

ZŁOŻE PORFIRU W ZALASIE - PROBLEM KOPALIN TOWARZYSZĄCYCH NADAL AKTUALNY?

THE "ZALAS" PORPHYRY DEPOSIT - PROBLEM OF ACCOMPANYING MINERALS STILL CURRENT?

Elżbieta Hycnar, Tadeusz Ratajczak – Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii AGH, Kraków

Marek Nieć - Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków

Skąły nadkład porfirów w Zalasie są urozmaicone litologicznie. Stanowią je zróżnicowane petrograficznie utwory węglanowe (wapienie i margle), piaskowce, piaski, lessy. Niektóre z tych odmian od momentu udokumentowania złoża stanowiły przedmiot zainteresowania surowcowego. Próbowano je wykorzystywać jako kopaliny użyteczne mogące mieć zastosowanie w przemyśle cementowym, rolnictwie czy do wytwarzania kruszyw. W efekcie tego uzyskały miano kopaliny towarzyszących. Jednak brak zainteresowania ze strony potencjalnych użytkowników spowodował, że w 2000 roku status ten utraciły. Do problematyki tej ponownie powrócono. Przeprowadzono badania zmierzające do wykazania możliwości ich wykorzystania w charakterze sorbentów służących oczyszczaniu gazów poelektrownianych z połączeń SO_2 w technologiach fluidalnego spalania węgla. Dały one pozytywny rezultat. Okazało się, że jurajskie wapienie z Zalas nadają się do wytwarzania mączki wapiennej.

The cover of porphyry "Zalas" deposits contains diverse rocks: limestones and marls, sandstones, sands, loesses. Some of these rocks have been the subject of interest since the Zalas deposit was documented. Since the cover rocks were applied in the cement industry, agriculture and the production of aggregates, they were called associated minerals. In 2000 due to lack of demand they were not used in the industries. At the present time the interest in this material has returned. The limestones from the cover of the deposit have been studied to determine their sorption properties and possible application as sorbents for the purification of power plant gases with SO_2 in fluid coal combustion technology. These studies have been a success, i.e. the Jurassic limestones from the "Zalas" deposit can be used for the production of lime flour.

Słowa kluczowe: złożo porfiry "Zalas", kopaliny towarzyszące, sorbenty węglanowe

Key words: „Zalas” porphyry deposit, accompanying minerals, carbonate sorbents

Wprowadzenie

Złożo porfiry w Zalasie występuje w postaci intruzji magmowej zbliżonej swą formą do lakkolitu. Jego zasoby udokumentowane zostały w dwóch polach – wschodnim i zachodnim. Bezpośrednią pokrywę porfiry stanowi zwietrzelnina tych skał. Nadkład jest natomiast zróżnicowany litologicznie. W części zachodniej porfir zalega niemal na powierzchni lub pod cienkim nadkładem czwartorzędowym. Natomiast we wschodniej partii chowa się pod utwory jurajskie. Wzrasta tutaj też miąższość czwartorzędu (Dokumentacja geologiczna ... 1978).

Sumaryczna miąższość nadkładu jest zmienna. Zależy w pewnym stopniu od morfologii terenu. Wynosi ona od kilku do ponad 20 metrów. Przedmiotem eksploatacji jest wschodni obszar złoża. Odkrywkowy ścianowy system prowadzony jest w trzech poziomach wydobywczych i dwóch nadkładowych.

Systemy eksploatacji i charakter procesów przerobczych spowodowały, że w różnych okresach działalności Kopalni nie ominęły jej problemy związane z kopalniami towarzyszącymi i mineralnymi surowcami odpadowymi.

Litologia utworów nakładu

Jak wspomniano, nadkład porfiry w Zalasie budują utwory jury i czwartorzędu. Osady jurajskie reprezentowane są przez utwory keloweju i dolnego oksfordu. Ich profil litologiczny w Zalasie wydaje się być kompletny (m.in. Zalas, Niedźwiedzia Góra ... 2000). Obejmuje on:

- klastyczne sedymenty keloweju m.in. piaski, piaskowce, piaszczyste wapienie;
- zróżnicowane facjalnie skały środkowego oksfordu. Są to wapienie (płytkowe, skaliste, uławiczone) i odmiany marglisto-wapienne. Czwartorzęd to obok rumoszu zwietrzelninowego porfiry, zmienne pod względem miąższości lessy i gliny lessowe. Część utworów nadkładu od dawna stanowiła przedmiot

Tab 1. Skład chemiczny (niepełny) skał węglanowych – wapieni oraz wapieni marglistych z nadkładu złoża porfiry w Zalasie (wg M.Niecia i T.Leśniaka 2000)

Tab 1. The chemical composition (not quite full) of the carbonate rocks - limestones and marly limestones of overburden "Zalas" porphyry deposits (by M. Nieć and T. Leśniak 2000)

Składnik	Odmiana skał i zawartość składnika (wag.)	
	wapienie	wapienie margliste i margle
SiO ₂	2,64 – 11,05 (5,07)	4,82 – 17,60 (10,10)
Al ₂ O ₃	0,62 - 1,50 (0,89)	0,87 – 3,31 (1,75)
Fe ₂ O ₃	0,55 – 1,30 (0,76)	0,75 – 1,70 (1,12)
CaO	46,34 – 52,45 (50,66)	40,08 – 50,36 (46,21)
MgO	0,66 – 1,06 (0,78)	0,86 – 1,35 (0,99)
Na ₂ O + K ₂ O	0,17 – 0,66 (0,32)	0,38 – 1,05 (0,56)
SO ₃	0,14 – 0,22 (0,15)	0,23 – 0,77 (0,33)

Tab. 2. Niepełny, uśredniony skład chemiczny skał węglanowych z nadkładu porfiry w Zalasie wg Dokumentacji geologicznej ... (1978)

Tab. 2. The chemical composition (not quite full, average) of the carbonate rocks from the overburden "Zalas" porphyry deposit according to „The geological documentation ...” (1978)

Składnik	Zawartość (% wag.)
SiO ₂	2,13 – 17,60 (8,64)
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	0,64 – 5,01 (2,15)
CaO	7,4 – 53,44 (45,46)
MgO	0,0 – 1,65 (0,73)
Na ₂ O + K ₂ O	0,17 – 1,05 (0,47)
SO ₃	0,11 – 1,81 (0,43)
CaCO ₃	13,24 – 94,70 (77,80)
MgCO ₃	1,34 – 2,82 (1,87)
CaCO ₃ + MgCO ₃	74,13 – 94,91 (86,86)

Uwaga: w nawiasach podano wartości średnie

badan surowcowych. Dotyczyło to przede wszystkim skał węglanowych oraz w mniejszym stopniu piaskowców. Te pierwsze w „Dokumentacji geologicznej ...” (1978) zostały zbadane w celu wykazania ich przydatności do:

- wytwarzania kruszywa łamanego,
- otrzymywania wapna rolniczego,
- na użytek przemysłu cementowego.

Wyniki tych badań sprawiły, że zarówno w „Dokumentacji geologicznej ...” (1978) jak i w kolejnych dodatkach do niej uznawano je za kopaliny towarzyszące. Ta sytuacja spowodowała z kolei, że od roku 2000 funkcjonowały one w „Bilansie Zasobów...” w takim właśnie charakterze.

Skały węglanowe

Kompleks skał węglanowych z nadkładu złoża porfiry w Zalasie jest w zasadzie dwudzielny. Obejmuje on:

- wyżej leżące skaliste wapienie płytowe, gruboławicowe o miąższości do 20 metrów,
- margle z wkładkami wapieni marglistych o miąższości od 3 do 7 metrów.

Podział ten znalazł swoje potwierdzenie w wynikach analiz chemicznych (tab. 1). Okazało się, że średnie zawartości CaO w wyróżnionych seriach wynoszą:

- wapienne od 46,3 do 52,4% wag.
- skały wapienno-margliste 40,1 – 50,3% wag.

Uzyskane rezultaty stanowią potwierdzenie wyników analiz chemicznych wapieni z „Dokumentacji geologicznej ...” (1978) – tabela 2. Znaczny interwał zawartości CaO (od 7,4 do 45,46% wag.) jest rezultatem sytuacji, w której dokonując tych badań, nie uwzględniono faktu ich znacznej zmienności facjalnej. Tym niemniej charakteryzuje je zdecydowana dominacja CaCO₃ (średnio 77,80% wag.).

Bardziej szczegółowe badania litologiczne, a zwłaszcza mineralogiczne pozwoliły wykazać zróżnicowanie petrograficzne tej serii skalnej (M. Nieć, T. Leśniak 2000). Wyróżniono w niej:

- wapienie skaliste,
- wapienne biohermy gąbkowe,
- wapienie gruboławicowe,
- margliste wapienie płytowe z przewarstwieniami margli,
- margle z wkładkami wapieni,
- wapienie piaszczyste.

Wyznaczone odmiany skał węglanowych charakteryzuje również zmienny skład chemiczny, a dotyczy to zwłaszcza zawartości CaO i SiO₂ (tab. 3).

Skaliste wapienie płytowe

Skały kompleksu wapiennego reprezentują odmiany masywne. Charakteryzuje je zwięzła tekstura. Odnaczają się zmiennym zabarwieniem. Są one szaro-kremowe, kremowo-żółte, a nawet brunatno-szare. Bywają silnie spękane, niekiedy zwietrzałe i częściowo skrasowiałe. Ich spagowe partie mają charakter marglisty. W tle skalnym makroskopowo wyróżnić można gniazdowe skupienia krystalicznego kalcytu, szczątki organiczne, nieliczne ziarna kwarcu.

Spotyka się wśród nich odmiany organodetrytyczne (biomikryty). W ich tle rozproszone są niezbyt liczne, sparytowe bioklasty reprezentowane przez igły gąbek, skorupki otwornic, kolce jeżowców oraz fragmenty skorup małż. Miejscami tną je dochodzące do 1 cm miąższości warstewki zbudowane z drobnosparytowego wapienia. Zdarza się, że warstewki te są zsylikowane i zawierają liczne owalne skupienia włóknistego chalcedonu o wielkości dochodzącej do 5 mm.

Seria wapienno-marglista

Serię wapienno-marglistą tworzą warstwy wapieni naprzemianległe z łupkami i łupkami marglistymi. Zalegają one w formie nafałdowanej, prawie poziomo leżącej płyty na wyrównanej powierzchni porfiry. Jest ona pocięta uskokami o zrzutach dochodzących do kilku metrów. Ich spagowe partie

Tab. 3. Zawartość CaCO₃, SiO₂ i części nierozpuszczalnych w odmianach skał węglanowych z nadkładu porfiry w Zalasie (wg M. Niecia i T. Leśniaka 2000)

Tab. 3. The content of CaCO₃, SiO₂ and the insoluble varieties of carbonate rocks of the overburden "Zalas" porphyry deposit (by M. Nieć i T. Leśniak 2000)

Odmiana skały	Składnik i zawartość	
	CaCO ₃	SiO ₂ i części nierozpuszczalne
wapienie skaliste	85,80	9,36
wapienne biohermy gąbkowe	87,25	6,97
wapienie gruboławicowe	91,44	6,12
wapienie płytowe margliste z wkładkami margli	85,20	9,31
margle z wkładkami wapieni	63,7	26,43
wapienie piaszczyste	71,03	23,55

są niekiedy rdzawo zabarwione. Stanowi to efekt obecności pirytu, który wietrzejąc przechodzi w brunatnawo-czerwone tlenki i wodorotlenki żelaza. Obecność minerałów ilastych w tych skałach – illitu i montmorillonitu została potwierdzona dyfraktometrycznie.

Skały węglanowe jako kopaliny towarzyszące

Początkowo, niemal jedyną przesłanką sugerującą możliwości praktycznego wykorzystania skał serii węglanowej były wyniki analiz chemicznych. Wskazały one, że skały te kwalifikują się do wykorzystania zarówno jako surowiec dla potrzeb przemysłu cementowego jak i do produkcji wapna rolniczego.

Nawozy rolnicze

Średni skład chemiczny skał serii węglanowej spełnia wymagania nawozów wapniowych. Zdecydowana ich większość odpowiada kryteriom I gatunku wapna palonego. Jednakże takie ich wykorzystanie wymagałoby potrzeby rozdrabniania a nawet mielenia. Czynności te zwiększyłyby koszty uzyskiwanego produktu. Stąd też od zamysłu takiego odstąpiono.

Przemysł cementowy

Sugestie o możliwościach wykorzystania wapieni przez przemysł cementowy (poza składem chemicznym) potwierdzone zostały w efekcie wniosków z badań przeprowadzonych zgodnie z „Instrukcją w sprawie ...” (1969). Okazało się, że spełniają one wymagania tego przemysłu. Większość z nich została zakwalifikowana jako tzw. surowiec „wysoki”.

Przedmiot zainteresowania Z. Gołasia (1980) stanowiły utwory skalne zalegające w serii wapienno-marglistej. Badania petrograficzne i technologiczne pozwoliły na dokładniejszą ich identyfikację. Według autora są to margle, margle wapieniste i margle ilaste. Celem tych badań było ustalenie składu chemicznego tych utworów pod kątem przydatności jako surowca do produkcji cementu portlandzkiego.

Z otrzymanych wyników badań (tab. 4) wynika, że procentowa zawartość każdego składnika chemicznego jest silnie zróżnicowana. Dla oceny tego wyliczone zostały współczynniki zmienności. Wskazują one, że największe ich wartości dotyczą obecności SiO_2 . Z kolei ilość CaO z uwagi na ten współczynnik, należy określić jako bardziej ustabilizowany.

Tab. 4. Niekompletny skład chemiczny osadów serii wapienno-marglistej z Zalas oraz wartość współczynnika zmienności (wg Z. Gołasia 1980)

Tab. 4. The incomplete chemical composition of the marly-limestone sediments series from Zalas and the value of variation (by Z. Gołasia 1980)

Składnik	Zawartość (% wag.)	Wartość współczynnika zmienności
SiO_2	8,0 – 69,86 (35,78)	0,601
Al_2O_3	1,63 – 4,44 (2,67)	0,251
Fe_2O_3	0,61 – 2,27 (1,15)	0,443
CaO	14,13 – 48,36 (32,29)	0,367
MgO	0,11 – 0,44 (0,26)	0,500
straty prażenia	11,46 – 39,55 (26,34)	0,369

uwaga: w nawiasach podano wartości średnie

Skład chemiczny tych kopalin – zawartość składnika zasadowego (CaO), komponentów kwaśnych (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), domieszek szkodliwych (MgO), a także wartości modułów: nasycenia, glinowego, krzemianowego, hydraulicznego, stanowiły przesłankę do wykonania badań technologicznych. Zmierzać one miały do wykazania możliwości wykorzystania margli z Zalas do produkcji cementu portlandzkiego w Cementowni „Szczakowa”. Głównym surowcem w tej cementowni był margiel wapienisty wydobywany w złożu Sadowa Góra. Eksperymenty te wykazały, że w zależności od technologii produkcji cementu portlandzkiego udział margli z Zalas w tzw. namiarze surowcowym kształtował się w szerokim przedziale od 9,04 do 73,30%. Można było w ten sposób uzyskać marki cementu portlandzkiego 350 i 450.

Zdaniem autora istnieje (czy istniała, bo praca dotyczy lat 80-tych ubiegłego wieku) możliwość prowadzenia korekcy polegającej na korygowaniu surowca głównego ze Szczakowej pewną ilością margli z Zalas. Oznaczałoby to możliwość utylizacji od 75 do 600 tys. ton skał marglistych rocznie. W ten sposób poprzez przemysłowe wykorzystanie skał nadkładu Kopalnia mogłaby znacznie poprawić efekty ekonomiczne. Trzeba też zaznaczyć, że Z. Gołás (1980) sformułował dalej idące wnioski utylitarne. Nie wykluczał on ewentualnej budowy cementowni w rejonie Zalas, bazującej na nadkładowych wapieniach jurajskich.

Wyniki tych badań i wynikające z nich wnioski zostały potwierdzone przez praktykę. Początkowo wapienie z Zalas stały się obiektem zainteresowania Zjednoczenia Przemysłu Cementowego w Sosnowcu. Jednak do praktycznego ich wykorzystania nigdy nie doszło. Oferty składane innym zakładom cementowo-wapienniczym albo spotkały się z brakiem zainteresowania albo miały szanse być akceptowane na warunkach, którym wapienie te nie były w stanie sprostać. Taka sytuacja miała miejsce w przypadku cementowni „Nowa Huta”. Była ona zainteresowana wykorzystaniem kopaliny o średniej zawartości 47,6% wag. CaO . Wapienie z Zalas nie zawsze kryteria te spełniały. Sytuacji tej nie zmieniły wyniki ponownych badań tej kopaliny przeprowadzone przez BIPROSTAL (S. Wiśniewski et al. 1984). Potwierdziły one znane, a nie zawsze pozytywne wyniki.

W tej sytuacji należało zgodzić się z konkluzją, że wapienie z nadkładu złoża porfiru w Zalasie nie kwalifikują się do samodzielnego wykorzystania jako odmiana uzupełniająca w stosunku do odmian niskich.

Kruszywa łamane

Od początku prac dokumentacyjnych złoża porfiru w Zalasie równolegle z pracami nad możliwością wykorzystania wapieni w przemyśle cementowym czy do wytwarzania nawozów wapniowych realizowany był inny kierunek badań utylizacyjnych. Dotyczył on możliwości wykorzystania ich do produkcji kruszywa łamanego. W 1977 roku (jeszcze przed udokumentowaniem złoża) badania takie przeprowadził Instytut Badawczy Dróg i Mostów. Stwierdzono wówczas, że np. średnia nasiąkliwość tych skał wynosi 2,2%, mrozoodporność – aż 35,2% ubytku masy, a ścieralność – 38,3%. Działo się tak wskutek znacznego spękania i skarasowienia tych skał. Już wówczas otrzymane wyniki wykazały wyraźne ograniczenie przydatności tych kopalin jako kruszywa drogowego i kolejowego czy nawet kruszywa łamanego dla potrzeb budownictwa.

Tab. 5. Niekompletne wyniki badań fizyko-mechanicznych skał węglanowych z nadkładu porfiru w Zalasie

Tab. 5. The incomplete results of physico-mechanical research of carbonate rocks of the overburden porphyry Zalas deposit

Parametr	Jednostka	wg „Dokumentacji geologicznej ... (1978)	wg J. Pinińskiej (1999)
gęstość pozorna	t/m ³	2,3 – 2,62 (2,5)	2,28 – 2,55 (2,46)
porowatość	%		0,05 – 10,32 (3,59)
nasiąkliwość objętościowa	%	1,6 – 4,77 (2,46)	5,58 – 11,21
nasiąkliwość wagowa	%	1,0 – 5,8 (2,4)	2,21 – 4,73 (3,21)
wytrzymałość na ściskanie	MPa	10 – 87 (57)	
wsp			40 – 73,3 (56,6)
pnw			32,7 – 53 (40,4)
pz			7,6 – 38 (40,4)
mrozoodporność	% ubytku masy	1,1 – 17,2 (5,2)	
ścieralność na bębnie Devala	cm	3,3 – 27,8 (11,6)	
ścieralność na tarczy Boehmego	cm	0,28 – 0,82 (0,55)	0,71

Objaśnienia: wsp – w stanie powietrzno-suchym; pnw – po nasyceniu wodą; pz – po zamrożeniu.

Uwaga: w nawiasach podano wartości średnie

Ten sam kierunek wykorzystania wapieni stał się obiektem badań wykonanych w „Dokumentacji geologicznej ... 1978) – (tab. 5).

Również te wyniki wskazują, że wapienie z Zalasu nie odpowiadają żadnej z klas kruszywa stosowanego przy budowie nawierzchni drogowych (norma PN-B-11112). Nie spełniają również wymogów norm zakładowych.

Podobnego typu badania zostały wykonane w przypadku tych kopalin przez S. Wiśniewskiego et al. (1984). Wykazały one również podobną ich jakość jak przedstawione w „Dokumentacji geologicznej ...” (1978), np. średnia wartość wytrzymałości na ściskanie wyniosła 56 MPa, a nasiąkliwość – 2,46%.

W tym samym roku kopalinami towarzyszącymi z Zalasu i możliwościom ich wykorzystania dla celów przemysłowych zainteresował się Wydział Ochrony Środowiska Urzędu Miasta Krakowa. Sprawa dotyczyła problemu wykupu gruntów w celu udokumentowania nowych zasobów porfiru. W ramach powstałego studium nie przeprowadzono dodatkowych badań. Analizie poddano dotychczasowe materiały archiwalne. W konkluzji potwierdzono dotychczasowe wnioski dotyczące możliwości wykorzystania kopalin z nadkładu złoża w Zalasie.

Wapienie skaliste z Zalasu, a konkretnie ich właściwości fizykochemiczne stanowiły także przedmiot zainteresowań J. Pinińskiej (1999). Charakter tych badań był bardziej szczegółowy aniżeli dotąd wykonanych (tab. 5). Otrzymane wyniki wskazują, że wapienie z Zalasu nie spełniają wymogów norm na kruszywo wapienne do budowy nawierzchni drogowych i kolejowych.

Aktualizacja problemu kopalin towarzyszących

Lata doświadczeń wykazały, że skały wapienne zalegające w nadkładzie porfiru z Zalasu tylko teoretycznie było można traktować jako kopalinę towarzyszącą. Odmiany węglanowo-ilaste nie nadawały się do samodzielnego wykorzystania jako surowiec cementowy. Wapienie skaliste i płytowe nie spełniały kryteriów obowiązujących w przypadku produkcji kruszywa. Wykazywanie więc tych skał w „Bilansie zasobów ...” jako kopaliny towarzyszącej w sytuacji braku nabywców stwarzało

tylko pozory istnienia bazy surowcowej nadającej się do wykorzystania. Sugerowało też potrzebę weryfikacji takiej kwalifikacji. Z tego m.in. powodu problemem tym zajęli się M. Nieć i T. Leśniak (2000). Głównym przedmiotem ich zainteresowań były utwory węglanowe tworzące kompleks wapienno-marglisty oksfordu dolnego. W celu ostatecznego określenia praktycznej przydatności tych kopalin autorzy wykonali dodatkowe badania chemiczne. Dotyczyły one nie tylko utworów odsłaniających się w skarpach eksploatacyjnych ale obecnych w profilach litologicznych otworów wiertniczych. Obecność CaCO₃ i SiO₂ jest podana w tabeli 3. Natomiast w tabeli 6 dokonana została próba interpretacji uzyskanych wyników badań w kontekście praktycznego ich wykorzystania przez przemysł cementowy. Te kolejne badania potwierdziły, że zawartości niektórych składników chemicznych odbiegają od wymaganych w przypadku przemysłu cementowego. Skały te charakteryzuje przewaga SiO₂ nad Al₂O₃. Znajduje to swoje odbicie w większej od wymaganej wartości modułu krzemianowego MK. Taka sama sytuacja ma miejsce w przypadku modułu glinowego (tab. 6). Zwraca też uwagę dość znaczna a przez to niekorzystna w rozważanym aspekcie obecność SO₃.

Przed sformulowaniem ostatecznych wniosków Autorzy zwrócili uwagę na to, że:

- dotychczasowe wyniki badań surowcowych skał wapienno-marglistych opierały się na niekompletnych, a przede wszystkim nie w pełni satysfakcjonujących analizach chemicznych jak i technologicznych,
- skały te charakteryzuje duża zmienność facjalna dotycząca ich litologii. Sposób ich zalegania jest zaburzony. W spągu spotyka się odmiany piaszczyste, a nawet piaski czy piaszkowce. Sytuacje te posiadają praktyczne przełożenie na możliwości ich eksploatacji, a przez to i praktycznego wykorzystania. Sprawia, że wymagać będą m.in. selektywnego zbierania nadkładu,
- odznaczają się niską jakością jako surowce cementowe.

Zdaniem Autorów analiza danych surowcowych skał wapienno-marglistych wskazuje, że brakuje dostatecznych podstaw do uznania ich za kopalinę towarzyszącą. W efekcie tego Komisja Zasobów Kopalin Ministerstwa Środowiska w 2001 roku podjęła decyzję o ich skreśleniu z bilansu zasobów.

Tab. 6. Niepełny, uśredniony skład chemiczny skał węglanowych z nadkładu porfiry z Zalas a możliwości wykorzystania w przemyśle cementowym (wg M. Niecia i T. Leśniaka 2001)

Tab. 6. The chemical composition (not quite full, average) of the carbonate rocks of the overburden "Zalas" porphyry deposit and the possibility of using in the cement industry (by M. Nieć and T. Leśniak 2001)

Składnik	Zawartość (% wag.)	Przydatność praktyczna
CaO	43,99 – 53,13 (48,16)	surowiec „wysoki” o składzie zbliżonym do normatywnego
MgO	0,23 – 1,60 (0,80)	spełnia wymagania normatywne
SiO ₂	2,44 – 13,51 (8,53)	zawartość zbyt niska
Al ₂ O ₃	0,88 – 2,18 (1,34)	zawartość zbyt niska
Fe ₂ O ₃	0,71 – 1,90 (1,01)	zawartość zbyt niska
SO ₃	0,17 – 1,18 (0,41)	spełnia wymagania normatywne
Na ₂ O + K ₂ O	0,25 – 0,81 (0,46)	spełnia wymagania normatywne
MK	3,63	wymagany 1,9 – 3,5
MG	1,33	wymagany 1,4 – 3,0

Uwaga: w nawiasach podano wartości średnie

W „Dokumentacji geologicznej ...” (1978) zasoby wapieni oszacowano w kat. C₂. Ustalono je na 7 550 tys. ton. W trakcie funkcjonowania Kopalni przez jakiś czas były one zdejmowane selektywnie i deponowane na składowisku. Ilość ta jednak nie była duża. W 2001 roku wynosiła 30 tys. ton.

Sorbenty mineralne

Przedmiotem badań mających na celu wykazanie możliwości wykorzystania skał węglanowych z Zalas do otrzymywania mączki wapiennej były organogeniczne biomikrytowe odmiany wapieni skalistych. Badania te zgodnie z obowiązującymi przepisami opracowanymi przez Alstom Pyropower Development Laboratory (1995) wykonane zostały na frakcji ziarnowej 0,125 – 0,25 mm tych wapieni. Ich celem było określenie:

- wskaźnika reaktywności RI określającego stosunek zawartości wapnia w próbce naturalnej w molach do ilości moli siarki w produkcie końcowym,
- wskaźnika sorpcji bezwzględnej CI ustalającego ilość siarki w gramach zaabsorbowanej przez 1000 g wapienia.

W celu dokładnej charakterystyki badanych skał w aspekcie wykorzystania ich jako sorbentów do usuwania kwaśnych zanieczyszczeń z gazów elektrownianych badania uzupełniono przez:

- badania dyfraktometryczne,
- analizy chemiczne,
- analizę termiczną (DTA i TG),

- badania stopnia dekalcytacji w temperaturze 850°C w przeciągu 0,5 h,
- określenie powierzchni właściwej S_{BET} dla próbki naturalnej, po dekalcytacji oraz po procesie sorpcji SO₂,
- badania porozymetryczne dla próbki dekalcytnowanej i po procesie sorpcji SO₂,

Wyniki badań chemicznych (99,84% CaCO₃) i dyfraktometrycznych wskazują, że badane wapienie są odmianami monomineralnymi, zbudowanymi z kalcytu. Zawartość kwarcu i minerałów ilastych (montmorillonit, illit, kaolinit) można uznać za śladowe.

Badania termiczne wykazały, że ubytek masy w temperaturze poniżej 600°C jest niewielki – niecałe 2% wag. Związany jest z utratą wilgoci naturalnej i dehydroksylacją śladowo obecnych minerałów ilastych. Reakcji dysocjacji związanej z rozkładem kalcytu, której maksimum przypada dokładnie na 898°C towarzyszy z kolei ubytek masy wynoszący 56% wag.

Poddanie próbek procesowi dekalcytacji w temperaturze 850°C przez okres 0,5 h spowodował niemal trzykrotnie większą utratę masy – z 16,52% wag. do 42,98% wag. Rola i znaczenie procesu dekalcytacji w technologii otrzymywania sorbentu wapiennego (mączka wapienna) polega na tym, że umożliwia on uzyskanie CaO o rozbudowanej teksturze (powierzchni właściwej i porowatości) w stosunku do próbki naturalnej. Parametry te ulegają dalszym zmianom w wyniku procesu sorpcji SO₂.

Tab. 7. Parametry tekstury wapieni z Zalas

Tab. 7. The texture parameters of limestone from Zalas

S_{BET} (1)	S_{POR} (1)	S_{BET} (2)	S_{POR} (2)	S_{BET} (3)	S_{POR} (3)	V (1)	V (2)	V (3)
4.13	6.54	9.96	11.57	2.10	2.35	0.42	1.02	0.66

OBJAŚNIENIA: S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona za pomocą niskotemperaturowej sorpcji azotu [m²/g]; S_{POR} – powierzchnia skumulowana wyznaczona za pomocą porozymetrii rtęciowej [m²/g]; V – objętość porów [cm³/g]; D – wielkość porów [μm]; (1) – próbka surowa; (2) – próbka po dekalcytacji; (3) – próbka po dekalcytacji i zasiarczeniu.

Tab. 8. Wskaźniki sorpcji wapieni z Zalas
Tab. 8. The indexes of sorption Zalas limestone

Wskaźnik	Wartość
CI (g/100 g)	137
RI (mol/mol)	2,32
Ocena reaktywności	znakomita

W tabeli 7 podano wartości powierzchni właściwej S_{BET} otrzymane z niskotemperaturowej sorpcji azotu oraz wartości powierzchni skumulowanych pochodzące z pomiarów porozymetrycznych. Tabela ta ujmuje również wartości całkowitej objętości porów badanych wapieni (próbek naturalnych, po dekalcytacji i po procesie zasiarczania). Dla próbek po procesie dekalcytacji wartości powierzchni właściwej ustalone przy pomocy porozymetru rtęciowego są większe aniżeli w przypadku próbek naturalnych. Wynika to z tego, że przy wykorzystaniu sorpcji azotu badano pory o rozmiarach od 0,0007 do 2 μm natomiast za pomocą porozymetrii od 0,003 do 25 μm . Po procesie sorpcji SO_2 wartości te mierzone obydwojema metodami są zgodne i prawie pięciokrotnie mniejsze od powierzchni pomierzonej w przypadku próbki zdekalcyzowanej. Wskazuje to na blokowanie w wyniku sorpcji zarówno grupy małych jak i dużych porów poprzez powstający w wyniku tego procesu siarczan (VI) wapnia.

W tabeli 8 przedstawiono wyniki badań sorpcyjnych (wskaźniki reaktywności RI oraz sorpcji bezwzględnej CI) wapieni z Zalas wraz z oceną ich reaktywności. Wartości te wskazują, że badane wapienie charakteryzują się najwyższą reaktywnością względem SO_2 . Stanowią kopalinę w zasadzie o bezdyskusyjnych możliwościach wytwarzania z nich mączki wapiennej.

Wnioski

Rezultaty badań fizykochemicznych skał węglanowych z Zalas wykonanych w 2000 roku i ich konsekwencje – skreślenie z „Krajowego bilansu zasobów...” zdawały się wieścić koniec ich odysei jako kopaliny towarzyszącej. Tymczasem wyniki analiz odmian skalistych zmierzających do uzyskania z nich mączki wapiennej na użytek oczyszczania gazów poelektrownianych z połączeń SO_2 w technologiach fluidalnego spalania węgla pozwalają traktować je jako znakomity sorbent mineralny. Pojawia się więc na nowo problem traktowania ich jako kopaliny towarzyszącej. Pozwala to zarówno na korektę dotychczasowych stwierdzeń jak i zmusza do rozpatrzenia nowych możliwości wykorzystania tych wapieni.

*Autorzy składają serdeczne podziękowania
Pani dr Ewie Wiśle-Walsh za wykonanie badań sorpcyjnych.*

Badanie wykonano w ramach działalności statutowej Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii AGH w roku 2012.

Literatura

- [1] Alsthom Propywe-Reactivity index. Alsthom Propywer 1995
- [2] Bilans zasobów kopaliny i wód podziemnych wg stanu na dzień 31 grudnia 2000 roku. Ministerstwo Środowiska. Wyd. Państwowy Instytut Geologiczny. Warszawa
- [3] Filo A., Dodatek nr 3 do dokumentacji geologicznej w kat. B + C1 + C2 złoża porfiru w Zalasie. Zakład Geologiczno-Górnictwa w Krakowie
- [4] Gołaś A., 1980: Przydatność skał nadkładu zwięzłego w kopalni „Zalas” do produkcji cementu portlandzkiego. Górnictwo Odkrywkowe nr 3 – 4
- [5] Instrukcja w sprawie zakresu i metodyki badań w celu określenia przydatności złóż surowców węglanowych i ilastych dla potrzeb przemysłu cementowego. Warszawa
- [6] Kolasa A., 2000: Możliwości wykorzystania odpadów poprzemysłowych skał magmowych okolic Krakowa. Zeszyty naukowe Politechniki Śląskiej nr 1479. seria: Górnictwo zesz. 245
- [7] Kolasa A., 2001: Ocena surowcowa odpadów poprzemysłowych złóż Zalas i Niedźwiedzia Góra. Konferencja nt. „Nauko o Ziemi w badaniach podstawowych, złożowych i ochronie środowiska na progu XXI wieku”. Wyd. Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Kraków
- [8] Kozioł W., Strykowski M., Stanek M., 1996: Zagospodarowanie odpadów mineralnych surowców skalnych na przykładzie kopalni porfiru „Zalas”. Materiały III Konferencji Naukowo-Technicznej nt. „Zagospodarowanie odpadów z rejonu Krakowa”. Osieczany
- [9] Nieć M., Leśniak T., 2000: Ocena przydatności utworów nadkładowych jako kopaliny towarzyszącej nad złożem porfiru „Zalas” – pole wschodnie. Archiwum Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN
- [10] Pinińska J., (red.) 1999: Właściwości wytrzymałościowe i odkształceniowe skał. Część III. Jura Krakowsko-Częstochowska. Archiwum Zakładu Geomechaniki Uniwersytetu Warszawskiego
- [11] Stachowiak R., Bałchanowski S., 1978: Dokumentacja geologiczna złoża porfiru „Zalas” w kat. B + C1 + C2. Kombinat Geologiczny Zachód. Wrocław
- [12] Wiśniewski S., Krzysztoforski Z., 1984: Wykorzystanie do celów przemysłowych wapieni zalegających nad złożem porfiru „Zalas”. Archiwum BIPROSTAL, Kraków
- [13] Zalas, Niedźwiedzia Góra. Historia, wydobywanie, geologia, ekologia. Wyd. Muzeum Geologiczne Wyd. Geologii, Geofizyki i ochrony Środowiska AGH. Kraków 2006