

Wybrane właściwości strukturalne dolomitu z kopalń rud miedzi

ANNA PAJDAK, MATEUSZ KUDASIK

Instytut Mechaniki Górotworu PAN; ul. Reymonta 27, 30-059 Kraków

Streszczenie

W artykule przedstawiono zestawienie analiz porozymetrycznych dolomitu w aspekcie ich charakterystyki. Badania wykonano dla sześciu próbek pobranych z kopalń rud miedzi O/ZG „Polkowice-Sieroszowice” oraz O/ZG „Rudna”, które określono metodami niskotemperaturowej adsorpcji azotu oraz porozymetrii rtęciowej.

Analizy adsorpcji gazowej (N_2) materiału skalnego pozwoliły na charakterystykę objętości jego najdrobniejszych porów – mikroporów oraz mezoporów o średnicy do $0,2 \mu m$, wyznaczenie rozkładu objętości porów i objętości całkowitej, która wyniosła do $0,005 \text{ cm}^3/\text{g}$. Analizy porozymetrii rtęciowej (Hg) obejmujące zakresem pomiarowym mezopory o średnicy powyżej $0,05 \mu m$ i makropory, umożliwiły wyznaczenie porowatości dolomitu, która zawierała się w zakresie 3-5% oraz całkowitej objętości porów, wynoszącej od $0,011$ do $0,020 \text{ cm}^3/\text{g}$ i rozkładu objętości porów, zróżnicowanego w zależności od badanej próbki.

Rezultaty przedstawionych w pracy wyników analiz mogą posłużyć jako element składowy charakterystyki porowatej skał dolomitu, niezbędnej z punktu widzenia lokalizowania rejonów górotworu o odmiennych właściwościach strukturalnych w kopalniach rud miedzi.

Słowa kluczowe: dolomit, porowatość, porozymetria

1. Wstęp

We wrześniu 2009 roku w kopalni miedzi O/ZG „Rudna”, na głębokości 1200 m, miał miejsce pierwszy w skali światowej wyrzut gazów i dolomitu [Mirek i in., 2010, 2011]. Jedną z przyczyn zaistnienia tego wyrzutu było naruszenie równowagi gazogeodynamicznej górotworu w trakcie drażenia chodnika robotami strzałowymi. Zaburzenia nastąpiły w strefie obejmującej niezidentyfikowaną uprzednio warstwę dolomitów, charakteryzujących się wysoką porowatością, w której nagromadzony był gaz pod dużym ciśnieniem [Wierzbiński i Młynarczuk, 2013]. Kawerna powyrzutowa sięgała spągu anhydrytu nienaruszając go, a obejmując swym zasięgiem warstwę dolomitu o kilkumetrowej wysokości. Do zaistnienia zdarzenia przyczynił się także stan naprężeń wynikający z głębokości prowadzonych robót górniczych oraz geomechaniczne właściwości porowatych dolomitów.

W celu wypracowania wniosków po zaistniałym wyrzucie gazów i skał w O/ZG „Rudna” i opracowania metody przeciwdziałania temu zagrożeniu powołano Komisję do spraw Zagrożenia Wyrzutami Gazów i Skał w Podziemnych Zakładach Górniczych Wydobywających Rudy Metali [Wyższy Urząd Górniczy, 2009]. Wypracowane wnioski, skierowane do oddziałów KGHM Polska Miedź S.A., prowadzących roboty górnicze na głębokościach 1200 m od powierzchni terenu i poniżej, nakazały między innymi:

- wykonywanie prognozy lokalnej stanu zagrożenia gazowego i możliwości wystąpienia potencjalnych zjawisk gazogeodynamicznych, opartej o kompleksowe rozpoznanie strukturalno-tektoniczne górotworu (dla potrzeb przyszłej eksploatacji),
- wykonywanie badań dolomitu, w tym porozymetrycznych oraz mikrostrukturalnych (po wykonaniu robót przygotowawczych, a przed rozpoczęciem eksploatacji złoża, dla rozpoznania stref anomalnych).

W latach 2009-2013 w O/ZG „Rudna” dla wyrobisk przygotowawczych i udostępniających prowadzono rozpoznanie stanu zagrożenia wyrzutami gazów i skał otworami wiertniczymi wykonywanymi do spągu anhydrytu. Z dotychczasowych doświadczeń wynikało, że występowanie tzw. pułapek gazowych związane było bezpośrednio z budową geologiczną złoża oraz z grubością i miąższością warstw dolomitu, zalegających nad łupkiem miedzionośnym, do wartości kilku, kilkunastu metrów [Mirek i inni, 2010]. Typowy dolomit należy do mało zróżnicowanych strukturalnie form o masywnej, zwartej budowie, charakteryzującej się słabo rozwiniętą porowatością. W rdzeniach z otworów trafiających w pułapkę gazową stwierdzono natomiast podwyższoną do 15% porowatość i szczeliniowatość [Biliński i in., 2015].

Z punktu widzenia porowatości i związanej z nią równowagi gazogeodynamicznej istotną kwestię stanowi znajomość wielkości i rozkładu porów w warstwach dolomitu. Zgodnie z klasyfikacją International Union of Pure and Applied Chemistry [Rouquerol i in., 1994] z uwagi na wielkość porów w dolomicie, przeważający udział stanowią mezopory o średnicy w zakresie 0,002-0,050 μm i makropory, powyżej 0,050 μm . Pory te wykazują zróżnicowane rozmiary i kształty, mogą pełnić funkcję transportową w migracji gazów w górotworze, jak i być przestrzeniami nie posiadającymi kontaktu z otoczeniem, mogącymi stanowić miejsca zawierające gaz o podwyższonym ciśnieniu.

Celem prezentowanych badań było porównanie właściwości strukturalnych próbek dolomitów pochodzących z O/ZG „Rudna” i O/ZG „Polkowice-Sieroszowice”, w kontekście określenia porowatości otwartej oraz rozkładu objętości ich porów.

2. Materiał badawczy i metodyka badań

Materiał badawczy stanowiły próbki skalne dolomitu z kopalń rud miedzi O/ZG „Polkowice-Sieroszowice” i O/ZG „Rudna”. Próbki zostały pobrane z różnych rejonów kopalń w postaci rdzeni o średnicy 36 mm i długości około 50 mm. Rdzenie wstępnie rozkruszono do ziarnistości 5-30 mm i następnie podzielono na dwie partie. Jedną z nich przeznaczono do dodatkowego rozdrobnienia i analizy metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu, natomiast drugą poddano badaniom metodą porozymetrii rtęciowej.

2.1. Niskotemperaturowa adsorpcja azotu

Pierwszą partię, po dodatkowym rozdrobnieniu udarowym do uziarnienia 0,34-0,63 mm, poddano badaniom niskotemperaturowej adsorpcji azotu, które przeprowadzono na analizatorze ASAP 2020 (Mercuritics). Urządzenie składa się z portów umożliwiających odgazowanie i wygrzanie próbki oraz z portu pomiarowego. Przed pomiarem próbki skały odgazowano w temperaturze 105°C przez okres 2 godzin, a następnie poddano analizie w zakresie ciśnienia względnego $0 < p/p_0 \leq 0,996$, odpowiadającego ciśnieniu absolutnemu od 0 do 0,1 MPa. Do procesu adsorpcji gazowej wykorzystano azot (N_2) jako adsorbat, który w zastosowanej temperaturze równej 77 K (-196°C) był w stanie wnikać w mikropory z zakresu od 0,0007 μm do 0,002 μm i w mezopory o średnicy do 0,2 μm .

Metoda adsorpcji gazowej dedykowana jest głównie dla materiałów mikroporowatych, np. węgla, umożliwiając charakterystykę ich struktury porowatej, dzięki wykorzystaniu teoretycznych modeli obszaru powierzchni i objętości porów [Pajdak i Skoczylas, 2014]. Ponieważ struktura dolomitu obejmuje, obok makroporów, głównie mezopory, do ich opisu zastosowano teorię Barretta, Joynera i Halendy (BJH) [Barrett i in., 1951]. Określono całkowitą objętość porów w których zachodzi zjawisko kondensacji kapilarnej oraz rozkład objętości porów w funkcji ich średnicy. U podstaw modelu BJH leży równanie Kelvina (1) dedykowane dla mezoporów [Klobes i in., 2006]:

$$\ln\left(\frac{p_{kr}}{p_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma\mathcal{G}\cos\theta}{RT r_m}\right) \quad (1)$$

gdzie:

- p_{kr} – krytyczne ciśnienie kondensacji, [Pa],
- p_0 – prężność pary nasyconej adsorbowanego gazu, [Pa],
- γ – napięcie powierzchniowe cieczy, [N/m],
- \mathcal{G} – molowa objętość skondensowanego adsorbantu, [m^3/mol],
- θ – graniczny kąt zwilżania, [$^\circ$],

- R – stała gazowa, [J/(mol · K)],
 T – temperatura, [K],
 r_m – średni promień krzywizny menisku cieczy, [m].

Model BJH opiera się na założeniu, że podczas kondensacji kapilarnej wzrostowi ciśnienia towarzyszy wzrost grubości adsorbentu na ściankach porów, przy czym poszczególne warstwy adsorbowanych cząstek traktowane są jako film adsorpcyjny. Po określeniu grubości tego filmu oraz jego udziału w całkowitej adsorpcji, możliwe jest określenie objętości porów. Ponieważ model ten wymaga założenia jednorodnie cylindrycznego bądź szczelinowego kształtu porów obustronnie otwartych, może być obarczony większym błędem, niż w przypadku modeli bezpośrednio opartych na obliczeniach objętości porów. Z uwagi na ten fakt stosuje się go łącznie z innymi modelami, stanowiącymi potwierdzenie otrzymanych wyników.

Drugim z wykorzystanych modeli w niskotemperaturowej adsorpcji gazowej był model obszaru powierzchni Brunauera, Emmetta i Tellerera (BET) [Brunauer i in., 1938]. Model bazuje na izotermie opisanej równaniem (2), którą wyznacza się podstawie poszczególnych punktów pomiaru adsorpcji na powierzchni adsorbentu.

$$a = \frac{a_m C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0}\right]} \quad (2)$$

gdzie:

- a – całkowita objętość zaadsorbowanego gazu pod ciśnieniem p , [cm³/g],
 a_m – pojemność monowarstwy, [cm³/g],
 p – ciśnienie równowagowe adsorbowanego gazu, [Pa],
 p/p_0 – ciśnienie względne dla doświadczalnie wyznaczonej izotermie adsorpcji, [-],
 C – stała równowagi adsorpcji zależna od różnicy pomiędzy ciepłem adsorpcji dla pierwszej warstwy a ciepłem kondensacji, [-].

2.2. Porozymetria rtęciowa

Druga partia wstępnie rozkruszonego materiału skalnego o ziarnistości 5-30 mm poddana została badaniom metodą porozymetryczną z wykorzystaniem dwóch porozymetrów rtęciowych serii Pascal (Thermo Scientific), w tym modułu niskociśnieniowego Pascal 140 oraz wysokociśnieniowego Pascal 440. Badania opierały się na pomiarze objętości rtęci (Hg) wtłoczonej w pory otwarte skał dolomitu bez uwzględnienia ich porów zamkniętych, pod ściśle kontrolowanym ciśnieniem, w zakresie zmieniającym się w zależności od modułu pomiarowego. Przed pomiarem próbka została odgazowana, a następnie na module Pascal 140 poddana intruzji rtęci w pory w zakresie ciśnienia 0,00001-0,1 MPa i kolejno na module Pascal 440 w zakresie ciśnienia od 0,1 do 150 MPa. Przy znajomości masy próbki oraz pomiarze objętości rtęci wtłoczonej w przestrzeń międzyziarową oraz w pory otwarte, określono objętość pozorną oraz objętość szkieletową i wyznaczono całkowitą porowatość procentową z zależności (3):

$$\varnothing = \frac{V_{Sk} - V_B}{V_{Sk}} \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie:

- \varnothing – całkowita porowatość, [%],
 V_{Sk} – objętość szkieletowa, [cm³],
 V_B – objętość pozorna, [cm³].

Przy wykorzystaniu teorii Washburn'a [Washburn, 1921] dokonano analizy porozymetrycznej w zakresie mezoporów o średnicy powyżej 0,005 μm oraz makroporów o średnicy do 100 μm. Przyjęto, że wielkość średnicy porów, jest odwrotnie proporcjonalna do różnicy ciśnienia Δp , wymaganego do wtłoczenia rtęci w pory, co opisuje równanie (4):

$$D = -\frac{4\gamma \cos \theta}{\Delta p} \quad (4)$$

przy założeniu:

$$\Delta p = p_1 - p_0 \quad (5)$$

gdzie:

- D – średnica porów, [μm],
- Δp – różnica ciśnienia rtęci i ciśnienia gazu w porach, [Pa],
- p_1 – ciśnienie hydrostatyczne rtęci, [Pa],
- p_0 – ciśnienie gazu w porach próbek skalnych, [Pa].

Po zastosowaniu odpowiednich uproszczeń polegających na przyjęciu podczas pomiaru stałego napięcia powierzchniowego rtęci równego $480 \times 10^{-3} \text{ N/m}$, stałego kąta zwilżania rtęci $141,3^\circ$ oraz założeniu cylindrycznego kształtu porów i pominięciu ciśnienia p_0 , wyznaczono różniczkową funkcję rozkładu objętości porów f dla części mezoporów oraz makroporów (6):

$$f = -\frac{d(V)}{d(\log D)} \quad (6)$$

gdzie: V – objętość porów, [cm^3/g].

3. Wyniki badań

Wyniki analiz metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu i porozymetrii rtęciowej zestawiono w tabeli 1. W obydwu metodach pomiarowych próbki skał wykazały zróżnicowanie pod względem budowy strukturalnej oraz specyfiki przestrzeni porowej.

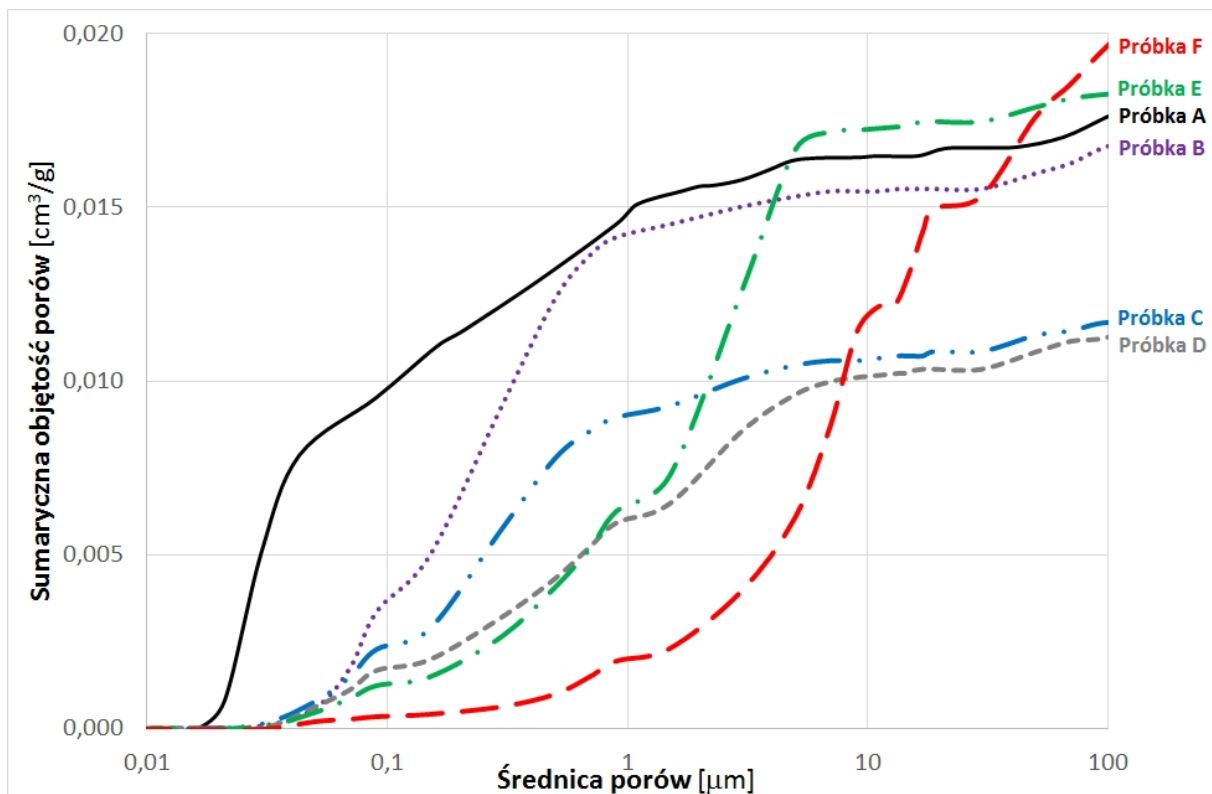
Tab. 1. Właściwości strukturalne skał dolomitu

Parametr	Symbol próbki						
	A	B	C	D	E	F	Średnia
<i>Niskotemperaturowa adsorpcja azotu (N_2)</i>							
Objętość porów BJH [cm^3/g]	0,003	0,003	0,005	0,005	0,005	0,002	0,004
Objętość porów BET [cm^3/g]	0,005	0,002	0,004	0,005	0,004	0,002	0,003
<i>Porozymetria rtęciowa (Hg)</i>							
Porowatość [%]	3,00	4,63	3,23	3,13	5,01	4,84	3,97
Objętość porów [cm^3/g]	0,011	0,017	0,012	0,011	0,018	0,020	0,015
Gęstość pozorna [g/cm^3]	2,79	2,75	2,76	2,76	2,74	2,40	2,70
Gęstość szkieletowa [g/cm^3]	2,88	2,88	2,85	2,77	2,89	2,52	2,80

Badania niskotemperaturowej adsorpcji azotu wykazały, że objętość zaadsorbowanego gazu zarówno przy wykorzystaniu klasycznego modelu objętości mezoporów BJH, jak i modelu obszaru powierzchni BET była zbliżona, wynosząc 0,002-0,005 cm^3/g . Najwyższą objętością mikroporów przy zastosowaniu metody BET wykazały się próbki dolomitu A i D, natomiast większą od pozostałych objętość mezoporów (BJH) zmierzono w próbkach C, D i E.

Objętość porów dolomitu z zakresu makro i górnej granicy mezoporów zmierzona metodą porozymetrii rtęciowej, zawierała się w zakresie 0,011-0,020 cm^3/g , natomiast ich porowatość procentowa zmieniała się od 3% do 5%. Najślabiej rozwiniętą strukturalnie skałą okazała się skała A, charakteryzująca się porowatością wynoszącą 3% i objętością porów wynoszącą blisko 0,011 cm^3/g . Najwyższą porowatością, powyżej 4,6%, cechowały się próbki skał E, F i B, które wykazały również największą objętość zasorbowanego adsorbantu (Hg) równą oraz wyższą od 0,017 cm^3/g . Rys. 1 prezentuje sumaryczną objętość porów w badanych dolomitach, odpowiadającą objętości rtęci wtłoczonej w ich pory o średnicy powyżej 0,01 μm .

Na rysunku 2 przedstawiono zestawienie rozkładu objętości porów skał dolomitu w funkcji ich średnicy przy wykorzystaniu obydwu metod pomiarowych (N_2 , Hg). Objętość porów określona metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu we wszystkich skałach dolomitu była bardzo niska, co potwierdziły zbliżone co do kształtu i wartości rozkłady objętości porów z zakresu mikro oraz dolnej granicy mezoporów.



Rys. 1. Sumaryczna objętość porów określona metodą porozymetrii rtęciowej

Badania porozymetryczne z wykorzystaniem porozymetrii rtęciowej wykazały zróżnicowanie strukturalne pomiędzy próbkami skał. Skała A cechowała się bimodalnym rozkładem objętości porów z przewagą najmniejszych średnic, gdzie blisko połowa objętości przypadło na pory o średnicy 0,02-0,08 μm. W próbkach B i C przeważający udział stanowiły pory z górnego rozmiaru mezoporów, o średnicy z zakresu 0,1-0,5 μm. W skałach D i E najwyższy udział całkowitej objętości przestrzeni porowej należał do form z dolnej granicy makroporów. W skale F przeważały największe pory, krzywa rozkładu przyjęła tu charakter bimodalny z dwoma zakresami średnic o zwiększonej objętości, gdzie pierwszy przypadł na pory o średnicy 1-7 μm a drugi o średnicy 20-30 μm.

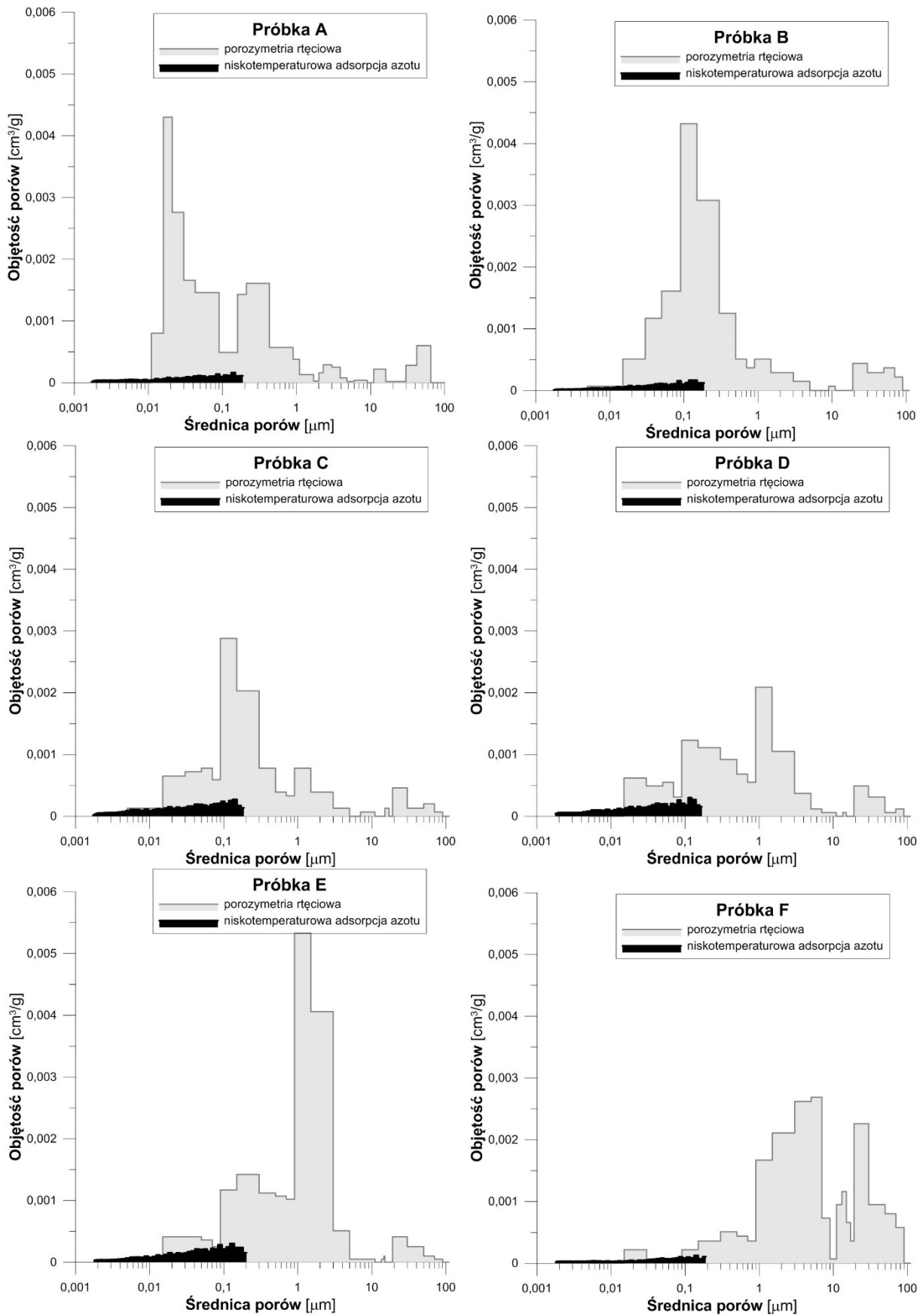
4. Podsumowanie

Charakterystyka dolomitu z kopalń rud miedzi obejmująca strukturę porowatą ma bardzo duże znaczenie z punktu widzenia lokalizowania rejonów górotworu o odmienionych właściwościach strukturalnych oraz możliwości rozpoznania zjawisk gazogeodynamicznych, związanych z występowaniem gazu w porach.

W artykule przedstawiono wyniki analiz porozymetrycznych skał dolomitu z kopalni rud miedzi. Charakterystyka obszaru ich mikroporów i częściowo mezoporów wykonana metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu wykazała bardzo niską objętość, rzędu kilku mm³/g. Tak małe wartości zaadsorbowanej objętości gazu dowodzą, że badane próbki skał pozbawione są porowatości w zakresie najdrobniejszych porów.

Badania makroporowatości i częściowego obszaru mezoporowatości skał dolomitu wykonane metodą porozymetrii rtęciowej wykazały, że posiadają one kilkuprocentową porowatość, zmieniającą się w wąskim zakresie. Średnia objętość porów dla wszystkich skał wyniosła blisko 15 mm³/g, przy czym największą wykazały próbki B, E i F, w których strukturze przeważały makropory o średnicy powyżej 0,1 μm.

Uzyskane wyniki pomiarów porozymetrycznych umożliwiły uzyskanie obrazu całego zakresu porowatości próbek skalnych dolomitu z kopalń rud miedzi. Na podstawie zestawionych wyników można wnioskować, że skały te posiadają stosunkowo niską porowatość, pozbawione są mikroporowatości i w przeważającej części posiadają pory w zakresie górnej granicy mezoporów oraz pory transportowe (makropory).



Rys. 2. Rozkłady objętości porów skał dolomitu w funkcji ich średnicy

Niniejsza praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu pt.: „Nowatorski system wspomaganie oceny zagrożeń gazowych w kopalniach rud miedzi” (numer projektu: LIDER/003/408/L-4/12/NCBR/2013).

Literatura

- Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.P., 1951: *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of the American Chemical Society, 73 (1), 373-380.
- Biliński M., Hryciuk A., Laskowski M., Mirek A., 2015: *Zagrożenie wyrzutami w KGHM Polska Miedź SA O/ZG Rudna – stan zagrożenia po czterech latach od wyrzutu*. Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie, Główny Instytut Górnictwa, nr 1, s. 24-28.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., 1938: *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 60, 309.
- Klobes P., Meyer K., Munro R.G., 2006: *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*. NIST Recommended Practice Guide, NIST, Special publication, 960-17
- Mirek A., Laskowski M., Hryciuk A., Półtorak M., 2011: *Zagrożenie wyrzutami gazów i skał w KGHM Polska Miedź S.A. – doświadczenia O/ZG „Rudna” w zakresie jego rozpoznawania i podejmowanych działań profilaktycznych przy prowadzeniu wyrobisk przygotowawczych*. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko, Nr 4/2, s. 305-313.
- Mirek A., Laskowski M., Respondek A., Hryciuk A., 2010: *Wyrzut gazów i skał z O/ZG „Rudna” – incydent czy tendencja?* Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko, Nr 4/3, s. 275-288.
- Pajdak A., Skoczylas N., 2014: *Porównanie powierzchni właściwej i rozmiaru porów węgla metodami sorpcyjnymi w różnych temperaturach*. Prace IMG PAN, tom 16, nr 3-4, s. 85-92.
- Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.H., Pernicone N., Ramsay J.D.F., Sing K.S.W., Unger K.K., 1994: *Recommendations for the characterization of porous solids*. International Union of Pure and Applied Chemistry, 66, p. 1739-1758.
- Washburn E.W., 1921: *The dynamics of capillary flow*. Physical Review B, 7, p. 115-116.
- Wierzbicki M., Młynarczyk M., 2013: *Structural aspects of gas and dolomite outburst in Rudna copper mine*. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, Vol. 57, p. 113-118.
- Wyższy Urząd Górniczy: Zarządzenie Nr 26 Prezesa Wyższego Urzędu Górniczego z dnia 16 września 2009 r. w sprawie powołania Komisji do spraw Zagrożenia Wyrzutami Gazów i Skał w Podziemnych Zakładach Górniczych Wydobywających Rudy Metali, Katowice, 2009.

Structural properties of dolomite rock from copper mines

Abstract

This paper presents summary porosimetric analyses of dolomite in terms of its characteristics. The tests were carried out for six samples taken from O/ZG “Polkowice-Sieroszowice” and O/ZG “Rudna” copper mines, and examined by low-temperature nitrogen adsorption and mercury porosimetry methods. The gas adsorption analysis (N₂) of dolomite showed a very small volume of the smallest pores - micropores and mesopores of up to 0,2 μm in diameter, amounting to 0,005 cm³/g. The mercury (Hg) porosimetry measurements of larger pores enabled to determine the porosity rate, which ranged from 3 to 5%, the total pore volume ranging from 0,011 to 0,020 cm³/g and the pore volume distribution, which varied depending on the sample. The results presented in this paper can be used as a component of textural characteristics of dolomite rock, necessary from the point of view of locating those areas of the rock mass in copper mines with different structural properties.

Keywords: dolomite, porosity, porosimetry