,4
3.70	1,40	5,10	72.5
3,70	0.20	3.90	94.8
3,78	0,56	4,34	87,0
3,90	0,45	4.35	89,6
4,05	0.45	5,50	73,6
4,49	1,12	5,61	80,0
4.49	0,35	4,84	92,7
4.74	0.47	5,21	90.9
4,83	0,28	5,11	94.5
5.33	1:08	6,41	83,1
5.47	1,58	7,05	77,5
5,48	4,46	9,94	55,1
5,76	1,29	7,05	81,7
5,91	0,18	6,09	97,0
5.91	1,28	7,19	82,1
6.12	0,50	6,62	92.4
6,67	0,70	7.37	90,5
7.06	0,25	7.31	96,5
7,07	0,18	7,25	97.5
7,11	0,90	8,01	88.7
8,46	0,44	8,90	95,0
8,46	0,70	9.10	92,9
8,67	0,86	9,53	90,9
9,27	1,02	10,29	90.0
9,51	0,76	10,27	92,5
9.73	0,74	10,47	92,9
10,89	0,33	11,22	97,0
13,30	0.70	14.00	95.0
13,70	0,26	13,96	98,1
15,70	0,66	16,36	95,9
16,15	0,32	16.47	98.0
16,49	1.64	18,13	90,9
23,95	0,93	24,88	96,2
śr. 6,78	0,79	7.59	86,82

Chemiczne analizy fazowe galmanu z kopalni "Matylda"

Zn smits. % wag.	Zn dolomit. % wag.	22n utlen. % wag.	Zn smits. ZZn utlen. 100%
0,10	1,70	1,80	5,5
0,12	1,72	1,84	6,5
0,12	1,60	1,72	6,9
0,21	3,05	3,26	6,4
0,21	2,84	3,05	6,8
0,22	3,15	3,37	6,5
0,23	3,62	3,85	5,9
0,23	3,39	3,42	6,7
0,24	2,90	3,14	7,6
0,25	0,44	0,69	36,2
0,33	3,60	3,90	7,6
0,41	1,62	2,03	20,1
0,44	2,70	3,14	14,0
0,44	1,44	1,88	23,4
0,46	1,00	1,46	31,5
0,50	3,70	4,20	11,9
0,50	4,09	4,59	10,9
0,52	3,31	3,83	13,5
0,57	1,28	1,85	30,8
0,80	1,85	2,65	30,1
0,90	4,50	5,40	16,6
8,01	2,56	10,57	75,1
11,56	3,17	14,73	78,4
27,05	2,85	29,90	90,4
27,05	1,57	28,62	94,5
śr. 3,25	2,54	5,79	25,75

Chemiczne analizy fazowe galmanów z kopalni "Orzeł Biały"

7n smits.	Zn dolomit.	∑Zn utlen.	Zn smits. 100%
🔅 wag.	% wag.	% wag.	22n utl. 100%
0.32	3,30	3,62	8-8
0.35	2.25	2,60	13.5
0.40	0.23	0,63	6.3
0,49	0,99	1.48	33.2
0.57	0.57	1,14	50.0
0.60	2.00	2,60	23.1
0.74	4.01	4.75	15.6
0.75	1.30	2,05	36-6
0,80	3,60	4.40	18.2
0,80	7.60	8.40	9,5
0,90	6.81	7,71	11.6
0.93	2.88	3,82	24.3
0,99	5.15	6.14	16.1
0.99	2.47	3.46	28.6
1.03	1.41	2.14	42.2
1.03	2.16	3,19	32.2
1,11	1.05	2,16	51.4
1.14	5.26	6.40	17.9
1.15	4.45	5,60	20.6
1.73	3,32	5.05	34.2
1.80	3.64	5.44	33.1
2.03	3,32	5,35	37.9
2.19	0.15	2.34	93.5
2.27	0.40	2.67	85.0
2.35	8.21	10,56	22.2
2,98	9.33	12.31	24.2
3.04	4.97	8,01	37.9
3.47	3.00	6,47	53.6
4.35	4.29	8,64	50.3
6,30	3,15	9,45	66,6
8,29	3,07	11,36	72,9
8,87	2,72	11,59	76.5
9.07	7,52	16,59	54.6
10,89	3,39	14,28	76.2
11,10	2,67	13,77	80,6
13,89	1,62	15,51	89,5
14,50	3,06	17,56	82,5
15,05	4,32	19,28	78,0
17.24	3,54	20,78	82.9
19,16	7,12	28,34	67,6
19,22	2,08	21,30	90,2
19,41	3,78	23,13	83,9
22,05	2,30	24,35	90,5
24,39	8,55	32,94	7.4.0
25,96	1,00	26,96	96.3
27,05	5,61	32,66	82,9
30,46	2,83	33,29	91,5
30,46	2,83	33,29	91,5
46.87	1,31	48.18	97.2
śr. 8.60	3,48	12,12	52.19

1.1.1

oynku dolomitowego	Bisły
-	
nia cynku smitsonitowego	Boleslaw, Matylda 1 Orzel
roh występowan	pelni Olkusz,
L'HE	kop
yo	ы
oharakterys1	galmanowyoh
wislkości.	w rudsoh
Zestawienie	

Orzek B.aky	49	8 6027 3 5206 2 1233	52,19	47,81	100,00	2,5766 2,6510	3, 0883 3, 1774	0,7552 1,0655	0 ₊ 9774	n emite. = 0,9500 n utl. =2,9148	
Matylda	25	3, 2588 2, 368 5, 7956	25, 77	74,23	100,00	+2,6131	±3, 1523 ±5 ±3, 1614 ±5	7, 6585 10 7, 6585 11	0, 9906	Zm smits. = 0,9878 Zn Zm utl2,4659 X Zz	
Bolesław	44	6, 7827 0, 8162 7, 5989	86,82	13,18	100,00	±1,1996 ±1,2117	±1,4535	• 73.4 • 7814	0, 9886	Zh smits. = 0,9789 1Zh utl0,6560	
01kus =	24	5, 3375 0, 7038 6, 041	62,68	17,32	100,001	±1,3643 ±1,3697	±1,6469 ±1,6533	3, 8995 3, 9148	0, 9953	Zn smits.= 0,9914 xZn ut10.6518	
Kopalnia	Ilość analiz	- 7n smitsonitowy % e a 2n dolomitowy % b H k Suma Zn utlenionego %	Zn mitsonitowi 100%	Zn dolomitow 10.04	R at E II II	Zn maitsonitowy Zn utleniony	Paraose Zn smitsonitowy Zn utleniony	ochad. Zh saitsonitowy Distant Zn utleniony	Współozymiik korelecji	Równsnie regresji % Zn smite. = 1/% Zn utl.	

	Ilość impulsó	w/sek.x 30	
Zn	Fe	Zn	Fe
6	9	26	10
35	27	30	15
44	57	11	10
23	19	21	9
15	19	8	5
24		19	-
10	11	7	2
7	21	10	4
8	-	10	5
6	11	6	10
15	32	32	-
11	6	13	7
4	6	2	2
3	7	3	8
3	8	33	51
34	17	5	13
18	12	12	7
14	6	18	11
2	6	12	20
29	22	16	19
8	32	18	-
13	13	16	4
22	62	33	7
14	2	29	5
10	10	12	3
10	9	6	3
•3	5	14	9
34	44	8	3
		9	15
Średnia arytme-	tyc zna	15,5	12,80

Korelacja pomiędzy zawartością Zn i Fe w galmanach z kopalni Orzeł Biały podana w ilościach impulsów na sekundę

% wag. Fe	% wag. Zn
0,05	0,84
0,14	3,32
0,28	2,63
0,90	1,37
4,08	2,73
4,19	4,35
4,59	0,39
5,08	3,23
6,56	5,97
12,00	4,40
12,17	4,50
13,20	5,60
14,63	16,06
15,75	4,96
17,50	4,00
18,99	4,50
20,00	5,10
21,77	5,90
21,77	5,95
23,74	6,22
25,65	9,20
25,90	6,70
29,08	11,80
29,69	8,70
29,90	7,40
30,30	9,60
30,60	9,55
31,10	8,60
32,52	8,00
33,43	7,90
średnia arytm.	średnia arytm.
17,18	5.98

Korelacja pomiędzy zawartością Fe i Zn w rudzie z kopalni Bolesław

Zestawienie wielkości oharakterystycznych występowania Zn i Fe w rudzie galmanowej z kopalni Orzeł Biały i Bolesław

Kopalnia		Orzeł Biały	Bolesław
Ilość oznaczeń		57	30
Srednia arytmetyczna	Ъe	12,8070	17,1853 %
	Zn	15,1579	5,9823 %
Przedział ufności 90%	Pe	± 3,0217	± 3,5124
	Zn	± 2,2795	+ 1,0418
Przedział ufności 95%	Ъ	± 3,6177	4,2278
	μZ	± 2,7291	± 1.2539
Odchylenie standardowe	F O	13,6361	11,3234
	Zn	10,2866	3.3584
Współczynnik korelacji		0,4879	0.6978
Równania regresj1		Fe=0,6468 Zn + 3,0027	% Fe = 2,3531 Zn + 3,1084
zav. Fc = f(zaw. Zn)			
Wielkości podane w tablicy	r dla kop	alni Orzeł Biały wyliczono w ilc	sci impulsów obu pierwiastków

wykazanych na mikrosondzie.

Kopalnia	Ilość analiz	Zawartość Zn smitsonit. od -do, %	Zawartość Zn dolomit. od - do,%	Šrednia zaw. Zn smitson. %	Średnia zaw. Zn dolomit. %
Olkusz	20	0,05-1,10	0,03-0,40	61,9	38,1
Bolesław	10	0,05-1,10	0,02-0,07	61,0	39,0
Matylda	10	0,02-0,06	0,07-0,41	18,6	81,4
Orzeł Biały	72	0,04-1,14	0,01-1,33	53,7	46,3

Zawartość cynku smitsonitowego i dolomitowego w strefie dolomitów kruszconośnych nie wykazujących utlenienia

Tablica 29

Punktowe zawartości cynku obliczone z ilości impulsów podanych na rys. 25 (zdjęcie - rys. 26)

Odstęp w mikr.	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36
% Zn	0,12	0,12 0,12 0,17 0,27 1,29 5,67 63,0						65,0	65,0	67,0
		dolomit cynkowy							da cynl	cowa

Odstęp w mikr.	40	44	48	52	56	60		
% Zn	16,78	0,54	0,19	1,64				
	dolomit cynkowy							

Punktowe analizy chemiczne ziarna dolomitu cynkowego z Olkusza (wykres rys. 24, rys. 23)

	Dolomit			Dolomit cynkowy						D olo- mit						
	Suma wegla-	nów	98,4	102,1	103,3	99.9	96.4	97,2	95.4	96,3	95.5	97.2	94.76	98.6	101,0	100,0
	stos. mol.	x 10 ⁴	5538	5938	6988	5688	5713	5713	5064	5390	5339	5314	5414	5139	5563	5513
	Ca %		22,2	23,8	24,0	22,8	22,9	22,9	20,3	21,6	21,4	21,3	21.7	21 6	22,3	22,1
R.	stos. mol.	x 10 ⁴	393	358	358	358	214	69	68	89	68	196	304	447	519	555
2 B W B Y 4 0 5 C	19 日 日		2,2	2,0	2,0	2,0	1,2	0.5	0.5	0,5	0,5	1.1	1.7	2.5	2,9	3,1
	stes. mol.	x 10 ⁴	76	61	61	61	61	290	655	535	520	535	367	168	91	107
	s uz		0.5	0,4	0.4	0.4	0.4	1,9	4.7	3,5	3.4	3,5	2.4	1.1	0,6	0,7
	stos. mol.	x 10 ⁴	4440	4481	4564	4523	4276	4194	4111	4111	4152	4152	4154	4377	4646	4399
	% 211		10,8	10.9	1.1.1	11.0	10.4	10,2	10,0	10,0	10,1	10,1	10,2	10.5	11,3	10,7
AT an TACK	Odległość punktów pomiar. mikr.		0	4	ω	12	16	20	24	28	32	36	40	44	48	52

Analiza ilościowa ziarn dolomitu cynkowego w rudzie z kopalni Olkusz wykonana na mikrosondzie elektronowej

Pierw.	% zawartości	stos.mol. x 10 ⁴	Suma moli Zn+Fe+Mg	Zawartość Węglanów %
Zn	3,1	474		5,9
Fe	0,8	143		1,6
Mg	10,9	4481	5098	37,8
Ca	21,3	5314		53.2
Suma				98,5
Zn	1,0	152		1,9
Fe	21,0	3832		43,5
Mg	0,4	164	5359	1,3
Ca	22,0	5489		54.9
Suma				101,6
Zn	0,2	30		0,3
Fe	2,0	358		4,1
Mg	6,2	2549	2937	21,5
Ca	28,8	7185	7	71.9
Suma				97,8
Zn	0,1	15		0,2
Fe	0,2	35		0,4
Mg	12,4	5098	5148	42,9
Ca	22,7	5663		56,6
Suma				100,1
Zn	1,0	152		1,9
Fe	6,2	1110		12,8
Mg	6,2	2549	3811	21,5
Ca	24,9	6212		62,2
Suma		1.000	it is an	98,4

Wart	ości	eków	1	weków

Jon	ek	wek
Ca ²⁺	1.75	0.87
ilg ²⁺	2,10	1.05
Fe ²⁺	2,12	1,06
Zn ²⁺	2,20	2,10

Tablica 33

Stałe sieciowe komórek elementarnych dolomitów właściwych i cynkowych

Minerał	a _o A ⁰	C _o A ^o	v	r kationu A ⁰	% zwiększe- nia komórki elementarnej
dolomit właściwy				Ca ²⁺ 0,99	
Trzebionka	4,807	16,010	320,495	Mg ²⁺ 0,66	- 0,07%
Matylda	4,801	15,998	319,346		- 0,43
dolomit właściwy					
Orzeł Biały	4,805	16,042	320,747		0,00%
dolomit cynkowy					
Orzeł Biały	4,804	16,137	322,512	Zn ²⁺ 0,74	+ 0,55%

 $V = a_0 b_0 c_0 (1 + 2\cos\alpha \cos\beta \cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma)^{\frac{1}{2}} =$

 $= a_0^2 c_0 \cos 30^0$ (wg D.L. Grafa 1961)





Rys. 3



Zdjęcia mikroskopowe zgładów rudy galmanowej z kopalni Orzeł Biały trawione roztworem Lowa

Rys. 3. Światżo odbite, pow. 600 x. W dolomitach strefowych wytrawieniu uległy warstwy smitsonitu.

Rys. 4. Światło odbite, pow. 600 x. Ziarna i pasma smitsonitu uległy wytrawieniu.

Rys. 5. Światło odbite, pow. 600 x. W dolomitach strefowych wytrawieniu uległy warstwy i wnętrza ziarn zbudowane ze smitsonitu.





Rys. 5







b - 2n



c - Zn



d - Zn

Rys.7



Rys. 8

Opis zdjęć galmanów z kopalni Orzeł Biały wykonanych na mikrosondzie

- Rys. 7 a) Topografia powierzchni pow. 600 x 0,5 napięcie przyspieszające 25 KV
 - b) Powierzchniowy rozkład cynku ----- linia cięcia
 - c) Liniowy rozkład cynku wzdłuż linii poziomej przecięcia zgładu
 - d) Liniowy rozkład cynku wzdłuż pionowej linii przycięcia zgładu
 - e) Powierzchniowy rozkład cynku w innym miejscu analizowanego zgładu ----- linia cięcia
 - f) Liniowy rozkład cynku wzdłuż poziomej linii przecięcia zgładu
 - g) Liniowy rozkład cynku wzdłuż pionowej linii przecięcia zg hadu.

Rys. 8 a) Elektrony absorpcji, pow. 1200 x 0,5 napięcie przyśpieszające 23 KV

- b) Powierzchniowy rozkład żelaza
- c) Powierzchniowy rozkład cynku









P - Mg



c - Ca

e - Ca



i - Fe

Rys: 9

Opis zdjęć galmanów z kopalni Orzeł Biały wykonanych na mikrosondzie

- Rys. 9 a) Topografia powierzchni pow. 1200 x 0,5 napięcie przyśpieszające 25 KV ———— linia cięcia
 - b) Powierzchniowy rozkład cynku
 - c) Powierzchniowy rozkład wapnia
 - d) Liniowy rozkład cynku
 - e) Liniowy rozkład wapnia
 - f) Powierzchniowy rozkład magnezu
 - g) Powierzchniowy rozkład żelaza
 - h) Liniowy rozkład magnezu
 - i) Liniowy rozkład żelaza





y garmanow z kop. Ulkusz hys. 11. Termogramy g

I've mater I STATES OF STATES H 22 111 22 MULLIN. 3 30 ł h ŧ 1 3 ine said [2 -----160 11 ê 35 3 2 L. TTT 2 T -2

Zn w rudzie galmenowej z kopalni Olkusz Rys. 12. Wykres zmiøny koncentracji















f - Mg



1 - "g





Opis zdjęć galmanów z kopalni Matylda wykonanych na mikrosondzie

Rys. 13 a) Elektrony absorpcji pow. 600 x 0,5 - 25 KV

Ziarna dolomitu cynkowego wykazują budowę pasową. Wnętrze ziarna zbudowane jest z dolomitu płonnego,otoczone warstwą dolomitu cynkowego ——— linia cięcia Partie dolomitu wzbogaconego w cynk wykazują spadek zawartości magnezu. Zawartość wapnia nie wykazuję większych wahań. Warstwą dolomitu cynkowego otoczone jest również ziarno kwarcu. Na granicy ziarn dolomitów widoczne są wydzielenia limonitu.

- b) Powierzchniowy rozkład Zn
- c) Powierzchniowy rozkład Fe
- d) Liniowy rozkład Zn
- e) Liniowy rozkład Fe
- f) Powierzchniowy rozkład Mg
- g) Powierzchniowy rozkład Ca
- h) Powierzchniowy rozkład Si
- i) Liniowy rozkład Mg
- j) Liniowy rozkład Ca



e - Fe

h - S1





d - Mg





f - S1





e - Ca

Rys. 14



e - Ca



d - Mg Rys. 15

Opis zdjęć galmanów z kopalni Matvlda wykonanych na mikrosondzie

Rys, 14. a) Elaktrony absorpcji pow. 600 x 0,5 - 25 KV

- Dolomit płonny otoczony jest warstwą dolomitu cynkowego. Na granicy ziarn dolomitu cynkowego widoczne są wydzielenia limonitu. Strefy dolomitu wzbogacone w cynk wykazują spadek zawartości magnezu. Zawartość żelaza jest zróżnicowana w poszczególnych strefach
- b) Powierzchniowy rozkład Zn
- c) Powierzchniowy rozkład Zn
- d) Powierzchniowy rozkład Mg
- e) Powierzchniowy rozkład Ca
- f) Powierzchniowy rozkład Si
- Rys. 15 a). Elektrony absorpcji pow. 600 x 0,5 25 KV
 - Dolomit cynkowy otacza warstwę ziarna dolomitu płonego i ziarna kwarcu. Na granicy ziarn dolomitu widoczne są wydzielenia limonitu. Strefy dolomitu wzbogacone w cynk posiadają obniżoną zawartość magnezu.
 - b) Powierzchniowy rozkład Zn
 - c) Powierzchniowy rozkład Fe
 - d) Powierzchniowy rozkład Mg
 - e) Powierzchniowy rozkład Ca



w dolomitach strefowych rud galmanowych kopalni 'stylda E G •;--l Rys. 16. Rozkład Zn







Rys. 18. Zmiana koncentracji Zn,Mg,Fe na przekroju warstwy dolomitu cynkowego z kop.Matylda





Rys. 19. Rozkład zawartości Zn.Ng na przekroju warstwy dolomitu cynkonego z kop. Tatylda







- Rys. 23 a) Elektrony absorpcji pow. 600 x 0,5 25 KV (topografia powierzchni)
 - b) Elektrony absorpcji pow. 1200 x 0,5 ----- linia cięcia Ziarna dolomitu cynkowego rozsiane wśród płonnego dolomitu. Zaznaczona linia cięcia wzdłuż której wykonano wykresy liniowej zawartości Zn, Ca, Mg.
 - c) Powierzchniowy rozkład Zn
 - d) Powierzchniowy rozkład Ca
 - e) Powierzchniowy rozkład Mg
 - f) Liniowy rozkład Zn
 - g) Liniowy rozkład Ca
 - h) Liniowy rozkład Mg



f - Zn





d. - Ca





Rys. 23

ъ










b

o - Zn

Opis zdjęć dolomitów cynkowych wystepujących w dolomitach kruszconośnych kopalni Olkusz wykonanych na mikrosondzie

Rys. 26 a) Elektrony absorpoji pow. 600 x 0,5 - 25 KV

- b) Elektrony absorpcji pow. 1200 x 0,5
- c) Powierzchniowy rozkład Zn (ziarno białe ZnS)
- d) Powierzchniowy rozkład Ca
- e) Powierzchniowy rozkład Mg
- f) Powierzohniowy rozkład Fe



d - Ca

Rys. 26

Cena zł 6,-