

Anna KOLASA
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA ODPADÓW PRZERÓBCZYCH SKAŁ MAGMOWYCH OKOLIC KRAKOWA

Streszczenie. Przedstawiono wyniki badań petrograficznych odpadów powstających w czasie przeróbki diabazów złoża „Niedźwiedzia Góra” i porfirów kwarcowych złoża „Zalas” (okolice Krakowa) na kruszywa łamane. Podano ich skład mineralny, granulometryczny i chemiczny oraz wyniki badań technologicznych wskazując na możliwości zastosowania do celów ceramiki budowlanej i innych.

UTILISATION POSSIBILITIES OF WASTES FROM IGNEOUS ROCKS PROCESSING IN SOME QUARRIES NEAR KRAKÓW

Summary. Results are presented of petrographic studies on wastes originating from production of broken aggregates from porphyries in Zalas and diabases in Niedźwiedzia Góra quarries (Kraków vicinity). Mineralogical and chemical compositions, and technological properties are presented which demonstrate possibility of waste utilisation as raw materials for ceramic products and others.

1. Wprowadzenie

W ostatnich latach, z różnych powodów, stale zmniejsza się liczba eksploatowanych złóż skał magmowych do produkcji kruszyw łamanych. W południowej części Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej, znanej z licznych wystąpień skał jak: porfiry kwarcowe, melafiry, diabazy, trachity oraz tufy i tufity, eksploatowane są obecnie jedynie dwa złoża: diabazów w Niedźwiedziej Górze i sąsiadujących z nimi porfirów kwarcowych w Zalasi położone w okolicach Krakowa [1]. Są one efektem wulkanizmu karbońsko-permskiego, który w różnych etapach generował magmę o odmiennym składzie mineralogiczno-chemicznym [2]. Do najstarszych skał należą diabazy z Niedźwiedziej Góry, a porfiry kwarcowe z Zalasu są wynikiem końcowych, dolnopermskich cykli wulkanicznych. Charakteryzują się one korzystnymi parametrami fizyczno-mechanicznymi, tj.: bardzo dużą wytrzymałością na ściskanie, bardzo małą ścieralnością i nasiąkliwością, wysoką gęstością pozorną stanowiąc doskonały surowiec do produkcji kruszyw łamanych różnych

asortymentów [3]. Produkowane w zakładach przerobczych grysy diabazowe, kliniec, tłuczeń oraz kruszywa porfirowe: kamień łamany sortowany, tłuczeń, kliniec są stosowane w budownictwie ogólnym, drogowym, kolejowym i hydrotechnicznym.

2. Charakterystyka skał złóż dających odpady przerobcze

Eksplloatowane diabazy złoża „Niedźwiedzia Góra” makroskopowo są barwy ciemnoszarej do czarnej z barwnymi nalotami tlenków żelaza i manganu, których zawartość rośnie w partiach złoża objętych wtórnymi przeobrażeniami. Stąd odmiany świeże odróżnia się makroskopowo od zwietrzałych, o gorszych parametrach fizyczno-mechanicznych. Diabazy mają strukturę drobnokrystaliczną – afanitową. Reprezentują kilka odmian petrograficznych: diabazy piroksenowe, diabazy oliwinowe i diabazy przeobrażone z epidotem [4]. Najczęściej występują odmiany piroksenowe – hiperstenowe (doleryty). Są one zbliżone do trachyandezytów ze względu na małą zasadowość plagioklazów.

Porfiry kwarcowe złoża „Zalas” ze względu na barwę makroskopowo tworzą dwie odmiany różniące się stopniem zwietrzenia. Porfir szarozielonkawy jest świeży, a porfir rdzawoczerwony zwietrzały o miernych własnościach fizyczno-mechanicznych. Pod względem petrograficznym są to ryodacyty zbudowane z prakryształów skaleni, biotyту i kwarcu zatopionych w cieście skalnym [5].

Ograniczone zasoby przemysłowe obu skał w ilościach 4 692 tys. ton dla diabazu złoża „Niedźwiedzia Góra” i 36 276 tys. ton dla porfiru złoża „Zalas” skłaniają do racjonalnej gospodarki przez stosowanie rozwiniętej przeróbki surowców na kruszywa łamane odpowiadające rosnącym wymaganiom w drogownictwie i budownictwie ogólnym [6]. Przeróbka diabazów i porfirów na kruszywa łamane polega na kruszeniu, odmywaniu i przesiewaniu materiału na sucho i mokro w celu uzyskania produktu o wymaganej granulacji. Powstają wówczas odsiewki stanowiące odpady przerobcze. W zakładzie przerobczym diabazu w Niedźwiedziej Górze pracująca w ciągu technologicznym płuczka kieruje odpad (frakcja 0-5 mm) do osadnika. Nosi on handlową nazwę miału stabilizacyjnego. W okresie zimowego wyłączenia płuczki całość odpadów zawierających frakcję poniżej 31,5 mm kierowana jest na hałdę zewnętrzną. W 1998 r. przy wydobyciu 137 tys. ton diabazu ilość odpadów przerobczych wynosiła 6,3 tys. ton.

W zakładzie przerobczym porfirów w Zalasię w zależności od jakości kopaliny stosuje się również sezonowe płukanie określonych frakcji ziarnowych lepszego surowca i rozdział na frakcje 0-16 mm. Powstają wówczas odpady w postaci suchych odsiewek oraz odpad popłuczkowy (0-15 mm) – miał stabilizacyjny – kierowany do osadnika. Odsiewki 0-16 mm są hałdowane. Przy rocznym wydobyciu w 1998 r. 691 tys. ton porfiru ilość odpadów przerobczych wynosiła 0,42 tys. ton [6].

Wymienione rodzaje odpadów przerobczych diabazów złoża „Niedźwiedzia Góra” i porfirów złoża „Zalas” stanowiły materiał przedstawionych poniżej badań. W ich rezultacie ustalono charakterystykę petrograficzno-chemiczną odpadów stosując metody mikroskopowe w świetle przechodzącym, skaningowe, analizy granulometrycznej na mokro i sucho, sedymentacyjne, rentgenograficzne i chemiczne. Uzyskane wyniki były podstawą do typowania materiału do badań technologicznych w celu określenia ewentualnej przydatności w ceramice budowlanej.

Badania były wykonane w Katedrze Złóż Surowców Skalnych Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej i dofinansowane z dotacji Komitetu Badań Naukowych jako prace własne nr 10.140.320, 10.140.151 i statutowe nr 11.11.140.61.

3. Odpady przerobcze diabazu złoza „Niedźwiedzia Góra”

Próbki do badań zostały pobrane z różnych miejsc osadnika, zarówno w czasie jego pracy, jak i w okresie dłuższych wyłączeń. Reprezentują one odpady piaszczyste barwy szaroczarnej i przewarstwienia mułkowo-ilaste barwy zielonej. Z haldy wewnętrznej pobrano próbkę barwy brunatnej o charakterze żwirowo-piaszczysto-ilastym wydzielając do analizy chemicznej tylko składnik piaszczysto-ilasty [7].

Ze względu na uziarnienie oznaczone metodą sitową i sedymentacyjną, stosując klasyfikację F.P. Sheparda i Łydki [8,9], wyróżniono następujące typy odpadów:

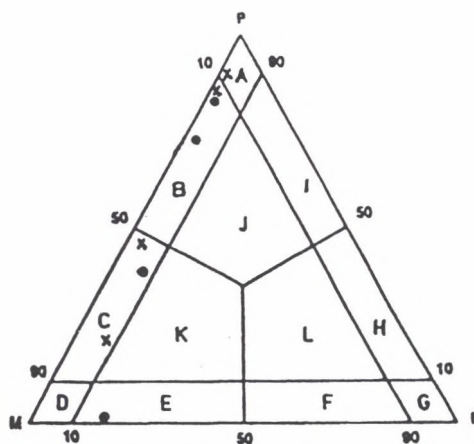
1. Piaszki mułkowe z osadnika z domieszką frakcji żwirowej w ilości 4,21-6,65% wag. Zawartość frakcji mułkowej stanowi od 15,30 do 25,95 % wag., a ilastej od 2,12 do 2,35% wag.
2. Mułki z osadnika. Wyróżniono mułki piaszczyste i mułki ilaste stanowiące przewarstwienia w masie osadu. W mułkach piaszczystych frakcja ilasta stanowi 6,25% wag., a w mułkach ilastych 18,44% wag.
3. Żwiry piaszczysto-mułkowe z haldy wewnętrznej. Składnik okruczowy >2 mm stanowi 44,17% wag. Zawartość frakcji piaskowej wynosi 40,36% wag., frakcji mułkowej – 13,30% wag., a frakcji ilastej – 2,17% wag.

Zwraca uwagę silna agregatyżacja osadów mułkowo-ilastych scementowanych substancją bezpostaciową, której obecność zarejestrowano rentgenograficznie. Pozycję odpadów na trójkącie składu granulometrycznego F.P. Sheparda i K. Łydki przedstawiono na rys. 1.

Badania petrograficzne wykazały, że w tych samych frakcjach ziarnowych różnych odpadów występują takie same składniki mineralne [10]. Różnice dotyczą tylko proporcji ilościowych. We frakcjach < 2 μm występuje m.in. substancja ilasta seladonit/smektyt typu Ca/Mg z niewielką ilością pakietów niepęczniejących. Odpady budują następujące składniki mineralne:

- ziarna diabazów różnych kształtów zbudowane z plagioklazów, piroksenów, minerałów rudnych, apatytu oraz pseudomorfoz po oliwinie i szklawie wulkanicznym,
- ziarna mineralów skałotwórczych diabazów, głównie: andezyn i oligoklaz, skalenie potasowe, pirokseny (hipersten, diopsyd, augit), minerały rudne (magnetyt), apatyt, które objęte są przeobrażeniami,
- agregaty złożone z mineralów ilastych (seladonit, smektyt), chalcedonu i mineralów węglanowych z brunatnymi związkami żelaza, które powstały w wyniku wtórnych, metasomatycznych przeobrażeń hydrotermalnych oliwinów i szklawa,
- pojedyncze ziarna kwarcu, agregaty kwarcowe, ziarna włóknistego i mikrokryształicznego chalcedonu oraz ziarna węglanów.

Skład chemiczny odpadów jest zróżnicowany i zależy od uziarnienia (tab.1). Podstawowymi składnikami chemicznymi są: krzemionka ($\text{SiO}_2 = 55,84 - 56,79\%$ wag.), glina ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,92 - 13,14\%$ wag.) i żelazo ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 12,14 - 12,58\%$ wag.). Odpady z osadnika zawierają więcej SiO_2 , Fe_2O_3 , CaO i MgO niż świeże odmiany diabazów, ponieważ budują je głównie zwietrzałe partie skał. Podobny skład chemiczny mają piaszki mułkowe i mułki piaszczyste o podobnym uziarnieniu. Zdecydowanie różnią się chemizmem mułki



Rys.1. Pozycja odpadów przerobczych na trójkącie klasyfikacyjnym składu granulometrycznego Sheparda (1973) i Łydki (1985):

A – piasek, B – piasek mułkowy, C – mułek piaszczysty, D – mułek, E – mułek ilasty, F – il mułkowy, G – il, H – il piaszczysty, I – piasek ilasty, J – piasek mułkowo-ilasty;

x – próbki odpadów przerobczych porfiru z Zalas,

• – próbki odpadów przerobczych diabazu z Niedźwiedziej Góry

Fig.1. Granulometric characterization of processing wastes (plot after Shepard (1973) et Łydko (1985).

A – sand, B – silty sand, C – sandy silt, D – silt, E – clayey silt, F – silty clay, G – clay, H – sandy clay, I – clayey silt, J – silty-clayey sand;

x – samples of processing wastes from Zalas,

• – samples of processing wastes from Niedźwiedzia Góra

Tabela 1

Przykładowy skład chemiczny odpadów przerobczych diabazu żłóża „Niedźwiedzia Góra” i porfiru żłóża „Zalas” [% wag.]

Składnik	Odpady diabazowe		Odpady porfirowe	
	piasek mułkowy	mułek ilasty	piasek mułkowy	mułek piaszczysty
SiO ₂	56,79	51,04	75,84	62,94
TiO ₂	0,08	0,07	0,03	0,10
Al ₂ O ₃	12,92	15,23	5,46	12,88
Fe ₂ O ₃	12,14	13,86	2,74	3,80
CaO	6,56	6,27	3,63	6,04
MgO	3,50	3,42	1,41	1,58
K ₂ O	1,37	1,18	3,90	3,01
Na ₂ O	3,57	3,09	4,36	3,17
MnO	0,29	0,32	0,06	0,19
Straty prażenia	2,78	5,52	2,57	6,29
Suma	100,00	100,00	100,00	100,00

ilaste. Wykazują obniżenie zawartości SiO_2 , Na_2O , K_2O . Obecność w ich składzie minerałów ilastych z silnym pigmentem żelazistym powoduje wzrost zawartości Fe_2O_3 do 13,86%, MgO – 3,50%, Al_2O_3 – 15,23% i strat prażenia – 5,52%. Duża zawartość Fe_2O_3 wskazuje, że żelazo jest wtórnego pochodzenia z rozkładu piroksenów i oliwinów.

4. Odpady przeróbcze porfiru złoża „Zalas”

Przedmiotem badań były próbki odpadów pobrane z osadnika zalanego, a później częściowo wyłączanego. Mają one charakter odpadów piaszczystych barwy czerwonej i odpadów mulkowo-piaszczystych. Pobrano również próby z hałdy odpadów suchych o charakterze odpadów żwirowych barwy szaroczerwonej wydzielając do analizy chemicznej tylko składnik drobnoziarnisty. Wszystkie próbki reagują z HCl.

Wyniki uziarnienia odpadów były podstawą ustalenia pozycji próbek na trójkącie klasyfikacyjnym składu granulometrycznego (rys.1). Wydzielono typy odpadów:

1. Piaszki z osadnika o zawartości frakcji mulkowej 7,88%, ilastej 0,37% wag.
2. Piaszki mulkowe z osadnika o zawartości frakcji mulkowej 11,06%, ilastej 0,65% wag.
3. Mulki piaszczyste z osadnika o różnej zawartości frakcji mulkowej w ilości 51,91 – 66,57% wag. i różnym stopniu zailenia w granicach 4,37 – 8,35% wag.
4. Żwirry piaszczysto-mulkowe z hałdy odpadów suchych. Składnik okrucowy > 2 mm stanowi 83,00%. Zawartość frakcji mulkowej wynosi 9,43%, ilastej 0,40% wag.

Głównymi składnikami mineralnymi są:

- ostrokrawędziste okrucy porfiru (83,1% obj.): głównie ciasto skalne zbudowane z kwarcu, skaleni, pobocznie biotytu i minerałów rudnych,
- ziarna minerałów skalotwórczych (11,8% obj.): skalenie, biotyt i kwarc. Płagioklasy i biotyt są w różnym stopniu zmienione, aż do wtórnych minerałów,
- ziarna wtórnych minerałów (5,1% obj.) reprezentowane przez minerały węglanowe, substancję ilastą (seladonit, smektyt, kaolinit), chloryty, tlenki i wodorotlenki żelaza przeświecające brunatnoczerwono i minerały tytanu.

Frakcje mulkowo-ilaste odpadów buduje pelit kwarcowy i mieszanina substancji ilastej (smektyt, illit, kaolinit, hydromuskowit) z domieszką węglanów i barwiących całość związków żelaza. Minerale ilaste tworzą też samodzielne skupienia (kaolinit). Chemizm odpadów przeróbczych porfiru z Zalasu różnicuje odpady w zależności od uziarnienia, podobnie jak miało to miejsce przy odpadach diabazowych. Podstawowe składniki chemiczne mają wartości: SiO_2 : 62,94 – 81,33%, Al_2O_3 : 4,84 – 12,88%, Fe_2O_3 : 2,32 – 3,80% wag. Wyższe zawartości Al_2O_3 i Fe_2O_3 odpowiadają odpadom o charakterze mulków, co jest związane z ich specyficznym składem mineralnym. Obecność CaO i MgO powodują węglany z jurajskiego nadkładu oraz wtórnego pochodzenia.

5. Wstępne badania technologiczne odpadów przeróbczych diabazu i porfiru

Przeprowadzona charakterystyka petrograficzno-chemiczna wykazała, że materiałem do badań ceramicznych mogą być:

- odpad przeróbczy ze złoża „Niedźwiedzia Góra” stanowiący diabazowy mulek ilasty zawierający 81,30% wag. frakcji mulkowej i 18,44% wag. frakcji ilastej [7],

- odpad przerobczy ze złoża „Zalas” będący porfirowym mułkiem piaszczystym o zawartości 66,57% wag. frakcji mułkowej i 8,35% frakcji ilowej [11].

Obie próbki po zarobieniu wodą wykazują własności plastyczne. Badania przeprowadzono w stanie niewypalonym oznaczając: wodę zarobową, skurczliwość suszenia i wytrzymałość mechaniczną na zginanie i po wypaleniu próbek w temperaturze maksymalnego spiecenia oznaczając: nasiąkliwość wodną, skurczliwość wypalania i wytrzymałość mechaniczną na zginanie. Wyniki podano w tab. 2.

Tabela 2

Wyniki wstępnych badań technologicznych odpadów przerobczych diabazu złoża „Niedzwiedzia Góra” i porfiru złoża „Zalas”

Rodzaj próbki	Wz %	Ss %	Rg MPa	Tw °C	Sc %	Nm %	Rg MPa	Kolor
Diabazowy mułek ilasty				900	0,9	23,1		Jasnobrązowy
				1000	1,8	13,6		Czerwonobrązowy
	43,1	10,8	6,0	1100	10,8	1,5	37,1	Ciemnobrązowy
Porfirowy mułek piaszczysty				900		14,5		Jasnobrązowy
				950		14,5		Jasnobrązowy
				1050		14,2		
	25,8	3,8	2,2	1100	5,4	12,0	15,3	czerwonobrązowy

Objaśnienia: Wz – woda zarobowa, Ss – skurczliwość suszenia, Rg – wytrzymałość mechaniczna na zginanie, Tw – temperatura wypalania, Sc – skurczliwość całkowita, Nm – nasiąkliwość moczenia

Zawartość wody zarobowej rzędu 43,1%, będąca miernikiem stopnia plastyczności, klasyfikuje diabazowy mułek ilasty do surowców bardzo plastycznych. Wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu rzędu 6,0 MPa, w porównaniu z wartościami 2,5-3,0 MPa dla glin kamionkowych, należy do bardzo wysokich. Skurczliwość suszenia (10,8%), odpowiedzialna za skłonność surowca do deformacji, jest wyższa niż dla glin kamionkowych (4-6%). Surowiec po wypaleniu w 1100°C wykazuje wytrzymałość na zginanie rzędu 37,1 MPa. Charakterystyczne właściwości topnikowe wynoszą: t spiekania = 1100°C, t mięknięcia = 1150°C, t topnienia = 1200°C. Próba wykorzystania surowca do szkliwienia wyrobów w temperaturze około 1200°C dała dobry wynik.

Z badań wynika możliwość wykorzystania odpadów przerobczych diabazów gromadzonych w osadniku do:

1. sporządzania mas fajansowych płytkowych wypalanych w temp. 1000-1060°C i mas kamionkowych wypalanych w temp. 1150-1200°C w piecach rolkowych w szybkim cyklu, jako składnika zwiększającego wytrzymałość po uformowaniu i dającego szybki stopień spiecenia tworzywa. Udział surowca odpadowego w zestawach mas mógłby stanowić około 10-25% zależnie od rodzaju masy i stosowanej technologii;
2. stosowania jako taniego, niefrytowanego, jednoskładnikowego szkliwa lub wykorzystania go w wieloskładnikowych zestawach szkliw brązowych lub czarnych o temp. wypalania 1150-1200°C.

Badania własności technologicznych odpadów przerobczych porfirów z Zalasu wykazały, że porfirowy mułek piaszczysty jest surowcem średnioplastycznym, o wielkości wody zarobowej rzędu 25,3%. Wytrzymałość mechaniczna na zginanie w stanie suchym rzędu 2,2 MPa jest podobna do glin, jak i niewielka skurczliwość suszenia równa 3,8%. Jest to cecha pożądana w produkcji wyrobów ceramiki czerwonej – budowlanej. Po wypaleniu

surowiec wykazuje średnią wytrzymałość na ściskanie w temperaturze wypału 1100°C wynoszącą 15,3 MPa.

Wyniki badań wskazują na możliwości wykorzystania odpadów przerobczych porfiru z Zalas:

- 1) do produkcji wyrobów ceramiki budowlanej – grubościennych, o czerepie porowatym, tj. cegły pełnej,
- 2) do sporządzania mas fajansowych na płytki okładzinowe w temperaturze wypalania 1050°C.

6. Zakończenie

W czasie produkcji kruszywa łamanego wysokiej jakości w kopalni diabazu „Niedźwiedzia Góra” i porfiru „Zalas” powstają odpady przerobcze w postaci suchych odsiewek gromadzone na hałdach oraz odpady popłuczkowe kierowane do osadników. Ustalono, że w większości odpady przerobcze buduje materiał ze zmienionych partii złoża porfiru i diabazu. Odpady w osadnikach mają charakter osadów piaszczysto-mułkowo-ilastych. Grubsze frakcje budują okruchy skał macierzystych i ziarna ich minerałów skałotwórczych. Frakcje mułkowo-ilaste stanowią mieszaninę pelitu kwarcowego i wtórnych minerałów ilastych, węglanowych i żelazistych. Odpady przerobcze mogą być wykorzystane do różnych celów:

1. W całości stanowią pozanormatywny odpad stabilizujący stosowany do prac inżynierskich, budowy dróg i rekultywacji terenów zdeformowanych.
2. Materiał z osadników można zagospodarować po ich wyłączeniu i częściowym osuszeniu. Porfirowe mułki piaszczyste i diabazowe mułki ilaste mogłyby stanowić surowiec do produkcji ceramicznych materiałów budowlanych, jak:
 - wyroby grubościenne (cegła pełna),
 - masy fajansowe i kamionkowe do produkcji płytek,
 - zestawy jedno- i wieloskładnikowe szklivi ciemnych.

Podstawowym kryterium wykorzystania jest jednak aspekt ekonomiczny podejmowanych działań.

LITERATURA

1. Kolasa A.: Złoże diabazów w Niedźwiedziej Górze. Materiały II Konf. Nauk. Kraków – Mogilany, 25-26. 09. 1997 nt. „Badania podstawowe w geologii Sudetów, Karpat i Gór Świętokrzyskich. Wyd. GGiOŚ, AGH, Kraków 1997.
2. Harańczyk C.: Wulkanizm rejonu Krzeszowic. Przewodnik LX Zjazdu Pol. Tow. Geol., Wyd. AGH, Kraków 1989.
3. Kamieński M., Rutkowski J.: Surowce skalne. [W:] Surowce mineralne rejonu krakowskiego. Wyd. Geol., Warszawa 1975.
4. Wolska A.: Skład petrograficzny i chemiczny diabazu z Niedźwiedziej Góry. Przeg. Geol. 7. 1984.
5. Gradziński R., Gradziński M.: Budowa geologiczna i rzeźba. Wyd. Zarząd Zespołu Jurajskich Parków Krajobrazowych, Kraków 1994.

6. Bilans zasobów kopalin i wód podziemnych w Polsce wg stanu na 31.XII.1998, 1999, PIG Warszawa.
7. Kolasa A.: Ocena petrograficzna odpadów przerobczych diabazu ze złoża „Niedźwiedzia Góra” pod kątem ich wykorzystania. Gosp. Sur. Miner., t.14, z.4, Kraków 1998.
8. Shepard F.P.: Submarine Geology. Harper and Bross, New York 1973.
9. Łydka K.: Petrologia skał osadowych. Wyd. Geol., Warszawa 1985.
10. Kolasa A.: Charakter mineralogiczny odpadów przerobczych porfirów z Zalasu. Arch. Kat. Złóż Sur. Skal., AGH, Kraków 1998.
11. Kolasa A.: Ocena możliwości wykorzystania odpadów przerobczych porfiru z Zalasu. Arch. Kat. Złóż Sur. Skal., AGH, Kraków 1999.

Recenzent: Dr inż. Zdzisław Adamczyk

Abstract

Among the numerous occurrences of volcanic rocks in the vicinity of Kraków only two sites are under exploitation: diabases in Niedźwiedzia Góra and porphyres in Zalas. The wastes originating during production of broken aggregates are dry undergrains and washings which are stored in ponds.

Mineralogical and geochemical studies revealed that the wastes include sand, silt and clay fractions. Coarser fractions comprise fragments of source rocks (porphyry, diabase) as well as grains of rock-forming minerals (quartz, feldspars, biotite, iron minerals) whereas the silt and clay fractions consist of quartz pelite, clay minerals and iron oxides/hydroxides.

Studies on technological properties point out that wastes are plastic and show good mechanical properties. Thus, they can be utilised for manufacturing of various ceramic products: bricks, faience, stoneware and others.