

Katarzyna STANIENDA

STUDIUM MINERALOGICZNO-CHEMICZNE ODPADOWYCH WAPIENI Z KOPALNI „TARNÓW OPOLSKI”

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań mineralogiczno-chemicznych odpadów wapieni z kopalni 'Tarnów Opolski'. Badaniami objęto materiał o frakcji 10-25mm („F”), który ze względu na podwyższoną zawartość SiO_2 i zmienną zawartość MgO składowany jest na hałdach.

THE MINERALOGICAL-CHEMICAL STUDY OF LIMESTONE'S WASTE FROM „TARNÓW OPOLSKI” LIMESTONE MINE

Summary. The article performs the results of mineralogical-chemical investigations of limestone's wastes from 'Tarnów Opolski' mine. The material of fraction 10-25mm („F”) has been researched because it includes high contents of SiO_2 and variable contents of MgO . It is the reason that this material is left on waste dump.

1. Wstęp

Kopalnia odkrywkowa wapienia w Tarnowie Opolskim (25 km na SE od Opola) jest jedną z największych kopalń tego surowca w Polsce. Dla złoża wapieni utworzony został obszar górniczy o nazwie „Tarnów Opolski” położony w województwie opolskim, w gminach: Tarnów Opolski i Gogolin, na terenach miejscowości Tarnów Opolski i Kamień Śląski. Czynniki kamieniołom i zakład przerobczy znajdują się na południe od linii kolejowej Gliwice-Opole. Geograficznie omawiane złożo występuje w obrębie Wyżyny Śląskiej, w dorzeczu rzeki Czarnik (dopływ Odry).

Złożo wapieni „Tarnów Opolski” udokumentowane jest w obrębie utworów wapienia muszłowego. Utwory te ciągną się pasem o szerokości 15 km od Krapkowic na zachodzie do Olkusza na wschodzie. Wapienie złoża „Tarnów Opolski” znajdują się na zachodzie omawianych utworów. Eksploatacja prowadzona jest w obrębie warstw karchowickich i diploporowych.

Złoże ma formę płyty częściowo monokliny zalegającej pod niewielkim kątem 5-10° na N i NW. W różnych miejscach kamieniołomu złoże zaburzone jest tektonicznie przez uskoki, które można podzielić na dwie grupy, uskoki o niewielkich zrzutach wynoszących kilkadziesiąt centymetrów oraz uskoki o zrzutach kilku metrów [7]. Innymi zaburzeniami występującymi w złożu są pionowe szczeliny, spękania oraz struktury synsedymantacyjne w kształcie soczew, a także leje krasowe utrudniające eksploatację.

Eksploatowane wapienie stosowane są w przemyśle wapienniczym, hutniczym, cukrowniczym, cementowym i w rolnictwie jako dodatek do pasz dla zwierząt oraz jako nawóz. Wapienie z Tarnowa Opolskiego wykorzystywane są również jako sorbent przy odsiarczaniu spalin [4]. Mogą stanowić również cenny surowiec do produkcji klinkieru [1].

W kopalni „Tarnów Opolski” wyróżnia się trzy rodzaje surowca:

- 1. wapień o niskiej zawartości MgO < 2% i podwyższonej zawartości SiO₂-** jest to kamień wapienny stosowany w przemyśle wapienniczym [3, 5, 6]. Omawiany surowiec znajduje również zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, w przemyśle cukrowniczym, do produkcji sody, nawozów sztucznych, wapna palonego do produkcji karbidu, wapna hutniczego, pyłu wapiennego do hamowania wybuchów pyłu węglowego w kopalniach oraz wykorzystywany jest również jako topnik wielkopieczowy;
- 2. wapienie dla budownictwa i drogownictwa-** wapienie mniej lub bardziej zdolomityzowane lub o podwyższonej zawartości krzemionki co uniemożliwia wykorzystanie ich do przemysłu wapienniczego;
- 3. wapienie dla rolnictwa-** wapienie o znacznej zawartości krzemionki, zbyt niskiej zawartości CaCO₃ oraz złych parametrach fizykomechanicznych, wykluczające zastosowanie ich dla przemysłu wapienniczego oraz dla budownictwa i drogownictwa.

Ogólnie wymienione rodzaje surowca służą do wyrobu wapna mielonego, wapna hydratyzowanego, wapna w bryłach, nawozu wapniowego, kamienia wapiennego, mączki wapiennej, kredy pastewnej i sorbentu do odsiarczania.

W zakładzie przerobczym kopalni odkrywkowej w Tarnowie Opolskim, po obróbce w młynach mieląco-suszących, uzyskuje się sześć frakcji ziarnowych „A do F” o wielkości okruszków A= 160-220 mm, B= 130-160 mm, C= 90-130 mm, D= 40-90 mm, E= 25-40 mm i F= 10-25 mm.

Materiał frakcji ‘F’ -najdrobniejszej (10-25 mm) nie jest wykorzystany (poza częściowym zastosowaniem do produkcji cementu) ze względu na podwyższoną zawartość SiO₂ i zmienną zawartość MgO i pozostaje na hałdach, łącznie z frakcją 0-10 mm.

Materiał ten scharakteryzowano pod względem mineralogiczno-chemicznym oraz wskazano możliwość jego wykorzystania w gospodarce.

Próbkę do badań, o masie 30 kg, pobrano z zakładu przerobczego. Próbką ta stanowi odpad wapienny z procesu przeróbki urobku z wyrobiska północnego, poziomu I. Próbkę uśrednioną przeanalizowano pod kątem możliwości praktycznego zagospodarowania.

2. Wyniki badań

Budowa mineralna i chemiczna badanego odpadu

Badany materiał występuje w postaci okruchów o wielkości do 25 mm. Posiada zróżnicowane jasnobezowe, beżowe, miejscami białe zabarwienie i makroskopowo mikrytową, miejscami organodetrytyczną strukturę. Tekstura jest zbita, bezładna. Materiał reaguje z kwasem solnym, ale z różnym nasileniem, tak więc w składzie mineralnym obok kalcytu występuje dolomit.

Badany materiał jest odpadem wielofazowym. Zbudowany jest z okruchów wapienia z podwyższoną zawartością dolomitu, okruchów kwarcu lub chalcedonu i skaleni, oraz drobnoziarnistej masy ilasto-marglistej.

Główny składnik odpadu- wapień z zawartością magnezu reprezentuje pod względem petrograficznym wapień dolomityczny. Pozycję tę może uzasadniać skład chemiczny (tab.1). Zawartość MgO jest wprawdzie zaniżona, poniżej 1%, ale w rzeczywistości jest wyższa (tab. 2), ponieważ analiza obejmuje również występujące inne oprócz węglanów fazy mineralne. Potwierdzają to niżej zamieszczone badania mikroskopowe.

Analiza mikroskopowa oparta została na obserwacji szlifów wykonanych z wyróżniających się w odpadzie okruchów wapienia dolomitycznego.

Charakterystyka mikroskopowa została przeprowadzona w oparciu o kryteria strukturalne, zgodnie z klasyfikacją Folka (tab.5) [2].

Pod względem struktury i tekstury badany wapień dolomityczny należy zaliczyć zgodnie z tą klasyfikacją do wapieni allochemicznych sparytowych. Allochemy zajmujące 30-60% powierzchni skały reprezentowane są przez bliżej nie dające się zidentyfikować bioklasty, agregaty kalcytowe i peloidy. Ważnym składnikiem występującym wśród komponentów są również ekstraklasty reprezentowane przez rozkruszone ziarna kwarcu, chalcedonu i skaleni. Upakowanie allochemów wapiennych i domieszek krzemionkowych jest w poszczególnych szlifach zmienne, na ogół jednak

wysokie. Pomiędzy poszczególnymi allochemami można zaobserwować kontakt punktowy, w innych wklęsło-wypukły. Często allochemy wykazują obecność powłoki mikrytowej.

Dolomit, którego zawartość po splanimetrowaniu badanych szlifów ocenić można na od 1 do 5%, tworzy wraz z kalcytem cement typu mozaikowego spajający poszczególne składniki ziarniste wapienia.

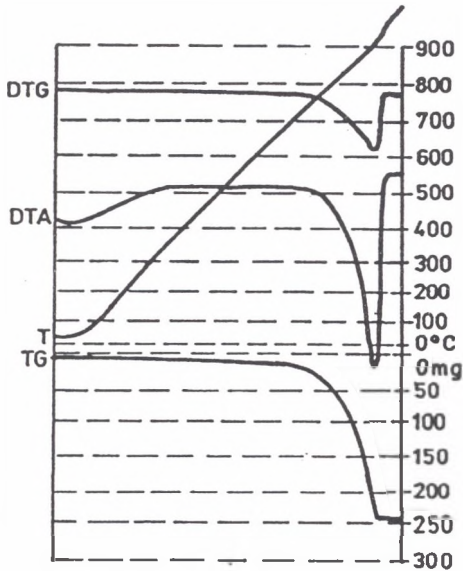
W niektórych partiach skały dostrzega się domieszki związków żelaza.

Skład chemiczny uśrednionej próbki odpadu zestawiono w tabeli 1.

Wyniki analizy mikroskopowej i chemicznej potwierdzone zostały badaniami derywato-graficznymi i rentgenostrukturalnymi.

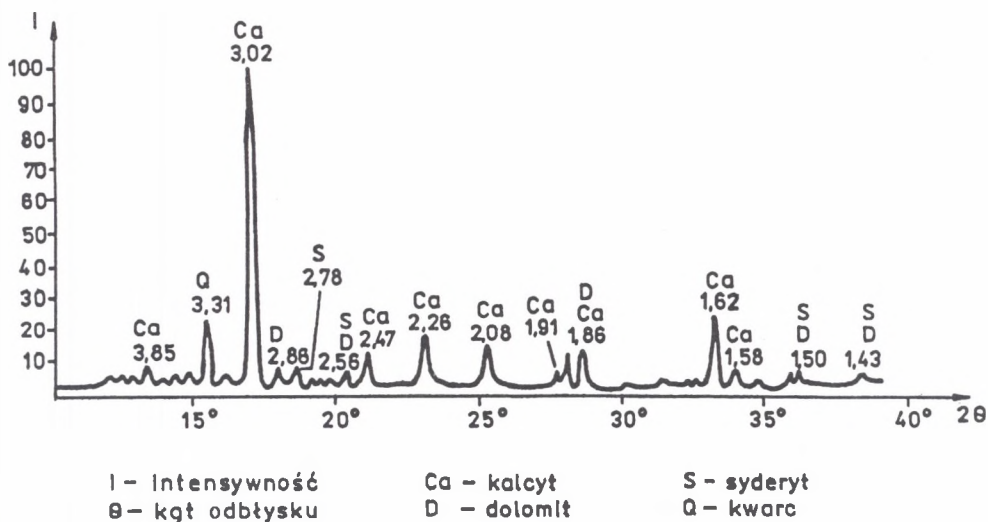
Analiza derywato-graficzna wykazała występowanie w skale kalcytu (ubytek masy- 238,8mg-39,8%) (rys. 1), natomiast dolomitu, syderytu, kwarcu i minerałów ilastych ze względu na niską zawartość, tą metodą nie zidentyfikowano.

Analiza rentgenostrukturalna wykazała obecność w skale kalcytu, dolomitu, syderytu i kwarcu (rys. 2). Niskie piki dolomitu, syderytu i kwarcu potwierdzają ich niewielki udział.



Rys. 1. Derywogram- odpad-kamień wapienny „F”

Fig. 1. Derivatogram of limestone's waste „F”



Rys. 2. Dyfraktogram- odpad-kamień wapienny „F”
 Fig. 2. X-ray diffraction of limestone's waste „F”

Tabela 1

Wyniki analizy chemicznej
 uśrednionej próbki

Rodzaj oznaczenia	% wag.	st. mol.	Ca/Mg
SiO ₂	2.42	403	68
Al ₂ O ₃	0.83	81	
Fe ₂ O ₃	1.38	86	
CaO	53.58	9567	
MgO	0.67	167	
MnO	0.22	25	
Na ₂ O	0	0	
K ₂ O	0	0	
Wilgoć	0.06	33	
Straty prażenia	41.11	22838	
	100.27		

W oparciu o oznaczony skład fazowy wyliczono z analizy chemicznej udziały poszczególnych faz mineralnych (tab.2).

Tabela 2

Skład mineralny uśrednionej próbki
na podstawie analizy chemicznej

Nazwa mineralu	Skład chemiczny mineralu	Udział w stos. wag.	Udział procentowy
Kalcyt CaCO_3	CaO- 9400 CO ₂ - 9400	18800	92,57 %
Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	CaO- 167 MgO- 167 2CO ₂ - 334	668	3,29 %
Syderyt FeCO_3	FeO- 86 CO ₂ -86	172	0.85 %
Rodochrozyt MnCO_3	MnO- 25 CO ₂ - 25	50	0.25 %
Kaolinit $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{O H}]_8$	2Al ₂ O ₃ - 81 4SiO ₂ -162 4H ₂ O- 162	405	2.00 %
Kwarc SiO_2	SiO ₂ - 241	214	1.05 %
Suma		20309	100 %

W przeliczeniu analizy chemicznej na skład mineralny część CaO włączono wraz z MgO do dolomitu, resztę do kalcytu, FeO do syderytu, MnO do rodochrozytu, natomiast Al₂O₃, częściowo SiO₂ i H₂O do kaolinitu.

W klasyfikacji Chilingara (tab.4) [2] próbka uśredniona reprezentuje wapien dolomityczny.

W próbkach punktowych 1-8 oznaczono zawartości CaO i MgO w celu zobrazowania zmienności wielkości CaO i MgO w odpadzie (tab. 3).

Tabela 3

Wyniki analiz CaO i MgO próbek 1-8,
oraz wyliczony z tych analiz stosunek Ca/Mg

Numer próbki	CaO		MgO		Ca/Mg
	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	
1	42.62	7610	0.41	102	88
2	39.32	7021	0	0	-
3	52.06	9296	0.8	200	55
4	54,04	9650	1.8	450	35
5	52.56	9385	0.22	55	203
6	54,64	9757	2.1	525	35
7	52,97	9459	0.94	235	63
8	54,59	9748	5.03	1257	13

Wyniki analiz CaO i MgO wybranych próbek oraz obliczony stosunek Ca/Mg wskazują na zróżnicowanie chemiczne badanego materiału. W klasyfikacji G.V. Chilingara (1957) próbka 1 to wapień dolomityczny, a 5- wapień. Próbki 3, 4, 6 i 7 - to wapienie dolomitowe, natomiast próbka 8 - to wapień silnie dolomitowy.

Tabela 4

Klasyfikacja wg G.V. Chilingara (1957)

Nazwa skały	Stosunek Ca/Mg
dolomit magnezowy	1.0-1.5
dolomit	1.5-1.7
dolomit wapnisty	1.7-2.0
dolomit wapienny	2.0-3.5
wapień silnie dolomitowy	3.5-16.0
wapień dolomitowy	16.0-60.0
wapień dolomityczny	60.0-105.0
wapień kalcytowy	powyżej 105.0

3. Podsumowanie

Badany materiał jest odpadem wielofazowym zbudowanym z okruchów wapienia z podwyższoną zawartością dolomitu, kwarcu lub chalcedonu i skaleni, oraz drobnoziarnistej masy ilasto-marglistej.

Zgodnie z klasyfikacją strukturalną Folka (tab.5) [2], reprezentuje on wapień allochemiczny sparytowy. Według klasyfikacji chemicznej Chilingara (tab.4) [2] jest to wapień dolomityczny, miejscami dolomitowy.

Badany odpad w aktualnej klasie ziarnowej kwalifikuje się w oparciu o skład mineralny jako dodatek do produkcji cementu. Ze względu na obecność magnezu, krzemionki i domieszki ilastej należałoby z frakcji 0-25 mm wydzielić klasę poniżej 0,2mm jako dobry nawóz wapienno-magnezowy.

Tabela 5

Klasyfikacja wapieni i dolomitów wg R.L. Folka (1959, 1962)

	Wyszczególnienie		Wapienie i słabo zdolomityzowane wapienie				Dolomity	
			wapenie allochemiczne		mniej niż 10% allochemów - wapienie ortochemiczne		ślady allochemów	Dolomity
			więcej niż 10% allochemów	przewaga cementu nad miękim	od 1-10% allochemów	mniej niż 1% allochemów		
udział	więcej niż 25%	intraklastów	intraspartyt	intraspartyt	intraalklasty		drobno-kryształyczny z intraklastami	średniokryształiczny
allochemów	więcej niż 25%	ooidów	oospartyt	oospartyt	ooidy	ooidy	grubokryształiczny z ooidami	-
			oospartudyt	oospartudyt	allochemów	oospartudyt	mikryty diamikryty	-
(w % obj.)	niżej 25%	stosunek bioklasów do peloidów	biopartyt	biopartyt	elementy	lub	krytykryształiczny z bioklastami	-
25%			biopartudyt	biopartudyt	szkieletowe peloidy	dolomit kryty	-	
	niżej 25%	stosunek bioklasów do onkoidów	pelospartyt	pelospartyt	peloidy	onkoidy	-	drobnokryształiczny
	niżej 25%	stosunek bioklasów do onkoidów	onkospartyt	onkospartyt	onkomikryty	onkospartudyt	-	

LITERATURA

1. Kubicz A., Kielski A.: Ocena krajowych złóż wapieni jako surowców do produkcji wapiennych materiałów ogniotrwałych. *Ceramika* 25,1976.
2. Kozłowski K., Łapot W.: Petrografia skał osadowych. Skrypty Uniwersytetu Śląskiego Nr 440, Katowice 1989.
3. Lysek N.: Wybrane zagadnienia z technologii wypalania wapna w piecach szybowych 100°C w Tarnowie Opolskim. *Cement Wapno Gips* 4/1995.
4. Lysek N.: Wybrane zagadnienia związane z produkcją sorbentów węglanowych dla instalacji odsiarczania spalin w Śl.Z.P.W. „OPOLWAP” SA. *Cement Wapno Gips* 4/1994.
5. Małolepszy J., Brylicki W., Lysek N.: Wapno palone w ZPW „Tarnów Opolski” jako surowiec do produkcji betonów komórkowych. *Cement Wapno Gips* 1-2/1990.
6. Małolepszy J., Brylicki W., Lysek N.: Wapno palone w ZPW „Tarnów Opolski” jako surowiec do produkcji betonów komórkowych. Część 2. *Cement Wapno Gips* 12/1990.
7. Szmiczjiew P., Szykiewicz A., Sowiński L.: Szczegółowe rozpoznanie budowy geologicznej i kopaliny- źródłem racjonalnego wykorzystania złoża na przykładzie kamieniołomu wapieni w Tarnowie Opolskim. *Górnictwo Odkrywkowe XXXVIII* 1996, 3.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Tadeusz Kapuściński

Abstract

The introduction of article performs different possibilities of utilization limestones from 'Tarnów Opolski' limestone mine in various parts of industry and agriculture.

They are especially used in house building, road building, in cement industry, coal industry, chemical industry and also in desulfurization of flue gases.

In agriculture they are used for fertilizing soils and it is also an additional component of animals' food.

The article describes the results of mineralogical-chemical investigations of limestone's waste from „Tarnów Opolski” limestone mine.

There are six fractions A, B, C, D, E and F which are produced in this limestone mine. The investigated material is the smallest one (F: 0-25mm). Because of high contents of SiO_2 and variable contents of MgO this material is left on waste dump.

The article performs macroscopic and microscopic characterization and also chemical, differential thermal and X-ray analysis of this material.

The macroscopic and microscopic properties permit to classify this rock in different structural classification of Folk [2] which is shown in table 5.

The results of chemical, differential thermal and X-ray analysis performed in figures 1 and 2 helped to define quantity of calcite and dolomite in different samples chosen from investigating waste. It permits to classify this material in chemical classification of Chilingar (table 4) [2].