

Renata BLAJDA, Marek NIEĆ, Władysław SKÓRSKI

Zmiany zawartości siarki w próbkach rudy pod wpływem wietrzenia

WSTĘP

Skąły zawierające siarkę rodzimą łatwo ulegają wietrzeniu. Jednym z jego objawów jest usuwanie siarki. Na zjawisko to zwrócono już dawno uwagę i było ono przedmiotem licznych badań (J. Czermiński, S. Pawłowski, 1961).

Dość dobrze poznano mechanizm utleniania siarki (M. W. Iwanow, 1964; J. Czermiński, 1968). Sygnalizowano też, że proces ten może powodować zubożenie rudy *in situ* lub w trakcie jej składowania. Na temat intensywności tego procesu wypowiedziano jednakże sprzeczne opinie (B. W. Merlicz, N. M. Dacenko, N. S. Korobiejnikow, 1963; B. W. Merlicz, N. M. Dacenko, 1963). Niektórzy badacze uważali, że ilości usuniętej siarki z rudy mogą być znaczne, prowadzące do wyraźnego zubożenia rudy, inni natomiast — nie negując istnienia procesu utleniania — starali się udowodnić, że rozmiary utleniania są niewielkie, a skutki praktyczne niezauważalne.

Mimo przypuszczeń, że wietrzenie rudy siarki prowadzi do znacznych strat siarki brak jest dotychczas danych pozwalających na ilościową charakterystykę zjawiska. Niniejszy artykuł jest próbą ilościowego określenia efektów procesu wietrzenia na podstawie obserwacji zmian zawartości siarki w próbkach rdzeni wiertniczych w czasie ich składowania.

MATERIAŁ OBSERWACYJNY I METODY BADAŃ

Zmiany zawartości siarki w rdzeniach z otworów wiertniczych w czasie ich składowania zostały zauważone przez pracowników Przedsiębiorstwa Geologicznego w Kielcach. Przeprowadzone opróbowanie kontrolne rdzeni po upływie kilku miesięcy wykazało niższe zawartości siarki niż

w rudzie pierwotnej (S. Kyzioł, 1970). Próbkę kontrolne pochodziły z otworów: K-59, K-61, K-87, K-135, K-137, K-147, K-150, K-152, K-153, K-157, K-158 kopalni Jeziórko. Stanowiły je połówki odcinków rdzeni lub okruchy (w przypadku rdzeni skruszonych) pozostałe w skrzynkach składowanych na wolnym powietrzu.

W przebadanych powtórnie próbkach rdzenia z otworu K-87 po upływie około roku od momentu pierwszego opróbowania oznaczono oprócz zawartości siarki także zawartość siarczanów. Badania wykonano w laboratorium PG Kielce.

Wietrzenie próbek rudy siarki z rdzeni stwierdzone zostało także dzięki badaniom prowadzonym w Instytucie Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH (J. Tomczyński, K. Witek, 1973). Badania te przeprowadzono na próbkach pochodzących z 4 otworów: J-132, J-133, J-136, J-138. Próbkę służące do powtórnych badań pobierane były z tych samych interwałów i w ten sam sposób co próbki pierwotne, tzn. próbkę stanowiła ćwiartka rdzenia. Oznaczenia zawartości siarki w obu przypadkach wykonywane były w laboratorium PGGs Chem. Hydrokop. Próbkę przeznaczoną do badań powtórnych przechowywano w piwnicy przez około pół roku.

W celu ilościowego określenia ubytku siarki spowodowanego wietrzeniem wyniki badań wymienionych próbek opracowano metodami statystycznymi.

WPLYW WIETRZENIA NA ZAWARTOŚĆ SIARKI W RUDZIE

Dla pierwszej i drugiej serii próbek (pierwsze i drugie opróbowanie) pochodzących ze wszystkich wymienionych otworów zestawiono wyniki analiz chemicznych na zawartość siarki, a dla próbek z otworu K-87 również na zawartość siarczanów.

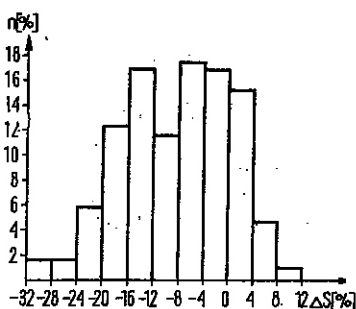


Fig. 1. Histogram ubytku zawartości siarki zestawiony na podstawie próbek badanych w PG Sulphur content histogram based on samples tested at Geological Enterprise, Kielce

W przypadku próbek badanych w Przedsiębiorstwie Geologicznym różnice zawartości siarki $\Delta S = S_1 - S_2$ (gdzie: S_1 — zawartość siarki w próbkach pierwotnych, S_2 — zawartość siarki w próbkach pobranych przy powtórnym opróbowaniu) wahają się w granicach -32% do $+11,9\%$ (fig. 1). Rozrzut wartości ΔS jest znaczny. Średnia odchyłka wynosi $-9,22\%$, a więc generalnie obserwuje się zubożenie rudy. Zaobserwowano, że odchyłki dodatnie pojawiają się w przypadku opróbo-

wania rdzenia wydobytego z otworu w stanie skruszonym (okruszy o rozmiarach $< 5-10$ cm), natomiast w przypadku próbek pobranych z rdzenia wydobytego w całości odchyłki są ujemne. Przypuszczamy, że odchyłki dodatnie mogą być wynikiem niezbyt starannego pobierania próbek rozkruszonego rdzenia.

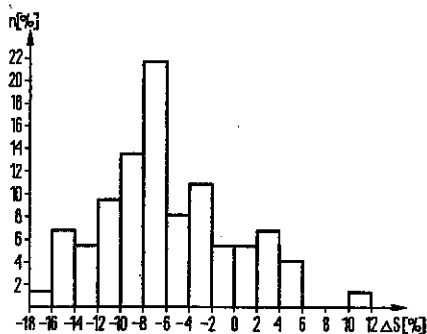


Fig. 2. Histogram ubytku zawartości siarki zestawiony na podstawie próbek badanych w AGH

Sulphur content histogram based on samples tested at Academy of Mining and Metallurgy

Analizy chemiczne próbek z otworów J-132, J-133, J-136, J-138 (badanych w Instytucie Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH) wykazały różnice ΔS od $-17,09\%$ do $+4,83\%$, średnio $-6,09\%$ (fig. 2). Systematyczne zniżenie zawartości siarki otrzymano w przypadku próbek o dużej zawartości S — ponad 10% . Dla próbek o zawartości siarki $< 10\%$ wyniki analiz próbek powtórnych są wyższe niż pierwotnych. Przyczyną tego jest zaobserwowane zanieczyszczenie próbek ubogich przez najdrob-

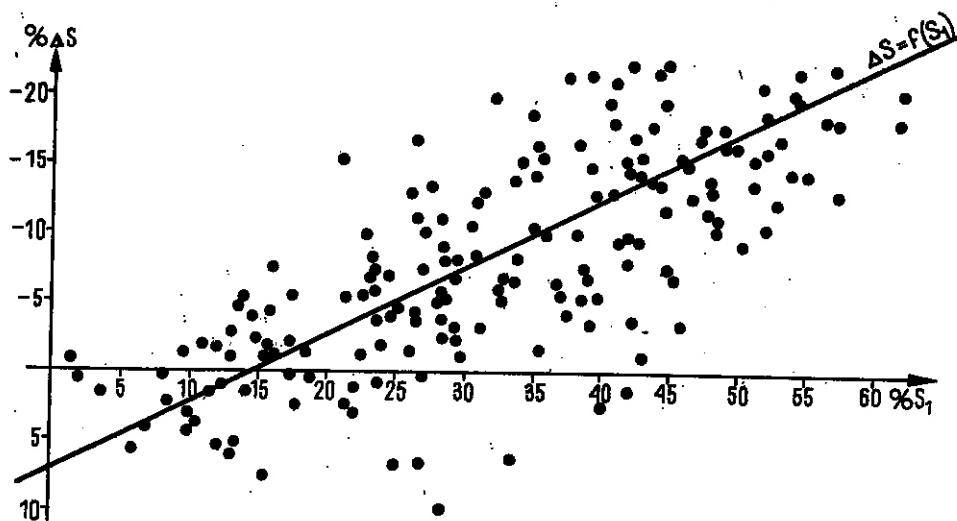


Fig. 3. Zależność ubytku siarki w wyniku wietrzenia od pierwotnej zawartości siarki w rudzie (na podstawie próbek badanych w PG)

Dependence of the sulphur loss due to weathering on the original sulphur content in the ore (based on samples tested at Geological Enterprise, Kielce)

niejsze frakcje skruszonych próbek bogato osiarkowanych, które osiadają na tarczach młynka i nie są całkowicie usuwane w trakcie czyszczenia.

Dla określenia zależności ubytków siarki (ΔS) od pierwotnej zawartości siarki w rudzie (S_1) wykonano wykresy korelacyjne $\Delta S = f(S)$, określono współczynniki korelacji oraz wyprowadzono równania prostych regresji.

Wykres korelacyjny dla wszystkich próbek (niezależnie od znaku ΔS) badanych w PG przedstawiono na fig. 3. Wykres ten sugeruje, że zależność ΔS od S_1 jest proporcjonalna. Współczynnik korelacji $r = 0,78$. Prosta regresji opisująca współzależność ΔS i S_1 ma postać: $\Delta S = 6,89 - 0,47 S_1$. Prosta ta pozwala określić przypuszczalne straty siarki dla próbek o określonej zawartości siarki w rdzeniu. I tak dla najczęściej spotykanej zawartości siarki (25—30%) po upływie około roku można się spodziewać strat rzędu 5—7,5%, co stanowi 20—25% w stosunku do wyjściowej zawartości siarki.

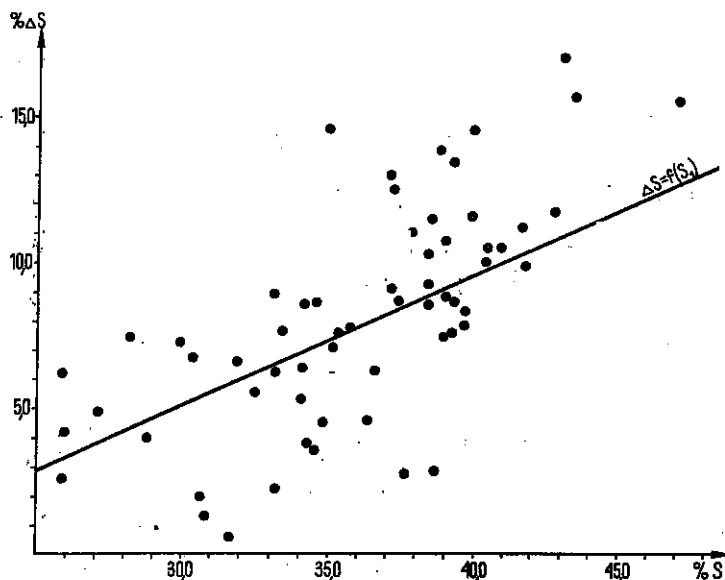


Fig. 4. Zależność ubytku siarki w wyniku wietrzenia od pierwotnej zawartości siarki w rudzie (na podstawie próbek badanych w AGH)

Dependence of the sulphur loss due to weathering on the original sulphur content in the ore (based on samples tested at Academy of Mining and Metallurgy)

Analogiczny wykres zestawiony na podstawie próbek badanych w IHiGI przedstawiono na fig. 4. Przy jego sporządzaniu uwzględniono jedynie próbki o zawartości siarki ponad 10%, w których wynik analizy nie jest obciążony wspomnianym wyżej systematycznym błędem spowodowanym zanieczyszczeniem próbek. Współczynnik korelacji $r = 0,66$, a prosta regresji ma postać $\Delta S = 8,42 - 0,45 S_1$. Jak widać współczynnik regresji wynosi tu $-0,45$ i nie różni się istotnie od przedstawionego poprzednio $-0,47$, a wyraz wolny w równaniu regresji jest wyższy niż

w pierwszym przypadku, co jest oczywiste, jeżeli weźmiemy pod uwagę, że czas wietrzenia próbek w obu przypadkach różnił się o około pół roku.

Z wykresu przedstawionego na fig. 4 wynika, że w rudzie o zawartości S 25—30% straty siarki wynoszą około 3—5%. Straty siarki w rudzie po upływie pół roku są więc niższe niż stwierdzone poprzednio w przypadku składowania rud przez około 12 miesięcy. Zmniejszenie się zawartości siarki w rudzie w wyniku jej wietrzenia powinno więc zależeć od okresu składowania. Potwierdzają to badania zmian zawartości siarki przeprowadzone przez M. Kaczmarka, L. Bożko i J. Lipińską (1964) w specjalnie do tego celu usypanej pod gołym niebem doświadczalnej hałdzie. Z danych przedstawionych przez tych autorów można wyciągnąć wniosek, że w trakcie składowania rudy przez około 6 miesięcy ubytek siarki jest proporcjonalny do czasu składowania. Po upływie pół roku intensywność tego procesu słabnie. Może to być wynikiem utworzenia się warstewek ochronnych minerałów utlenionych w postaci otoczek na ziarnach rudy, które utrudniają dalszy proces utleniania. W badanej rudzie wraz z ubytkiem siarki notowany był wzrost zawartości siarczanów. Po 10 miesiącach zawartość siarczanów wzrosła z 3,25 do 13,8%.

Podobne zjawisko zaobserwowano w przypadku badań rdzeni wiertniczych z otworu K-87. Stosunek średnich zawartości S i SO₄ w próbkach nie zwietrzałych i badanych po upływie około roku przedstawia się następująco:

$$F(S) = \frac{S_1}{S_2} = 0,82$$

$$F(\text{SO}_4) = \frac{(\text{SO}_4)_1}{(\text{SO}_4)_2} = 1,26$$

Wzrost zawartości siarczanów w składowanej rudzie oraz w rdzeniach przechowywanych na wolnym powietrzu (fig. 5) potwierdza hipotezę o wietrzeniu siarki. Warunkiem rozwoju procesów wietrzeniowych jest swobodny dostęp powietrza i wód opadowych do rudy. Dlatego też należy się spodziewać, że zjawisko to może mieć miejsce również w złożu przygotowanym do eksploatacji. Osuszenie złoża i zdjęcie nakładu sprzyja bowiem rozwojowi procesów utleniających, zachodzących również przy aktywnym współdziałaniu mikroorganizmów — bakterii — głównie *Thiobacillus thiooxidans* (M. W. Iwanow, 1960, 1964; W. Kurtz, 1965; E. Fischer, A. Dowgiałło, 1965 i. in.). Obecność tych bakterii stwierdzono w wodach kopalnianych i próbkach rudy z kopalni Piaseczno (W. Kurtz, 1965; E. Fischer, A. Dowgiałło, 1965).

PRAKTYCZNE ZNACZENIE WIETRZENIA RUDY SIARKI

Straty siarki w wyniku wietrzenia. Według badań W. Kurtz (1965) okres wylegania bakterii siarkowych wynosi około 2 miesięcy. Można więc przyjąć, że najintensywniejszy rozwój procesów

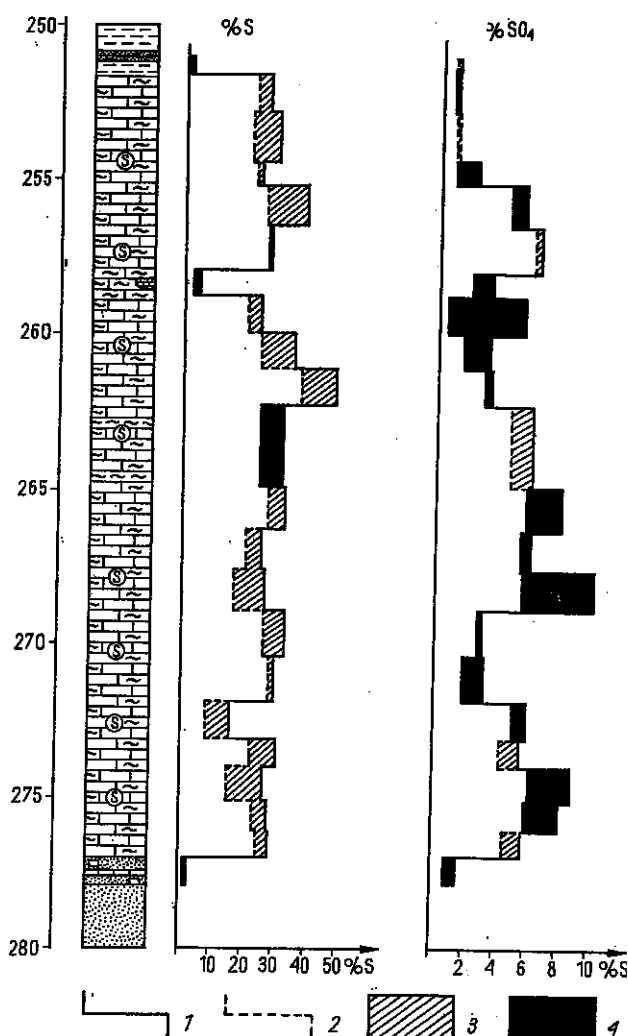


Fig. 5. Zmiany zawartości S i SO_4 w próbkach z otworu K-87

Variations of the S and SO_4 contents in samples from borehole K-87

1 — wyniki pierwszej analizy; 2 — wyniki drugiej analizy uzyskanej z próbek składowanych przez ok. 12 miesięcy; 3 — zmniejszenie zawartości S i SO_4 ; 4 — zwiększenie zawartości S i SO_4 .

1 — results of the first analysis; 2 — results of the second analysis completed on samples stored during 12 months approximately; 3 — decrease of the S and SO_4 contents; 4 — increase of the S and SO_4 contents

wietrzeniowych przypadku na okres od 2 do 6 miesięcy od momentu udostępnienia złoża. Dlatego też w przypadku, gdy odkryte złożo czy też składowana ruda narażone są na wpływy czynników atmosferycznych przez ponad 2 miesiące straty siarki mogą być poważne, rzędu kilku procent.

B. W. Merlicz i N. M. Dacenko (1963) podają, że ubytki siarki na składowisku rudy w Rozdole po upływie około 3 lat osiągają wartość 12,7% S.

Ważnym zagadnieniem jest również głębokość wietrzenia złoża. Według J. Czermińskiego (1968) wietrzeniu ulega strefa sięgająca do 0,3—0,5 m od powierzchni udostępnienia złoża. N. M. Dacenko (1963) uważa, że procesy utleniające związane z krasowymi pustkami w rudzie przenikają nie dalej niż na 10—15 cm od powierzchni odkrytej.

Można oczekiwać, że zasięg wietrzenia uzależniony jest od typu rudy.

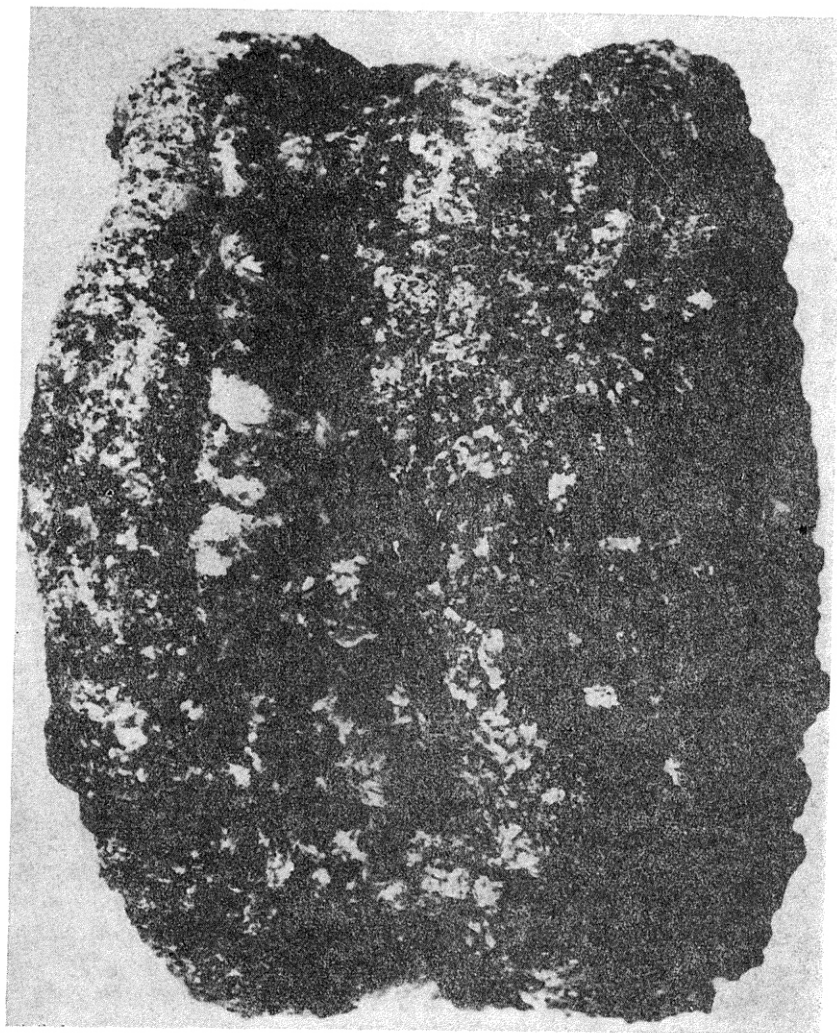


Fig. 6. Rdzeń wiertniczy wapieni siarkonośnych po 3-letnim składowaniu na wolnym powietrzu

Drilling core of sulphur-bearing limestones after 3 years open air storage

Ruda porowata, szczelinowata może ulec zwietrzeniu w znacznym stopniu i do znacznej głębokości uwarunkowanej drogami przenikania wód atmosferycznych. Stopień jej zwietrzenia będzie uzależniony od odległości między spękaniem lub kawernami. W przypadku rudy silnie kawernistej lub spękanej można się spodziewać znacznej szybkości tego procesu i głębokiego jego zasięgu. Należy więc dążyć do maksymalnego skracania czasu od momentu udostępnienia złoża do chwili jego eksploatacji oraz unikać składowania rudy i siarki.

Wpływ wietrzenia na ocenę zawartości siarki w rdzeniu. W dotychczasowych badaniach nie brano pod uwagę wpływu procesów wietrzeniowych na rdzenie, co było źródłem błędów w ocenie zawartości siarki. Z naszych badań wynika, że ubytki siarki z rdzeni w czasie ich składowania mogą być znaczne. Sprzyjają temu nieznaczące rozmiary próbek (10—20 cm), co powoduje łatwiejsze przenikanie wody i powietrza do ich wnętrza. Wietrzeniowe ubytki siarki mogą powodować systematyczne błędy opróbowania. Przy długim składowaniu rdzeni (2—3 lata) siarka może być niemal całkowicie usunięta (fig. 6). Należy więc zwracać uwagę, by próbki rdzenia do badań na zawartość siarki były pobierane i badane bezpośrednio po jego wydobyciu. Jeśli rdzeń ma być jeszcze wykorzystany do dalszych badań (np. własności fizycznych lub wytapialności), powinien być składowany w sposób zabezpieczający go przed wpływami czynników atmosferycznych.

Akademia Górniczo-Hutnicza
Kraków, Al. Mickiewicza 30
Przedsiębiorstwo Geologiczne w Kielcach
Kielce, Al. Górników Staszycowskich 18
Nadesłano dnia 1 października 1974 r.

PIŚMIENNICTWO

- CZERMIŃSKI J. (1968) — Epigenetic processes within Tortonian sulphur-bearing series. XXIII International Geological Congress. Report of the Twenty-third Session Czechoslovakia. 8, p. 121—127. Academia Prague.
- CZERMIŃSKI J., PAWŁOWSKI S. (1961) — Współcześnie zachodzące procesy w złożach siarki i ich znaczenie dla eksploatacji. *Prz. geol.*, 9, p. 5—6, nr 1. Warszawa.
- FISCHER E., DOWGIAŁŁO A. (1965) — Uwagi o bakteriach siarkowych wód odkrywkowych kopalni siarki w Piasecznie na tle cech środowiska. *Przew. XXXVIII Zjazdu Pol. Tow. Geol.*, p. 153—160. Tarnobrzeg.
- KACZMAREK M., BOŻKO L., LIPIŃSKA J. (1964) — Badania przemian zachodzących w rudzie siarkowej w czasie składowania. *Biul. Central. Laborat. Kopalnictwa Surowców Chemicznych*, nr 5. Warszawa.
- KURTZ W. (1965) — Bakterie siarkowe w rudzie siarkowej z Piaseczna. *Kwart. geol.*, 9, p. 216—231, nr 1. Warszawa.
- KYZIOŁ S. (1970) — Studium ogólne w sprawie zmian zawartości siarki w czasie w próbkach i rdzeniach wiertniczych ze złoża siarki rodzimej w Jeziórku k. Tarnobrzega. *Arch. Przedsięb. Geol. (maszynopis)*. Kielce.

- TOMCZYŃSKI J., WITEK K. (1973) — Ocena dokładności opróbowania złóż siarki. Arch. PNiGI AGH (praca dyplomowa). Kraków.
- ДАЦЕНКО Х. М. (1963) — Вещественный состав и условия образования продуктов окисления серных руд Роздольского месторождения. Минералогический сборник Львовского геологического общества. № 17.
- ИВАНОВ М. В. (1960) — Микробиологические исследования Прикарпатских серных месторождений. Микробиология, 29, № 1. Москва.
- ИВАНОВ М. В. (1964) — Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. Изд. Наука. Москва.
- МЕРЛИЧ Б. В., ДАЦЕНКО Н. М. (1963) — О характере процессов экзогенного разрушения серных руд Роздольского месторождения. Известия высших учебных заведений. Геология и разведка, № 10.
- МЕРЛИЧ Б. В., ДАЦЕНКО Н. М., КОРОБЕЙНИКОВ Н. С. (1963) — К вопросу о времени окислительного разрушения серных руд Роздольского месторождения. Минералогический сборник Львовского геологического общества. № 17.

Renata BŁAJDA, Marek NIEC, Władysław SKURSKI

ПОТЕРЯ СЕРЫ В ОБРАЗЦАХ РУДЫ В СВЯЗИ С ЕЁ ВЫВЕТРИВАНИЕМ

Резюме

В двух сериях образцов сероносных известняков, отобранных в скважинах и хранившихся в течение 6—12 месяцев, после вторичного их испытания установлена потеря серы ΔS , пропорциональная первичному содержанию серы (S_1).

Взаимозависимость ΔS и S_1 показывают уравнения регрессии: $\Delta S = 8,42 - 0,45 S_1$ для образцов, взятых после 6-ти месячного хранения и $\Delta S = 6,89 - 0,47 S_1$ для образцов, взятых после 12 месяцев.

Потери серы сопровождаются увеличением содержания сульфатов. Установлено изменение химического состава руды, в связи с её выветриванием. Выветривание руды может являться источником систематических ошибок при испытании образцов керн в случае, если до испытания керн хранился долгое время.

Renata BŁAJDA, Marek NIEC, Władysław SKÓRSKI

VARIATIONS OF THE SULPHUR CONTENTS IN ORE SAMPLES DUE TO WEATHERING

Summary

In drilling samples of sulphur-bearing limestones stored during the period of 6—12 months the loss of sulphur (ΔS) proportional to the initial sulphur content (S_1) has been recognized.

The interdependence between ΔS and S_1 is described by regression equations: $\Delta S = 8.42 - 0.45 S_1$ for samples collected after about 6 months and $\Delta S = 6.89 - 0.47 S_1$ for samples collected after about 12 months. The loss of sulphur is accompanied by the increase of the sulphates content. The changes of the chemical composition of the ore are due to weathering. Ore weathering may be the source of systematical errors in core evaluation if the cores were stored during a protracted period prior to sampling.