

ZASADY DOKUMENTOWANIA I BADAŃ JAKOŚCI RUD DARNIOWYCH JAKO SORBENTÓW MINERALNYCH

Z uwagi na nieduże zasoby znajdujące się w nagromadzeniach/złożach rud darniowych, niewielkie poziome rozmiary występowania, łatwą dostępność i małą uciążliwość eksploatacji, czynności zmierzające do ich udokumentowania powinny odbywać się na podobnych zasadach jak w przypadku małych złóż kopalin przewidzianych do wydobywania na potrzeby lokalne. Pomocna w tym celu winna być treść Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 lipca 2005 roku w sprawie szczegółowych wymagań jakim powinny odpowiadać dokumentacje geologiczne złóż kopalin (Dz. U. nr 136 poz. 1151 z dnia 25 lipca 2005 roku). Wzór takiej uproszczonej dokumentacji w formie tabeli zawiera też załącznik nr 8 „Zasad dokumentowania złóż” (2002).

Złoża rud darniowych kwalifikujących się do wykorzystania jako sorbenty powinny spełniać poniższe kryteria:

Parametr	Jednostka	Wartość brzeżna
Minimalna miąższość pokładu	(m)	0,1
Maksymalna grubość nadkładu	(m)	0,5
Średnia zawartość składników chemicznych	(% wag.)	
Fe ₂ O ₃		powyżej 25
Fe _{ox}		powyżej 10
SiO ₂		poniżej 35
Średnia powierzchnia właściwa	(m ² /g)	powyżej 35

Zasoby części złoża/nagromadzenia, w którym kopalina nie spełnia zaproponowanych kryteriów należy wykazywać oddzielnie.

Częścią „Propozycji zasad dokumentowania...” jest „Wzór dokumentacji nagromadzenia/złoża rudy darniowej ...” – załącznik. Zawiera on zbiór informacji niezbędnych dla przyszłego użytkownika w przypadku wykorzystania tej kopaliny w charakterze sorbentów mineralnych.

1. Rozpoznawanie nagromadzeń rud darniowych żelaza dla oceny ich zasobów

Proponowany proces rozpoznania, dokumentowania oraz opróbowania nagromadzeń rud darniowych jako sorbentów mineralnych obejmować winien trzy etapy. Wynikają one ze stopnia dokładności dokonywanych czynności.

I etap:

- a) Wykonanie pomiarów miąższości pokładu rud darniowych za pomocą sondy penetracyjnej (ze świdrem rurowym dwunożowym lub świdrem spiralno – rurowym) w kwadratowej sieci punktów rozpoznawczych o rozstawie 40 (50) m.
- b) Wstępne okonturowanie wystąpień rud darniowych.
- c) Pobranie za pomocą łopaty lub sondy penetracyjnej 10 próbek/jednostka powierzchni (o masie około 1 kg na jednostkę powierzchni) poprzez całą miąższość pokładu w wytypowanych punktach rozpoznawczych rozmieszczonych możliwie równomiernie w obrębie stwierdzonych wystąpień oraz w sposób umożliwiający ocenę jakości rudy na całym obszarze złoża. Pobrane próbki należy przechowywać w warunkach zabezpieczających je przed zniszczeniem.
- d) Oznaczenie w pobranych próbkach zawartości Fe_2O_3 , SiO_2 , powierzchni właściwej gęstości przestrzennej.
- e) Określenie średnich wartości parametrów wymienionych w punkcie d (za pomocą średniej arytmetycznej) i o ile to możliwe ocena ich zmienności za pomocą współczynnika zmienności (v).

II etap:

- a) W obrębie wystąpień okonturowanych w pierwszym etapie, dwukrotne zagęszczenie pierwotnej sieci rozpoznawczej, do rozstawu 20 (25) m i określenie za pomocą sondy penetracyjnej miąższości pokładu w nowo wyznaczonych punktach rozpoznawczych.
- b) Powtórne, skorygowane okonturowanie wystąpień rud darniowych na podstawie zagęszczonej sieci rozpoznawczej.
- c) Pobranie dodatkowych próbek w wytypowanych punktach rozpoznawczych w przypadku dużej zmienności zawartości Fe_2O_3 , Fe_{OX} , SiO_2 i powierzchni właściwej (których współczynnik zmienności przekracza 50%) lub dla uściślenia granic występowania kopaliny o własnościach sorpcyjnych.
- d) Oszacowanie zasobów rudy darniowej (metodą średniej zasobności) i średnich wartości parametrów złożowych (metodą średniej arytmetycznej) oraz ocena dokładności tych oszacowań.

W przypadku stwierdzenia bardzo nieregularnych form nagromadzeń rud darniowych w płaszczyźnie poziomej (wystąpienia w postaci wysepek lub płatów) utrudniających wiarygodne ich okonturowanie wskazane jest dokonanie dodatkowego zagęszczenia sieci rozpoznawczej w etapie III.

III etap:

- a) Uzupełniające zagęszczenie kopertowe sieci rozpoznawczej z etapu II przez wyznaczenie dodatkowych punktów rozpoznawczych w centrach oczek sieci kwadratowej o rozstawie 20 (25) m i w zależności od potrzeb pobranie dodatkowych próbek.
- b) Pomiar miąższości pokładu w nowo wyznaczonych punktach rozpoznawczych.
- c) Ostateczne okonturowanie złoża oraz oszacowanie zasobów i średnich wartości parametrów wraz z oceną jego dokładności.

Procedura ta winna zmierzać do powstania następujących załączników graficznych stanowiących część „Propozycji zasad dokumentowania ...”:

- wycinka mapy topograficznej w skali 1 : 10 000 z zaznaczoną lokalizacją nagromadzenia (konturem obszaru dokumentowania) i obiektami chronionymi położonymi w sąsiedztwie nagromadzenia
- mapy konturu złoża w skali 1 : 2 000 wraz z zaznaczonymi punktami rozpoznawczymi i wskazującymi miejsca pomiaru miąższości oraz poboru próbek dla oceny jakości kopaliny
- mapy izoliniowej miąższości złoża.

Dodatkowo należy zamieścić informacje dotyczące dokładności:

- oszacowania średnich wartości parametrów jakościowych nagromadzenia: ilości Fe_2O_3 , powierzchni właściwej, gęstości przestrzennej kopaliny
- oszacowania powierzchni (przez określenie tzw. błędu geometrycznego), średniej miąższości i zasobów złoża
- sposobu przygotowania próbek do wykonania analiz fizykochemicznych i oznaczeń parametrów.

Wzory służące ocenie ilościowej błędów wynikających z wykonywania czynności przewidywanych w etapach I – III i błędów oznaczeń wartości parametrów fizyko – chemicznych (p. 2.4) stanowią treść „Aneksu”.

2. Oznaczenie jakości rud darniowych

Przedmiotem zasad i badań jakości rud darniowych są własności chemiczne i fizykochemiczne, jakie spełniać winny rudy darniowe w przypadku wykorzystania ich jako sorbentów mineralnych. Są one aktualne bez względu na formę i kształt złoża.

2.1. Badania chemiczne

2.1.1. Oznaczenie zawartości SiO_2 i Fe_2O_3

Oznaczenie zawartości żelaza całkowitego i krzemionki powinno być wykonywane metodą fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fal (XRF) zgodnie z wymogami normy PN-H-04129 (Analiza chemiczna rud żelaza, koncentratów i spieków).

2.1.2. Oznaczenie zawartości żelaza łatwosuwalnego

Procedura:

- naważyć 0,25 g rozartej próbki rud darniowych do 15 ml probówki. W przypadku obecności więcej niż 2% wag. ekstrahowanego Fe zachodzi potrzeba naważenia 0,125 g próbki
- dodać 10 ml buforu szczawianowego i zamknąć szczelnie próbkę
- umieścić probówkę w wytrząsarce przez 4 h. Ekstrakcja musi być wykonywana w ciemności celem uniknięcia katalizowanego fotochemicznie rozpuszczania goethytu
- odwirować próbówki przez 20 minut przy 2 000 rpm. Zdekantować klarowny roztwór do odpowiedniego pojemnika i kontrolować obecność żelaza.

Oznaczanie żelaza w ekstraktach winno odbywać się metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (AAS) w stosunku do zestawu wzorców uwzględniających wpływ matrycy (odczynników używanych w ekstrakcji). Alternatywnie zawartość Fe można oznaczyć kolorymetrycznie metodą z użyciem α, α' - dwupirydolu i 1,10-cio fenantroliny.

Odczynniki:

- A. roztwór szczawianu amonowego $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 0,2 M (28,3 g/l)
- B. roztwór kwasu szczawowego $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0,2 M (25,2 g/l)
- C. mieszanina 700 ml (A) i 535 ml (B), o wartości pH 3.

2.2. Oznaczenie gęstości przestrzennej na próbkach o objętości co najmniej 1 dm^3

2.3. Badania fizykochemiczne

Oznaczenie powierzchni właściwej metodą sorpcji toluenu

2.3.1. Sposób wykonania pomiaru

- badane próbki wysuszono w temperaturze 150⁰ C w przeciągu 3 godzin,
- po wysuszeniu wystudzone je w eksykatorze i sporządzono 1 g naważki,
- każdą naważkę zadano odmierzoną objętością 2 cm³ roztworu, zawierającego 40% toluenu w izooktanie,
- próbki wytrząsano przez okres 3 godzin. w celu ustalenia równowagi,
- pobierano z każdej próbki roztwór nadosadowy i poddawano go pomiarowi współczynnika załamania światła przy pomocy refraktometru

2.3.2. Sposób obliczenia powierzchni. Wzory służące wyliczeniu tej wartości są przedstawione w „Aneksie”

2.4. Dokładność oznaczeń wartości parametrów fizyko – chemicznych powinna być oceniona przez dokonanie oznaczeń równoległych w 3-5 parach podpróbek uzyskanych przez podział połówkowy wytypowanych próbek pierwotnych, pobranych bezpośrednio ze złoża.

ANEKS

I. Wzory służące ocenie ilościowej błędów popełnianych przy ocenie powierzchni i parametrów złożowych, opróbowaniu oraz przygotowaniu próbek do analizy

- A. Relatywny błąd oceny powierzchni złoża, zwany relatywnym błędem geometrycznym (RBG), wyznaczony metodą geostatystyczną:

$$\sigma_{RBG}^2 = \frac{1}{2N^2} \left[0.16N_2 + 0.06 \frac{N_1^2}{N_2} \right]$$

$$N_2 \leq N_1$$

gdzie: N_1 , N_2 – elementy (odcinki) prostopadle ograniczające złożę, N – liczba otworów pozytywnych

- B. Relatywny błąd standardowy (dla poziomu prawdopodobieństwa $P=68\%$) oszacowania średnich wartości parametrów złożowych przy założeniu losowego charakteru ich zmienności:

$$\varepsilon_R = \frac{v}{\sqrt{N}}$$

gdzie:

v – współczynnik zmienności parametru w obrębie okonturowanego złoża

N – liczba danych (pozytywnych stwierdzeń rudy)

- C. Relatywny, maksymalny błąd opróbowania wtórnego (przygotowania i pomniejszania próbki dla oznaczenia zawartości Fe) wyznaczony z teoretycznej formuły Gy:

$$\sigma_{ROW} = \sqrt{2} \cdot \sum_{i=1}^n c_i d_i^3 \left(\frac{1}{M_i} - \frac{1}{M_{i-1}} \right)$$

gdzie: c_i – parametr opróbowania dla „i” – tego etapu kruszenia materiału próbki zależny od składu mineralnego, uwolnienia ziaren mineralnych ze zrostów, rozkładu granulometrycznego i kształtu ziaren

d_i – średnica największych ziaren w próbce po „i” – tym etapie kruszenia

M_i , M_{i-1} – masa próbki po i przed pomniejszeniem w danym etapie kruszenia

i – liczba etapów kruszenia próbki

- D. Empiryczny, relatywny błąd przygotowania próbki do analizy i samej analizy:

$$\varepsilon_{AR} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|z_i^1 - z_i^2|}{\frac{z_i^1 + z_i^2}{2}}$$

N – liczba par podpróbek uzyskanych przez podział połówkowy próbki pierwotnej
 z_i^1, z_i^2 – wartość parametru określona dla obu podpróbek (po ich pomniejszeniu do wielkości próbki analitycznej).

II. Wyliczenie wielkości powierzchni właściwej

Ilość zasorbowanego toluenu (a_m) można wyliczyć z zależności (1)

$$a_m = \frac{V(n_{DW} - n_{DK})\rho_t}{g \cdot 100K(1-c)M} [mol/g] \quad (1)$$

gdzie: V - objętość wyjściowego roztworu toluenu (cm^3),

n_{DW} i n_{DK} - współczynniki refrakcji roztworów, przed adsorpcją (tj. roztworu wyjściowego) i po adsorpcji (roztwór końcowy),

g - naważka adsorbentu (g),

ρ - gęstość toluenu w temperaturze pomiaru (zwykle w 20^0C), (g/cm^3),

K – 0,001054 (wartość współczynnika refrakcji przy zmianie stężenia toluenu w roztworze o 1% objętościowy)

C - ułamek objętościowy toluenu w roztworze ($c = 0,4$),

M – masa cząsteczkowa toluenu

Na podstawie tak wyznaczonej wartości a_m oblicza się wielkość powierzchni właściwej (2) korzystając ze wzoru:

$$S = a_m N \omega_{cz} 10^{-2} \quad (2)$$

gdzie: S – powierzchnia właściwa (m^2/g);

N – liczba Avogadra;

ω_{cz} – średnica cząsteczki (tj. $5,3 n_m$).

W rezultacie otrzymujemy wzór (3):

$$S = 47\,400 (V/g) (n_{DW} - n_{DK}), \quad (3)$$

który umożliwia wyliczenie powierzchni właściwej przy znajomości różnicy współczynników refrakcji D_n .

Wzór dokumentacji złoża /nagromadzenia rudy darniowej przewidywanych do eksploatacji jako sorbentów mineralnych (wg "Zasad dokumentowania złóż kopalni stałych" 2002)

1. Nazwa złoża
2. Kopalina główna
3. Położenie złoża (miejscowość, gmina, powiat)
4. Użytkownik złoża (adres, telefon, fax, e-mail)
5. Właściciel terenu
6. Stan zagospodarowania złoża, informacje na temat wcześniejszej eksploatacji
7. Klasa gleb na terenie złoża
8. Sposób użytkowania powierzchni na terenie złoża
9. Zagrożenie środowiska przez wydobycie i przeróbkę kopaliny
10. Sposób rozpoznania złoża
11. Budowa geologiczna: forma, sposób zalegania, rodzaj utworów budujących złoża i otaczających, typ nadkładu
12. Powierzchnia złoża
13. Głębokość spągu (od - do, średnia)
14. Miąższość złoża (od - do, średnia)
15. Grubość nadkładu (od - do, średnia)
16. Parametry jakościowe kopaliny:
 - zawartość SiO_2 - od..... do....., średnia.....
 - zawartość Fe_2O_3 - od..... do....., średnia.....
 - zawartość Feox - od..... do....., średnia.....
 - powierzchnia właściwa - od..... do....., średnia.....
17. Obliczona wielkość zasobów w m^3 i t
18. Przewidywany sposób wykorzystania kopaliny
19. Przewidywany sposób rekultywacji terenu poeksploatacyjnego
20. Inne uwagi dotyczące złoża i sposobu jego eksploatacji