

Izabela HUDYMA *

KRAJOWE ZŁOŻA I ODPADY MAGNEZYTOWE

Na podstawie istniejących opracowań opisano występowanie złóż magnezytowych w kraju i podano ich zasoby. Przedstawiono hipotezy dotyczące ich powstawania. Zbilansowano odpady magnezytowe, zważowane przy czynnych i wyeksploatowanych kopalniach. Pobrano próby surowców i odpadów magnezytowych, wykonano ich chemiczną, termograwimetryczną i skanningową analizę oraz przedstawiono ich aktualne wykorzystanie.

Magnezyt jest surowcem stosowanym w przemyśle hutniczym do produkcji zasadowych materiałów ogniotrwałych, w budownictwie do produkcji cementu Sorela, w przemyśle gumowym, farbiarskim, papierniczym jako wypełniacz, a w przemyśle elektrochemicznym do produkcji izolatorów. Ponadto znajduje zastosowanie w górnictwie jako pochłaniacz pyłów oraz gospodarce wodnej jako środek odkrzemiający wodę.

Magnezyt surowy i prażony jest ponadto poszukiwanym przez rolnictwo i przemysł chemiczny surowcem używanym bezpośrednio jako nawóz lub stosowanym do produkcji związków magnezowych.

Jakość magnezytu dla potrzeb przemysłowych określana jest na podstawie zawartości tlenków magnezu, wapnia, żelaza i krzemionki. Przemysł hutniczy poszukuje magnezytu o niskiej zawartości węglanów wapnia i krzemionki. Węglan wapnia powoduje przyspieszenie spiekania i pęka-

* Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, 50-370 Wrocław

nia powierzchni wyrobów magnezytowych. Krzemionka natomiast obniża ich ognioodporność i wytrzymałość na żużle zasadowe. Kryteria te nie obejmują związków żelaza, które w hutnictwie ułatwiają proces spiekania.

W tabeli nr 1 przedstawiono za Z. Gajewskim wymagania jakościowe stawiane przez przemysł hutniczy surowcom magnezytowym.

Tabela nr 1

Gatunki magnezytu stosowane w przemyśle hutniczym wg. Z. Gajewskiego

Gatunek magnezytu	Dopuszczalne zawartości składników w % wag.				Zastosowanie
	MgO	CaO	SiO ₂	Strata praż.	
Mg I	45,5-46,5	0,1-1,0	0,3-2,0	50,0-52,0	wyroby magnezytowe i magnezytowe-chromitowe
Mg II	44,0-45,5	2,0	2,0-4,0	48,5-50,0	wyroby magnezytowe - chromitowe
Mg III	43,0-44,0	-	4,0-8,0	46,0-48,5	j.w.
Mg IIII	41,5-43,0	-	8,0-15,0	42,0-46,0	klinkier dolomitowy, wyroby forsterytowe

W przemyśle budowlanym do produkcji cementu Sorela stosuje się magnezyt kaustyczny. Magnezyt poddawany prażeniu powinien zawierać minimum 75% MgCO₃, maksimum 4,0-5,0% CaCO₃, 10,0% SiO₂ i 5,0% tlenków żelaza i glinu.

1. Geneza magnezytów

Surowce magnezytowe w zależności od sposobu powstawania są zaliczane do kilku typów złóż[2]. Złóża osadowe, sąsiadujące ze złóżami soli, określa się jako magnezyty typu Hall Tyrol. Magnezyty powstające w wyniku działania roztworów magnezowych na wapienie i dolomity zalicza się do złóż typu Greiner.

Złóża magnezytów z dyslokacjami skał, a występujące w obecności żupków, chlorytów i serpentynitów zaliczane są do złóż typu Kraubath. Wstanie magnezytów tego typu związane jest z procesami hydrotermalnymi. Ostatnia grupa złóż posiada genezę nieznaną i zaliczane są do nich złóża krajowe.

Istnieje kilka hipotez określających sposób powstawania magnezytów krajowych. Według K.A. Redlicha, F. Beischloga i E. Clar'a złoża dolnośląskie powstały w trzeciorzędzie, w wyniku wietrzenia serpentynitów. Autorzy rozróżniają dwa rodzaje wietrzenia: "wietrzenie białe", w obecności dwutlenku węgla, w wyniku którego powstaje magnezyt i "wietrzenie czerwone", związane z koncentracją związków żelaza i niklu.

Inni badacze skłaniają się do przypuszczenia, że magnezyty powstały w wyniku działania roztworów kwaśnych na krzemiany (L. Finck i H. Braunmuhl). Z roztworów kwaśnych, nasyconych dwutlenkiem węgla, po obniżeniu ciśnienia wytrącałby się magnezyt.

Hipoteza wietrzenia infiltracyjnego wg. Smirnowa[3] opiera się na założeniu wietrzenia serpentynitów pod wpływem wód powierzchniowych, bogatych w dwutlenek węgla. Magnezyt wynoszony w roztworach do strefy wód gruntowych, wytrącałby się w formie zbitej i ulegał dalszym przeobrażeniom w wyniku których powstają: strefa ochrowa zawierająca tlenki żelaza, strefa nieukończonego wietrzenia, składająca się z minerałów grupy montmorylonitu oraz strefa częściowo rozłożonych serpentynitów, utworzona z minerałów grupy chlorytów w części górnej i węglanów wapnia i magnezu w części dolnej.

R. Osika sugeruje, że magnezyty z masywu Grochowej-Braszowice powstały w czterech fazach: 1 - utworzenie masywu perydotytowego, 2 - powstanie szczelin, 3 - główna faza mineralizacji, 4 - zmiany wtórne.

Do powstawania białego magnezytu w sposób hydrotermalny skłania się M. Kowarz[4]. Z. Gajewski[1] rozważając proces powstawania magnezytów w masywie Jordanów-Gogołów uważa, że powstał on w wyniku procesów pomagmowych. Skały magmowe uległy serpentynizacji, a następnie rozkładały się pod wpływem zjawisk hydrotermalnych. Serpentynit ubożał w magnezyt, który krążąc w kierunku szczelin, wytrącał się w ich górnych partiach w postaci sepiolitów i saponitów. Ostatnie przeobrażenie skał magmowych to wietrzenie chemiczne następujące w trzeciorzędzie. Postępował wówczas rozkład tlenków żelaza, które lokalizują się w warstwach górnych złoża. Poniżej spotyka się minerały pierwiastków mniej ruchliwych, takie jak mangan, nikiel, krzem w SiO_2 , glin, żelazo.

Przy wielości hipotez dotyczących genezy powstawania magnezytów krajowych, wszyscy autorzy są zgodni, że pierwotnym źródłem magnezytu są skały perydotytowe.

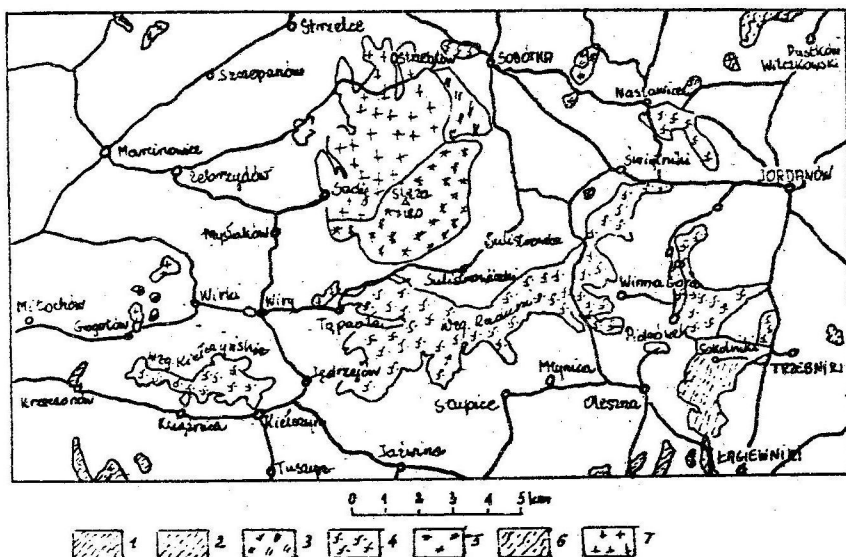
Najwyższe zastrzeżenia budzi hipoteza o powstawaniu hydrotermalnym magnezytów ze względu na brak w złożach siarczków i pierwiastków takich jak ołów, cynk i miedź.

2. Krajowe złoża magnezytowe

Zmineralizowane serpentynity, zawierające magnezyt występują wyłącznie na terenie Dolnego Śląska. Należą do nich masywy Gogołów-Jordanów, Braszowice-Grochowa, Szklary i wyczerpane złoża w Sobótce.

2.1. Masyw Gogołów-Jordanów

W masywie Gogołów-Jordanów magnezyty koncentrują się równoleżnikowo na długości 4,5 km na północ od Wzgórz Kiełczyńskich (rys. 1).



Rys. 1. Mapa geologiczna okolic Sobótki wg. Z. Gajewskiego[1].

1 - gnejsy, 2 - łupki metamorficzne, 3 - amfibolity,
4 - serpentynity, 5 - gabra, 6 - łupki fyllitowe, 7 - granity

Fig. 1. Geological map of Sobótka region. After Z. Gajewski[1].

Magnezyty występują na trzech obszarach Gogołów-Wirki, Wirki-Wiry, Wiry-Tapadka. Serpentynty, zmineralizowane magnezytem są przykryte utworami trzecio- i czwartorzędowymi, takimi jak less, gliny, piaski, iły, węgiel brunatny.

Mineralizacja magnezytowa sięga do około 80 m w głąb masywu serpentynitowego. Serpentynty wyłaniają się na powierzchni Wzgórz Kiełczyńskich, a najniżej położony spąg zlokalizowano na przełęczy Tąpadła-Wiry.

Na obszarze tym magnezyt występuje w żyłach o miąższości do 4 m. W masywie Gogołów-Jordanów Z. Gajewski[2] wyróżnia cztery typy magnezytu:

- I - śnieżnobiały, zwięzły, zanieczyszczony śladami serpentynitów rzadko kwarcem, krzemionką, chlorytami,
- II - żółtokremowy, zwięzły o strukturze kryptokrystalicznej, zanieczyszczony krzemionką, kwarcem, chalcedonem,
- III - biały, słabozwięzły, zanieczyszczony głównie serpentynitem, występujący w żyłach, rozsypany się, na hałdach twardniejący pod wpływem wilgoci,
- IV - szary, kruchy, zanieczyszczony głównie serpentynitem, talkiem nadającym mu jedwabistość.

Skład chemiczny poszczególnych gatunków przedstawiono w tabeli 2.

Tabela nr 2

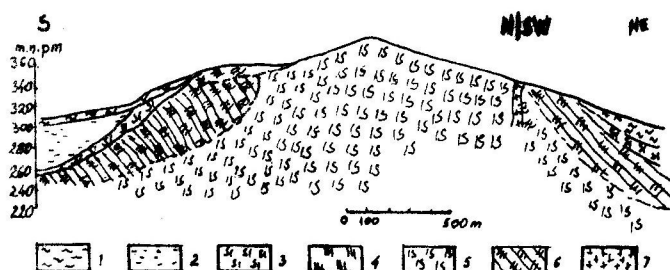
Skład chemiczny magnezytów z masywu Gogołów-Jordanów wg. Z. Gajewskiego[1]

Typ magnezytu	MgO (% wag.)	CaO (% wag.)	SiO ₂ (% wag.)	Fe ₂ O ₃ (% wag.)	Al ₂ O ₃ (% wag.)
I	46,56	0,81	1,72	0,11	0,15
II	43,81	1,06	6,31	0,33	0,17
III	40,01	4,09	13,34	0,28	0,19
IV	36,71	0,93	23,93	1,43	0,64

Zasoby magnezytu na koniec roku 1984 w złożu Wiry-Gogołów wynosiły 1700 tys. t, w złożu Wiry-Tapadła 1206 tys. t i w złożu Wiry 3493 tys. t[5]. Obecnie eksploatowane jest złożo w Wirach (Wirkach), gdzie wydobywa się rocznie 12-16 tys. t magnezytu[6]. Magnezyt po przeprażeniu używany jest do produkcji spoiw magnezytowych i rozpuszczalnych związków magnezu.

2.2. Masyw Braszowic-Grochowej

W rejonie Braszowic-Grochowej eksploatację magnezytu rozpoczęto w 1920 r. W złożu serpentynitowym magnezyt występuje na obrzeżach masywu, a szczególnie na północ od wzgórza Grochowej (rys. 2). Miąższość strefy zmineralizowanej dochodzi do 140 m, a grubość magnezytu wynosi około 1 m. W kopalni "Konstanty" wydobywa się metodą odkrywkową trzy typy magnezytu: biały, różowy i żółty. Średni skład chemiczny poszczególnych gatunków magnezytu przedstawiono za S. Kozłowskim[9] w tab. 3.



Rys. 2. Przekrój geologiczny przez masyw serpentynitowy Grochowej wg. Z. Gajewskiego.

- 1 - gliny zwalowe, 2 - łzy, 3 - serpentyny rozłożone,
4 - serpentyny zwietrzałe, 5 - serpentyny świeże,
6 - serpentyny zmineralizowane magnezytem, 7 - aplity

Fig. 2. Geological cross-section of serpentinite deposit. After Z. Gajewski[1]

Tabela nr 3

Średni skład chemiczny magnezytu w masywie
Braszowic-Grochowej wg. S. Kozłowskiego[9]

Typ magnezytu	MgO (% wag.)	CaO (% wag.)	SiO ₂ (% wag.)	Fe ₂ O ₃ (% wag.)	Al ₂ O ₃ (% wag.)
biały	49,29	0,86	2,69	1,36	0,56
różowy	42,69	0,97	11,19	3,30	0,94
szary	41,59	0,57	7,10	4,19	0,89

Magnezyt wydobywany ze wzgórza Grochowej i w Braszowicach różni się składem chemicznym. I tak wg. Z. Gajewskiego[2] magnezyt z Braszowic zawiera 45,30% MgO, 1,44% CaO i 4,60% SiO₂. Magnezyt z Grochowej zawiera 43,60% MgO, 2,44% CaO i 9,87% SiO₂.

Udokumentowane zasoby magnezytu na ostatni dzień grudnia 1984 r. [5] w masywie Braszowic-Grochowej wynoszą w złożach bilansowych 1.832 tys. t w gatunku I i II oraz 266 tys. t w gatunku III [10].

W filarze stojącym pod drogą dojazdową do kopalni, pod magazynem z materiałami wybuchowymi itp. pozostaje 1.623 tys. t magnezytu w gatunku I i II. W rejonie Braszowic-Grochowej przepływa potok, pod którym według szacunku ilość magnezytu we wszystkich trzech gatunkach wynosi około 200 tys. t.

Zasoby pozabilansowe magnezytu w masywie Braszowic-Grochowej wynoszą 1.461 tys. t magnezytu w gatunku I i II oraz 420 tys. t w gatunku III.

Magnezyt wydobywany obecnie z V poziomu kopalni "Konstanty" na głębokości 60-70 m w ilości około 30 tys. t rocznie jest zużywany głównie przez przemysł materiałów budowlanych.

2.3. Masyw Szklar

Niewielki masyw w serpentynitowym rejonie Szklar ma najsłabszą mineralizację magnezytową w porównaniu ze złożami poprzednimi. Wydobytany magnezyt wykorzystywano ubocznie podczas eksploatacji rud niklu. W masywie Szklar występuje magnezyt biały, zwięzły i brudnobiały kruchy. Średni skład chemiczny magnezytu Szklarskiego wg. Z. Gajewskiego [2] wynosi 43,70% MgO, 0,89% CaO i 9,32% SiO₂. W rejonie Szklanej Góry, Wzgórz Tomickich i Koźmickich magnezyt występuje w żyłkach o miąższości od kilkunastu centymetrów [11].

Zasoby magnezytu szklarskiego pod koniec 1984 r. zostały oszacowane na 470 tys. t w kategorii C₂ [5]. Serpentynit z nieeksploatowanego obecnie złoża szklarskiego był przedmiotem badań pracowników Politechniki Wrocławskiej [7,8], którzy metodą hydrometalurgiczną otrzymali koncentrat selatoniklowy i siarczan magnezu.

W masywie Sobótki magnezyt występuje w pionowym złożu serpentynitowym na głębokości od 15 do 80 m. W nieczynnej już kopalni wydobywano magnezyt śnieżnobiały z naciekami limonitu i kruchy z licznymi intruzjami związków żelaza. Miąższość magnezytu wynosiła od kilkunastu cm do 5 m. Złoże zanieczyszczone głównie kwarcem, chalcedonem, tlenkami żelaza, zawierało według różnych autorów [9,11]: 40,20-45,80% MgO, 13,63-15,6% SiO₂, 1,00-1,22% Al₂O₃ + Fe₂O₃ i od 0,22-1,7% CaO.

2.4. Perspektywiczne zasoby magnezytu

Krajowe zasoby magnezytu, znajdujące się w złożach eksploatowanych, ocenia się na 2,25 mln t, a w złożach nieeksploatowanych na 3,10 mln t. Istnieją obszary złóż rozpoznanych wstępnie, w których przewiduje się zaleganie około 6,10 mln t magnezytu. Należą do nich w masywie Jordana-Gogołowa rejon Krzeczowa-Gogołowa i Świątnik [5,12]. Ocenia się, że znajduje się tutaj około 1,8 mln t magnezytu. W masywie Braszowice-Grochowej w okolicy Tarnowa, Budzów-Kolonii i Mikołajowa przewiduje się, że znajduje się około 0,85 mln t magnezytu, a w masywie Szklar, w jego części północnej i środkowej około 0,6 mln t.

3. Odpady magnezytowe

Zbilansowano odpady utworzone przy czynnych i nieeksploatowanych kopalniach magnezytu. W skład hałd magnetyzowanych wchodzi zazwyczaj skała płonna, będąca serpentynitem z domieszką magnezytu, podziarno pow-

stające podczas wstępnej obróbki mechanicznej oraz szlamy gromadzone w odstojnikach. Określono lokalizację hałd, podano wyniki analiz spektralnych, chemicznych, termograwimetrycznych i skanningowych magnezytów odpadowych oraz aktualny stan ich zagospodarowania.

3.1. Odpady magnezytowe w masywie Gogołów-Jordanów

W rejonie Gogołowa-Jordanowa istnieją dwie hałdy, zawierające znaczne ilości magnezytu. Jedna hałda znajduje się w okolicy Sobótki, druga w Wirkach, przy czynnej kopalni magnezytu.

3.2. Hałda magnezytowa w Sobótce

Obok wyeksploatowanego złoża w Sobótce istnieje niewielka hałda, oceniana w 1986 r. na około 15 tys. t magnezytu odpadowego[6]. Średnia zawartość tlenku magnezu wynosi w tym surowcu odpadowym około 35% MgO. Magnezyt odpadowy, zgromadzony na hałdzie był przedmiotem badań pracowników Instytutu Upraw i Nawożenia Gleb we Wrocławiu, Poltegoru i kierownictwa kopalni Surowców Mineralnych w Sobótce. Oceniono wartość nawozową tego surowca i w chwili obecnej, sprzedawany jest jako nawóz magnezowy.

3.3. Hałda magnezytowa w Wirkach

Do upadowej kopalni magnezytu w Wirkach przylega hałda zawierająca około 10 mln t magnezytu odpadowego. Hałda przyrasta rocznie o około 600-700 t magnezytu odpadowego[13,14]. Hałda tworzy prostopadłościan, którego powierzchnię zajmuje częściowo bocznica wąskotorowa, połączona ze sztolnią. Z bocznic tej magnezyt transportowany jest dalej samochodami do Zakładów Prażenia Magnezytów w Sobótce Zachodniej. W 1986 r. opróbowano powierzchniowo hałdę.

W tabeli nr 4 przedstawiono analizę spektralną i chemiczną magnezytu surowego i odpadu serpentynitowego pobranego w lipcu 1986 r. z kopalni magnezytu oraz uśrednionego surowca odpadowego z hałdy.

Odpad serpentynitowy i próbka z hałdy wykazują większą koncentrację metali ciężkich takich jak nikiel i chrom oraz większą zawartość krzemionki. Surowy magnezyt zawiera 42,47% MgO, podczas gdy surowiec odpadowy z hałdy zawiera 33,5% Mg, a żyła serpentynitowa 26,54% MgO.

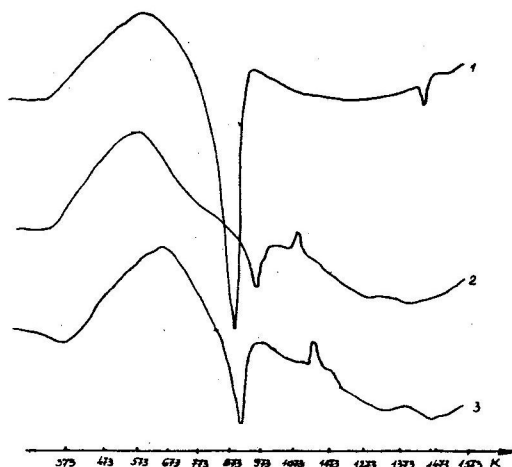
W celu określenia minerałów towarzyszących magnezytowi w odpadach wykonano termonogramy próbek opisanych w tabeli nr 4. Na rys. 3 przed-

Tabela nr 4

Analiza próbek magnezytowych z Kopalni Magnezytu w Wirkach

Próbka	Analiza spektralna %	Analiza chemiczna				
		Mg	Fe	Ni	Si	H ₂ O
Magnezyt surowy	10 ⁰ Si, 10 ⁻³ Al, 10 ⁻³ Te, gż. Mg, 10 ⁻³ Mn, 10 ⁻⁴ Ga, 10 ⁻⁴ - -10 ⁻³ Cr, 10 ⁻² Ni, 10 ⁻² Ca, 10 ⁻³ Ti, 10 ⁻³ Cu	26,88	n.o.	n.o.	6,70	9,80
Odpad serpentynitowy	10 ⁻³ B, 10 ¹ Si, 10 ⁰ Al, 10 ⁰ Fe, gż. Mg, 10 ⁻² Mn, 10 ⁻⁴ Pb, 10 ⁻⁴ Sn, 10 ⁻⁴ Ga, 10 ⁻¹ Cr, 10 ⁻² -10 ⁻¹ Ni, 10 ⁻¹ -10 ⁰ Ca, 10 ⁻³ Ti, 10 ⁻³ Cu	16,53	4,86	n.o.	10,10	10,10
Hałda	10 ⁻³ B, 10 ¹ Si, 10 ⁻¹ Al, 10 ⁰ Fe, gż. Mg, 10 ⁻² Mn, 10 ⁻⁴ Pb, 10 ⁻⁴ Sn, 10 ⁻⁴ Ga, 10 ⁻⁴ Cr, 10 ⁻² -10 ⁻¹ Ni, 10 ⁻¹ -10 ⁰ Ca, 10 ⁻³ Ti, 10 ⁻³ Cu	19,76	4,38	0,16	10,6	0,10

n.o. - nie oznaczano



1. magnezyt biały, zwarty
2. odpad serpentynitowy
3. odpad magnezytowy

Rys. 3. Termogram rudy magnezytowej, odpadu serpentynitowego i odpadu z Kopalni Magnezytu w Wirkach

Fig. 3. Thermogravimetric analysis of magnesite ore, serpentynite tailing, and wastes from Wirki mine



Rys. 4. Odpad magnezytowy z Kopalni Magnezytu w Wirkach. Powiększenie 480 razy.

Fig. 4. Magnesite tailing from Wirki mine



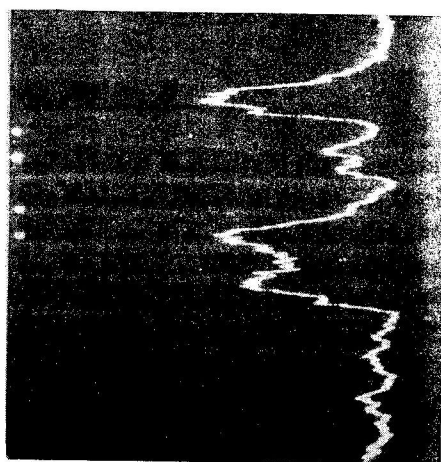
Rys. 5. Rozmieszczenie żelaza na powierzchni próbki z rys. 4. Powiększenie 480 razy

Fig. 5. Iron distribution on surface of the sample from Fig. 4



Rys. 6. Rozmieszczenie chromu na powierzchni próbki z rys. 4. Powiększenie 480 razy

Fig. 6. Chromium distribution on surface of the sample from Fig. 4



Rys. 7. Profil liniowy zawartości niklu próbki z rys. 4. Powiększenie 480 razy

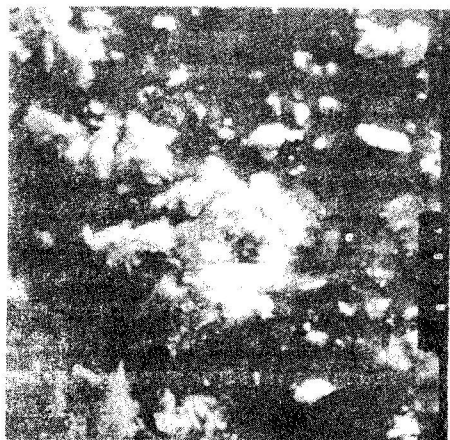
Fig. 7. Line profile of nickel content in the sample from Fig. 4

stawiono krzywe termograwimetryczne próbki magnezytu śnieżnobiałego, zawartego (krzywa 1), odpadu serpentynitowego (krzywa 2) i odpadu magnezytowego z hałdy (krzywa 3).

Dwa silne efekty endotermiczne w temperaturze 923-973 K występujące na krzywej 1 i 3 pochodzą od dysocjacji termicznej węglanu magnezu [15,16]. Na krzywej 2 efekty endotermiczne występujące przy 973 K i w 1073 K pochodzą od minerałów serpentynitowych [15]. W próbce pobranej z hałdy (krzywa 3) dominuje magnezyt, a efekty endo- i egzotermiczne, pojawiające się powyżej 1000 K świadczą o obecności minerałów ilastych z grupy chlorytu i talku [15-18].

Metodą mikroskopii elektronowej ustalono rozmieszczenie niklu, żelaza, chromu i wapnia w próbce pobranej z hałdy magnezytowej i próbce serpentynitowej. Na rys. 4 przedstawiono zdjęcie próbki odpadu z hałdy wykonane przy pomocy elektronów wtórnych. Na ziarnie centralnym znaleziono oprócz żelaza i chromu (rys. 5 i 6) niewielkie ilości niklu, którego rozkład przedstawia zdjęcie profilu liniowego, zademonstrowane na rys. 7.

Na rys. 8 przedstawiono próbkę odpadu serpentynitowego, w której zidentyfikowano oprócz minerałów wapniowych (rys. 9) niewielką koncentrację związków niklowych (rys. 10). Zawartości niklu w tych minerałach ocenia się na około 1% Ni.



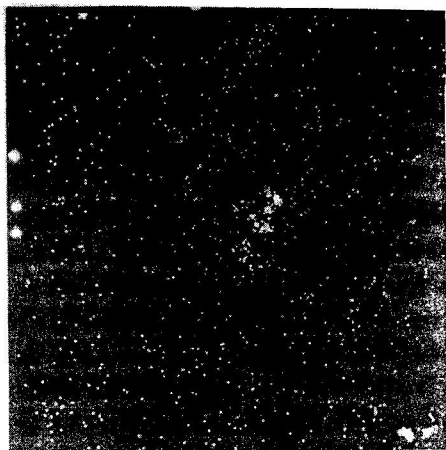
Rys. 8. Odpad serpentynitowy z Kopalni Magnezytu w Wirkach
Powiększenie 480 razy

Fig. 8. Serpentinite tailing from Wirki mine



Rys. 9. Rozmieszczenie wapnia na powierzchni próbki z rys. 8.
Powiększenie 480 razy

Fig. 9. Calcium distribution on surface of the sample from Fig. 8



Przy pomocy zdjęć skanningowych stwierdzono występowanie minerałów żelazowo-chromowych w odpadach magnezowych. Nie natrafiono natomiast na większe skupiska minerałów niklowych, które zidentyfikowano jedynie w wydzielonych próbkach serpentynitowych.

Rys. 10. Rozmieszczenie niklu na powierzchni próbki z rys. 8.
Powiększenie 480 razy

Fig. 10. Nickel distribution on surface of the sample from Fig. 8

3.4. Odpady magnezytowe w masywie Braszowic-Grochowej

W rejonie Braszowic-Grochowej istnieją dwie hałdy magnezytu odpadowego. Najstarsza, zalesiona hałda istnieje przy nieczynnej kopalni "Szczęść Boże" i przewiduje się, że zawiera ona około 30 tys. t odpadów. Druga hałda istnieje przy pracującej kopalni "Konstanty"

3.5. Hałda magnezytowa w Braszowicach

Hałda magnezytowa przy czynnej Kopalni "Konstanty" w Braszowicach utworzona jest z 6 mln t nakładu i 4 mln t odpadów magnezytowych[17]. Hałda przyrasta rocznie o 300 tys. t surowca odpadowego. Hałda częściowo zalesiona, w warstwie powierzchniowej jest silnie zlateryzowana. W ostatnich latach odpad składowany na hałdę jest segregowany i wydzielona jest odrębnie frakcja serpentynitowa. W połowie 1986 r. pobrano próbki magnezytu z urobku dziennego, odpadów serpentynitowych z sortowni, odpadów z hałdy i szlamu z odstożników. Wyniki analizy spektralnej i chemicznej zebrano w tabeli nr 5.

Przy pomocy analizy termograwimetrycznej określono główne minerały wchodzące w skład próbek odpadów z hałdy, magnezytu i surowego szlamu. Na rys. 11 przedstawione krzywe termograwimetryczne próbki magnezytowej (krzywa 1), zlateryzowanej próbki ziemistej z hałdy (krzywa 2), próbki serpentynitowej z hałdy (krzywa 3) i szlamu z odstożnika (krzywa 4).

Effekt endotermiczny w 898 K na krzywej 1 pochodzi od dysocjacji termicznej magnezytu. Efekt ten powtarza się w próbce zlateryzowanej

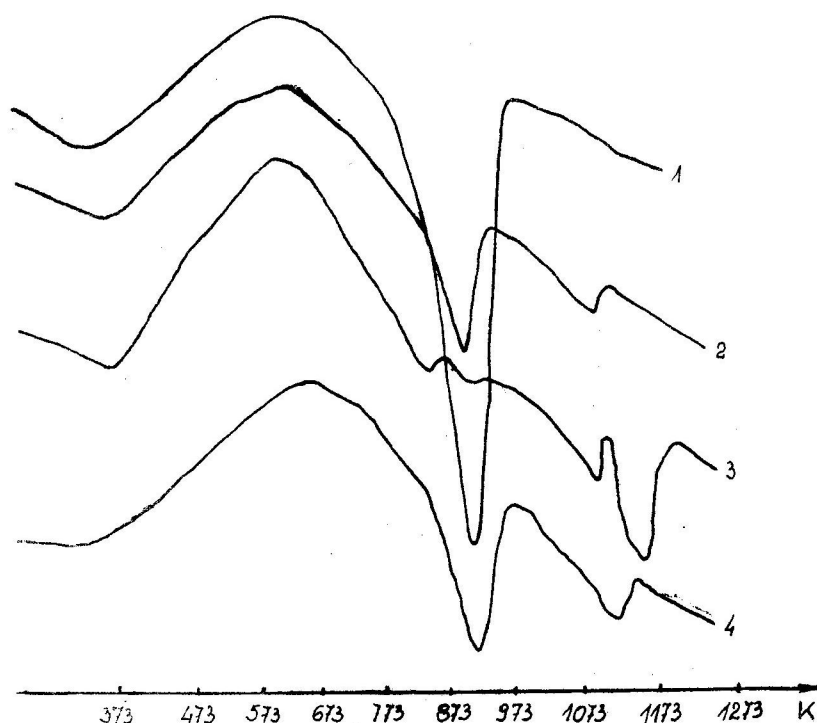
Tabela nr 5

Analiza próbek magnezytowych z Kopalni "Konstanty" w Braszowicach

Próbka	Analiza spektralna %	Analiza chemiczna			
		Mg	Fe	Ni	Si
Magnezyt	10^{-4} B, 10^0 Si, 10^{-3} Al, 10^{-1} Fe, gł. Mg, 10^{-3} - 10^{-2} Mn, 10^{-4} Ge, 10^{-2} Cr, 10^{-2} Ni, 10^{-2} Ca, 10^{-4} Ti, 10^{-3} Na, 10^{-2} Sr,	28,02	0,10	0,051	2,20
Serpenty- nit z sortowni	10^{-3} B, gł. Si, 10^0 Al, 10^0 - 10^{-1} Fe, gł. Mg, 10^{-2} - 10^{-1} Mn, 10^{-4} Ga, 10^{-1} Cr, 10^{-1} Ni, 10^0 - 10^{-1} Ca, 10^{-2} V, 10^{-1} Zn, 10^{-3} - 10^{-2} Ti, 10^{-3} Cu, 10^{-2} - 10^{-1} Na, 10^{-1} K	7,85	6,09	0,20	n.o.
Hałda ziemista	10^{-3} B, 10^{-1} Si, 10^1 Al, 10^0 Fe, gł. Mg, 10^{-2} - 10^{-1} Mn, 10^{-4} - 10^{-3} Pb, 10^{-4} Sn, 10^{-4} Ga, 10^0 Cr, 10^{-2} - 10^{-1} Ni, 10^0 Ca, 10^{-2} V, 10^{-2} - 10^{-1} Ti, 10^{-3} - 10^{-2} Cu, 10^{-1} - 10^0 Na, 10^{-2} Zn	13,54	5,44	0,16	n.o.
Hałda serpen- tynitowa	10^1 Si, 10^0 Al, 10^0 Fe, gł. Mg, 10^{-2} Mn, 10^{-4} Pb, 10^{-1} Cr, 10^{-2} Ni, 10^0 - 10^1 Ca, 10^{-3} - 10^{-2} V, 10^{-2} Ti, 10^{-3} Cu, 10^{-1} Zn, 10^{-1} K, 10^{-2} Na	20,58	4,65	0,14	n.o.
Szlam	10^1 Si, 10^0 - 10^1 Al, 10^0 Fe, gł. Mg, 10^{-2} Mn, 10^{-4} Sn, 10^{-4} Ga, 10^{-1} Cr, 10^{-1} - 10^{-2} Ni, 10^{-1} - 10^0 Ca, 10^{-3} Cu, 10^{-2} Zn, 10^0 K, 10^{-2} - 10^{-1} Sr	15,31	5,20	0,12	n.o.

n.o. - nie oznaczano

(krzywa 2), która zawiera około 60% magnezytu. W próbce tej zaobserwano ubytek masy powyżej 373 K, pochodzący od utraty wody adsorpcyjnej minerałów z grupy kwarcu i chlorytów. Efekt endotermiczny około 1073 K pochodzi od utraty wody w grupach OH^- z minerałów chlorytowych.

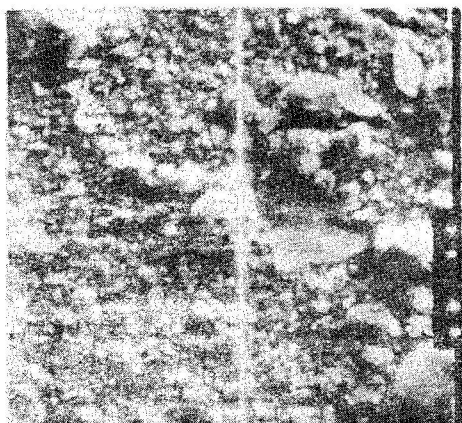


Rys. 11. Termogram rudy magnezytowej(1), odpadu magnetyzowego(2), odpadu serpentynitowego(3), szlamu z odстойnika 4 z Kopalni "Konstanty" w Braszowicach

Fig. 11. Termogravimetric analysis of magnesite ore, magnesite tailing, serpentinite tailing and mud from a settling tank Konstanty mine at Braszowice

Krzywa termogravimetryczna 3 na rys. 11 odpowiada rozkładowi termicznemu odpadu serpentynitowego, pobranego z hałdy. Próbkę zawiera bardzo mało magnezytu o czym świadczy słaby efekt endotermiczny powyżej 873 K. W skład próbki wchodzi głównie minerały grup kwarcu, chlorytu, talku i pirofilitu, które w niższych temperaturach tracą wodę adsorpcyjną, a następnie w około 1073 K ulegają rozpadowi do oliwinu. Na krzywej 4 pojawia się silny efekt endotermiczny w 893 K, odpowiadający dysocjacji termicznej magnezytu. Próbkę jest zanieczyszczona minerałami talku, chlorytów, haloizytu i kwarcu, o czym świadczy drugi efekt endotermiczny powyżej 1073 K.

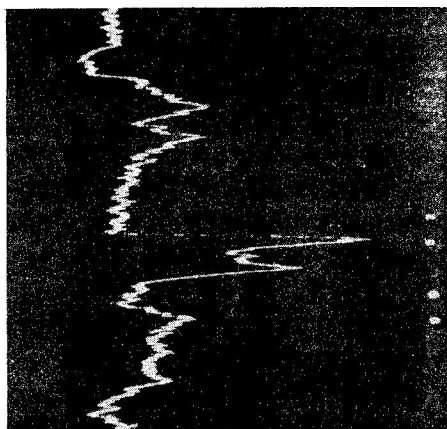
Wykonano analizę skanningową próbek magnezytu odpadowego. Na rys. 12 przedstawiono zdjęcie zlateryzowanego odpadu magnezytowego z hałdy,



Rys. 12. Odpad magnezytowy z hałdy przy Kopalni Konstanty w Braszowicach.

Powiększenie 480 razy

Fig. 12. Magnesite tailing from Konstanty mine at Braszowice



Rys. 13. Profil liniowy zawartości niklu w próbce z rys. 12. Powiększenie 480 razy

Fig. 13. Line profile of nickel content in the sample from Fig. 12

wykonane metodą elektronów wtórnych. Próbką zawiera niewielkie ilości minerałów niklowych, które identyfikowano profilem liniowym na rys.

13. Magnezyt jest silnie zażelaziony o czym świadczyła barwa próbki i co zostało potwierdzone rozkładem rentgenowskim żelaza na rys. 14.

Na rys. 15 przedstawiono zdjęcie substancji mulistej, pobranej z odstoju. Szlam utworzony jest głównie z ziaren magnezytu zażelazionego (rys. 16) i niewielkiej ilości minerałów wapnia (rys. 17). Związki niklu występują w szlamie w ilościach śladowych.

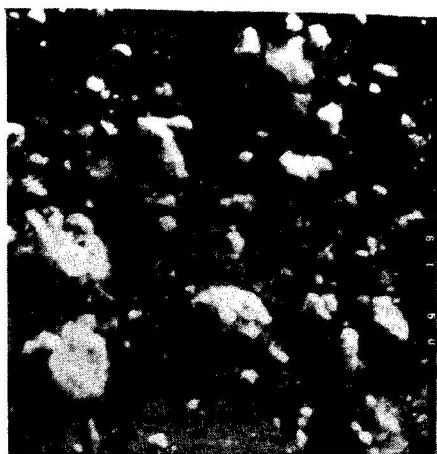
Odpady magnezytowe z kopalni Konstanty były przedmiotem zainteresowania zakładów chemicznych jak i pracowników naukowych, związanych z rolnictwem.

Pracownicy IUNG we Wrocławiu po trzyletnich badaniach, wykonanych na próbach wazonowych, uzyskali zgodę na dopuszczenie na rynek krajowy nawozu magnezowego, otrzymanego z odpadów magnezowych i szlamu [20, 21]. Odpady magnezowe zawierające około 40% MgO po zmieleniu do ziarn o średnicy 15-30 mm sprzedawane są jako Rolmag 40. Szlam z odstoju po wysuszeniu do zawartości wody od 8% do 11% jest nawozem zawierającym od 25% do 27% MgO i sprzedawany jako Rolmag 25. Odbiorcami odpadów magnezytowych z kopalni Konstanty są między innymi Szczecińskie Zakłady Nawozów Fosforowych. Odpady te oraz ruda magnezytowa były przedmiotem badań pracowników Politechniki Śląskiej pod kierownictwem



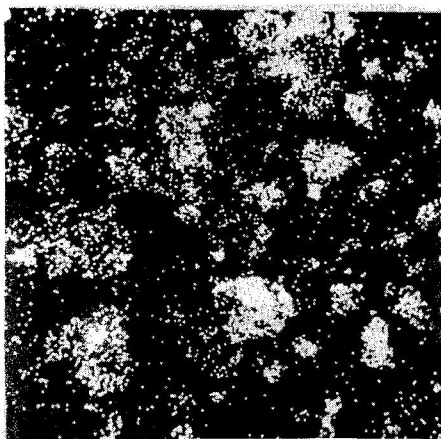
Rys. 14. Rozmieszczenie żelaza na powierzchni próbki z rys. 12.
Powiększenie 960 razy

Fig. 14. Iron distribution on surface on the sample from Fig.12



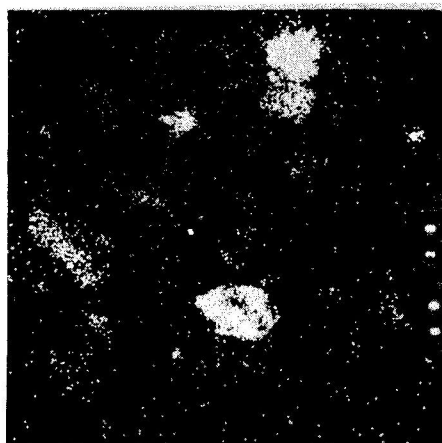
Rys. 15. Szlam z odстойnika przy Kopalni Konstanty w Braszowicach.
Powiększenie 480 razy

Fig. 15. Mude from settling tank from Konstanty mine at Braszowice



Rys. 16. Rozkład żelaza na powierzchni próbki z rys. 15.
Powiększenie 480 razy

Fig. 16. Iron distribution on surface of the sample from Fig. 15



Rys. 17. Rozkład wapnia na powierzchni próbki z rys. 15.
Powiększenie 480 razy

Fig. 17. Calcium distribution on surface of the sample from Fig. 15

dr. S. Szymonika. Autorzy opracowali technologię odzyskiwania magnezu, niklu i metali towarzyszących na drodze ługowania serpentynitów gorącym kwasem azotowym[22,23].

4. Wnioski

Magnezyty występują w kraju wyłącznie na terenie Dolnego Śląska i są zbilansowane w 6 złożach. Aktualnie eksploatowane są złoża w masywie Braszowic-Grochowej i w rejonie Wir, które obejmują 46% zasobów ogólnych magnezytu.

Eksploatowany magnezyt zawiera od 37,0 do 46,5% MgO i jest zanieczyszczony głównie krzemionką (od 1,7% do 24% SiO₂). Obok wyeksploatowanych i czynnych kopalni istnieją hałdy utworzone z nakładu i zmineralizowanego magnezytem serpentynitu. Odpady magnezytowe przy kopalniach w Braszowicach, Wirkach i Sobótce ocenia się łącznie na 20 315 tys. t. Zawartość magnezytu w odpadach waha się od 25% do 45% MgO. Magnezyt odpadowy zanieczyszczony jest głównie serpentynitem i zawiera około 17% SiO₂, 0,1-0,2% niklu i około 5% żelaza i chromu.

Magnezyt odpadowy powstający podczas eksploatacji złoża w kopalni "Konstanty" w Braszowicach i składowany na hałdzie w Sobótce wykorzystywany jest po przemieleniu i osuszeniu jako nawóz magnezytowy przez resort rolnictwa.

Odpady magnezytowe zebrane na hałdach w Braszowicach i w Wirkach mogą, po zastosowaniu odpowiednich technologii, być wykorzystane do produkcji związków magnezowych i koncentratów żelazo-chromowych lub żelazo-niklowych.

6. Literatura

1. Z. Gajewski, Występowanie i własności magnezytów z masywu serpentynitowego Gogołów-Jordanów na tle budowy geologicznej obszaru, Inst. Geol. Biul., 240, Warszawa 1970, s. 55.
2. Z. Gajewski, Budowa geologiczna i znaczenie gospodarcze dolnośląskich złóż magnezytów oraz perspektywy ich poszukiwań, Przegl. Geol. nr 6, Warszawa 1970.
3. W.I. Smirnow, Teorija poleznych iskopaljennyh, Izd. Nedra, Moskwa 1965.
4. Kowarz M., Rozważania nad genezą magnezytów rejonu Grochowej-Braszowic koło Ząbkowic Śl., Biul. Geol. Univ. Warszaw., t. 5, Warszawa 1965.
5. Bilans Zasobów Kopalni i Wód Podziemnych w Polsce CKG, Wyd. Geol., Warszawa 1985.
6. Informacja własna, Kopalnia Surowców Mineralnych w Sobótce Zach.1 1985.
7. W. Charewicz i in., Patent nr 203 061, PRL, 1978.

8. Charewicz i in., Otrzymywanie niklu i siarczanu magnezu, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, nr 15, Wrocław 1983.
9. S.Kozłowski, Surowce skalne Polski, Wyd. Geol., Warszawa 1986.
10. Informacja własna, Dolnośląskie Zakłady Magnezytowe, Grochów 1986.
11. Surowce skalne regionu dolnośląskiego, red. K. Dziedzic, Wyd. Politegor, Wrocław 1980.
12. Gajewski, Występowanie i ocena perspektywiczna magnezytów w masywie serpentynitowym Gogołów-Jordanów, Archiwum Inst. Geol., Warszawa 1966.
13. Informacja własna, Kopalnia Magnezytu w Wirkach, 1986.
14. I. Hudyma, Bilans krajowych złóż i odpadów magnezytowych i dolomitowych, Raport Inst. Chem. Nieorg. i Met. Pierw. Rzad. Pol. Wr., Seria SPR, nr 40/86, Wrocław 1986.
15. S. Maciejewski, Uwagi o serpentynitach z gór Kiełczyńskich na Dolnym Śląsku, Kwart. Geol., t. 7, nr 1, Warszawa 1963.
16. M. Wichrowska, Badania mineralogiczne magnezytu z rejonu Wir, Przegląd Geol., nr 8, Warszawa 1966.
17. M. Langer-Kuźmirowa, Termogramy minerałów ilastych, Wyd. Geol., Warszawa 1967.
18. E. Nemečz, Clay minerals, Ak. Kiado, Budapest 1981.
19. Informacja własna, Dolnośląskie Zakłady Magnezytowe, Grochów 1986.
20. M. Adamus i in., Badania nad przydatnością nawozową odpadów serpentynitowo-magnezytowych z Kopalni Grochów, Biul. IUNG, Puławy, w druku.
21. M. Adamus i in., Ocena przydatności nawozów magnezowych z Kopalni Grochów, Biul. IUNG, Puławy, w druku.
22. S. Pawlikowski, Sposób przerobu serpentynitu krajowego dla uzyskania surowców do produkcji ogniotrwałych wyrobów magnezowych, Raport Politechniki Śląskiej, nr 53777, Gliwice.
23. M. Starczewski, S. Szymonik, B. Szymonik, Pat. nr 86031 z 1977, PRL.

ABSTRACT

Hudyma I., 1987, Magnesite resources and wastes in Poland. Physicochem. Probl. Miner. Process., 19; 213-231.

Magnesite deposits and its reserves in Poland have been described. A hypothesis of the origin of magnesite deposits is described and discussed. Magnesite tailings from both closed and working mines are taken into account and the approximate total amount of magnesite in

them has been calculated. Thermal differential and scanning electron microscopy analyses of these magnesite sources have been performed. The possible treatment of magnesite tailing has also been discussed.

СОДЕРЖАНИЕ

И.Худыма, 1987. Отечественные магнезитные месторождения и хвостохранилища. Физикохимические вопросы обогащения, 19; 213-231.

На основании существующих разработок описаны месторождения магнезита в стране и даны ресурсы. Представлены гипотезы, касающиеся их генезиса. Проведен баланс магнезитных хвостов сваливаемых при действующих и выэксплуатированных рудниках. Даны пробы сырья и магнезитных отвалов, выполнен их химический, термогравиметрический и сканирующий анализ, а также представлены их актуальные использования.