

OBSAH SÍRY V CEMENTÁŘSKÝCH VÁPENCÍCH LOŽISKA MOKRÁ A JEJÍ ZDROJ

Sulphur content in limestones for cement industry at the Mokrý Quarry and its source

Roman Donocik¹, Marek Slobodník²

¹ Českomoravský cement, a. s., nástupnická společnost, Mokrý 359, 664 04 Mokrý-Horákov; e-mail: roman.donocik@cmcem.cz

² Ústav geologických věd PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: marek@sci.muni.cz

(24-41 Vyškov)

Key words: limestones, sulphur, sulphides, hydrothermal alteration

Abstract

Limestones with very high percentage of CaCO₃ and a small amount of remaining oxides (principally SiO₂ and SO₃) are important industrial rocks. Vilémovice limestones (Macocho Fm.) in the Mokrý Quarry are widely known as best pure type not only for cement industry. However, anomalous content of sulphur above limits occurs fairly often in analyses of those limestones. Sulphur contents in limestones complicate a process of clinker firing, especially because of the increase of emissions and an absence of positive chemical reactions during the firing. The reason of their frequent occurrence in the Mokrý Quarry is a hydrothermal alteration of these limestones producing the sulphides (pyrite, sphalerite, galena) and sheet silicates (besides Si and Al containing Fe, Mg, K) together with other hydrothermal minerals.

Úvod

Využití vápenců a jejich těžba patří z hlediska množství a hodnoty těžby na přední místa mezi nerostnými surovinami. V České republice představuje výrazný potenciál pro těžbu karbonátových surovin ložisko Mokrý. Ložisko Mokrý se nachází v jihomoravském kraji v okrese Brno-venkov na katastrálním území obcí Mokrý, Hostěnice a Sivice. Území ložiska tvoří výrazný morfologický hřeben protažený ve směru V–Z. Západní a částečně i s. část ložiska sousedí s hranicí CHKO Moravský kras. Zhruba 1 km jižním směrem od lomu je situována vlastní cementárna a vápenka, které mají komunikační napojení na železniční a silniční dopravu. Těžbu na ložisku Mokrý provádí společnost Českomoravský cement, a. s., nástupnická společnost. Ložisko je určeno pro těžbu a zpracování přírodních vápenců pro následnou výrobu vápna a zejména zušlechťování cementářských surovin pro výrobu slinku. Zásoby vápenců na ložisku jsou i do budoucna stále vysoké. Zvýšené obsahy síry v monitorovacích analýzách suroviny vedou ke snaze o poznání jejich původu a případnému řešení v rámci plánování těžby.

Geologie ložiska a typy vápenců

Dobývací prostor ložiska Mokrý leží na j. okraji Moravského krasu, který je součástí devonu a karbonu Dražanské vrchoviny. Geologická stavba ložiska je v podstatě dána třemi stavebně tektonickými prvky: předtransgresivním tvarem pánve a jejími změnami v blízkosti pobřeží během sedimentace, vrásou stavbou a zlomovou tektonikou. Z tohoto pohledu se ložisko dělí na dva odlišné ložiskové celky – západní a východní.

Západní část ložiska je budována převážně čistými vilémovickými vápenci, méně pak vápenci lažáneckými (givet–frasn). Oba typy reprezentují vysokoprocentní vápenice. Podloží tvoří bazální klastické sedimenty, nadložní

horniny se zachovaly pouze v jv. a v. části západního území ložiska. Tvoří je denudační zbytky vápenců spodních a svrchních hádsko-říčských nebo křtinských hlíznatých vápenců (famen–visé) (Dvořák et al. 1987).

Východní část ložiska je na povrchu vymezena elevací probíhající ve směru SSV–JJZ. Tato část ložiska je na rozdíl od části z. budována výrazně klenutým antiklinoriem, které má na své v. části zachovaný úplný stratigrafický sled. Směrem dále k V se karbonátové horniny noří pod kulmské souvrství (Dvořák in Musil et al. 1993, Dvořák 1996).

Mezi karbonátovými horninami byly na ložisku vyhodnoceny následující geologicko-technologické typy vápenců: lažánecké, vilémovické, spodní hlíznaté, spodní říčské, svrchní hlíznaté, svrchní říčské. Z kulmského souvrství jsou v nejuvýchodnější části ložiska technologicky významné především břidlice březinské a rozstánské, které jsou vhodné jako sialitická korekce při výrobě cementu.

Nadloží paleozoických sedimentů tvoří zčásti neogenní sedimenty, v celé ploše ložiska pak různé typy kvartérních formací.

Krasování vápenců je výrazným fenoménem nejen v prostoru ložiska a postihuje především čisté vápenice vilémovické a lažánecké. Významné zkrasování vykazuje také kontakt mezi vápenci vilémovickými a podložními devonskými sedimenty. Ojedinelé zkrasování ve vápencích hádsko-říčských je nepatrné a zanedbatelné. Povrchové krasové jevy – otevřené pukliny a závrtý jsou vyplněny svahovými hlínami, sutěmi, neogenními sedimenty a terra rosou.

Metody

Analýzy vápenců byly provedeny v průběhu běžného sledování kvality suroviny v laboratořích ČMC rentgeno-fluorescenční metodou na RTG analyzátoru s vlnově disperzním modem (ED-XRF). Detekční limit pro síru je

10 ppm. Analýzy sulfidů a silikátů byly provedeny na elektronové mikrosondě Cameca SX-100 na PřF MU v Brně (analytik P. Gadas) za následujících podmínek: urychlovací napětí 15 kV, proud 10 nA, šířka elektronového svazku byla 5 μm. Jako standardy byly použity přírodní i syntetické fáze.

Složení vysokoprocenních vilémovických vápenců

Vilémovické vápence jsou chemicky značně čisté (tab. 1) a velmi zřídka obsahují vložky jílovců. Chemické složení kolísá jen v poruchových zónách a zkrasovělých vápencích. Vápence lze zařadit do tříd kvality I.–IV. (tab. 2),

	hmot. %
SiO ₂	1,52
Al ₂ O ₃	0,62
Fe ₂ O ₃	0,26
MnO	0,03
CaO	54,00
MgO	0,38
K ₂ O	0,10
Na ₂ O	0,02
SO ₃	0,02

Tab. 1: Průměrné chemické složení vilémovických vápenců na ložisku Mokrá (hmot. %).

Tab. 1: Average chemical composition of Vilémovice limestone at the Mokrá Quarry (deposit) (wt. %).

převažuje výskyt ve třídách II. a III. Jsou tedy vhodné pro účely cukrovarnické, potravinářské, sklářské, gumárenské, pro chemickou výrobu, jemnou keramiku, pro hutní průmysl a výrobu vápna ve třídách kvality I.–II.

Lom Mokrá má v návaznosti na limitní ukazatele zmíněných tříd zpracován vlastní interní předpis definující přípustné limitní ukazatele pro těžené vápence a cementářské korekce určené pro výrobu vápna a cementu. Z těch nejdůležitějších ukazatelů lze uvést SiO₂, Al₂O₃, CaO, Na₂O, K₂O, SO₃, MS (silikátový modul), MA (aluminátový modul), jejichž požadované hodnoty a jejich rozsah reprezentují analýzy č. 1, 2 a 3 (tab. 3).

Kontinuita chemické stability pro těžbu vilémovických vápenců bývá lokálně narušena partii horniny, které vykazují naprosto nevhodné hodnoty složek pro vysokoprocenní vápence (analýza č. 4, tab. 3). Tato anomalita v oblasti petrograficky stabilní části ložiska přináší pro těžáře řadu technologických rizik a je třeba přijmout některá opatření v podobě zvýšené četnosti těžebních průzkumů a selektivní těžby, což v neposlední řadě přináší zvýšené výrobní náklady.

složka		Třída jakosti							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
CaCO ₃ + MgCO ₃	min	98,50	97,50	96,00	95,00	93,00	85,00	80,00	75,00
z toho MgCO ₃	max	0,50	0,80	2,00	4,00	6,00	10,00	15,00	
SiO ₂	max	0,30	0,80	1,50	3,00	4,50	6,00	8,00	18,00
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	max	0,20	0,40	0,80	2,00	3,50	5,00	6,00	6,00
z toho Fe ₂ O ₃	max	0,03	0,10	0,30	1,00	2,00	2,50	2,50	
MnO	max	0,01	0,03	0,03	0,03	nestanoví se			
SO ₃	max	0,08	0,10	0,20	0,20	0,30	0,50	0,50	2,00

Tab. 2: Kvalitativní třídy vápenců a limitní hodnoty složek (v hmot. %, ČSN 72 1217).

Tab. 2: Quality classes of limestones and limit values of components (wt. %, ČSN 72 1217).

ana-lyza	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	CaCO ₃	MgCO ₃	MA	MS	AE
č. 1	0,15	0,14	0,06	54,40	0,22	0,00	0,00	0,00	0,01	97,12	0,46	2,33	0,75	0,00
č. 2	1,15	0,61	0,33	53,40	0,27	0,00	0,10	0,01	0,03	95,30	0,56	1,85	1,22	0,10
č. 3	1,07	0,59	0,37	53,80	0,34	0,10	0,10	0,01	0,05	96,10	0,71	1,59	1,11	0,10
č. 4	28,00	19,40	5,62	24,40	2,02	1,00	2,50	0,18	0,06	43,55	4,23	3,45	1,12	1,80

Tab. 3: Výběr reprezentativních chemických analýz čistých vilémovických vápenců (anal. č. 1–3) a alterovaných vápenců (anal. č. 4) (hmot. %). MA – aluminátový modul, MS – silikátový modul, AE – alkalický ekvivalent.

Tab. 3: Selection of representative chemical analyses of the pure Vilémovice limestones (anal. no. 1–3) and altered limestones (anal. no. 4) (wt. %). MA – aluminate equivalent, MS – silicate equivalent, AE – alcalic equivalent.

Tab. 4: Analýzy fylosilikátů z elektronové mikrosondy v hmot. %. Obsahy dalších prvků v setinách hmot. %: Ni, V, Mn, Cr, As, nejsou uvedeny. Analýzy kromě chloritu (M2^{chl}) reprezentují směs vrstevnatých fylosilikátů – sericit, biotit, illit, montmorillonit. Mokrá.

Tab. 4: Analyses (electron microprobe) of sheet silicates (wt. %). Content of other elements in 0.0X wt. %: Ni, V, Mn, Cr, As, are not reported. Besides chlorite (M2^{chl}), analyses represent a mixture of sheet silicates – sericite, biotite, illite, montmorillonite. Mokrá.

Alterace vápenců

Nejintenzivnější a nejvýraznější makroskopické znaky doprovázející zvýšený obsah síry v hornině jsou v z. lomu ložiska Mokrá s vilémovickými vápenci. Tato místa jsou nápadná nazelenalým zbarvením a vznikem hmoty jílovitého vzhledu. Vzácně je makroskopicky patrné, že nazelenalá jílovitá hmota obsahuje sulfidické minerály. Zpravidla je celá minerální paragenese poměrně jemnozrnná a přítomnost jemně rozptýlených sulfidů je možné zjistit při jejich zvětrávání na síraný.

Různé typy fylosilikátů tvoří základní minerální asociaci novotvořené jemno-

označ.	M 1	M2 ^{chl}	M 3	M 4	M 5	M 6
Na ₂ O	0,46	0,14	0,56	0,40	0,44	0,35
SiO ₂	48,15	32,97	48,48	48,31	48,11	48,67
Al ₂ O ₃	34,24	24,28	33,27	33,74	34,21	33,99
MgO	1,40	10,40	1,84	1,68	1,61	1,60
K ₂ O	8,84	2,28	8,03	7,89	7,49	7,68
CaO	0,21	0,11	0,24	0,44	0,60	0,33
SO ₂	0,03	0,00	0,05	0,01	0,04	0,08
Cr ₂ O ₃	0,02	0,00	0,04	0,01	0,02	0,04
TiO ₂	0,78	0,11	0,71	0,76	0,75	1,34
FeO	1,94	19,15	2,39	1,27	1,42	1,24
Cl	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01
F	0,23	0,10	0,23	0,27	0,22	0,24
Total	96,35	89,59	95,91	94,86	94,94	95,56

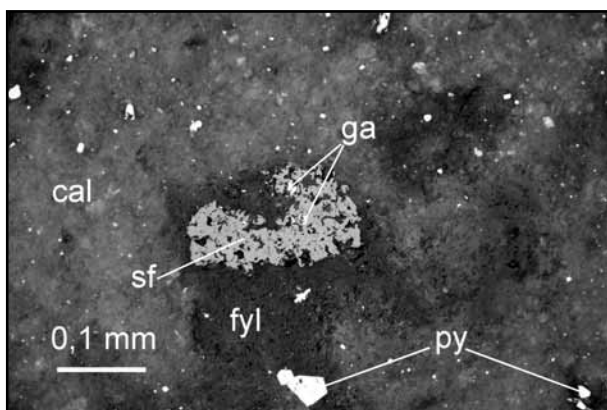
zrné hmoty, avšak přesnější identifikace vyžaduje rentgenografické studium, které by potvrdilo možné přítomné fáze – např. illit, montmorillonit. Analýzy z elektronové mikrosondy (tab. 4) naznačují, že směs fylosilikátů by měla být složena hlavně z chloritu, illitu, sericitu, biotitu(?), příp. montmorillonitu.

Formy výskytu zelené jílovité hmoty: 1) podél vrstevnatosti, 2) na tektonicky predisponovaných plochách – zlomy, stříhy, mylonitové zóny, 3) různě široké zóny okolo ploch diskontinuit, občas v podobě metasomatického zatlačování vápence za vzniku velmi nepravidelných světle zelených jemnozrných agregátů.

Výskyt zelenožlutého jílu je vázán na blízkost různých typů diskontinuit v horninách a to naznačuje vztah spíše k epigenetickému procesu, protože to nejsou jen diskontinuity paralelní s vrstevnatostí (zřejmě stříhy – posuny podél vrstevnatosti), ale i příčné k vrstevnatosti. Tyto diskontinuity pak dosahují různých rozměrů. Největší

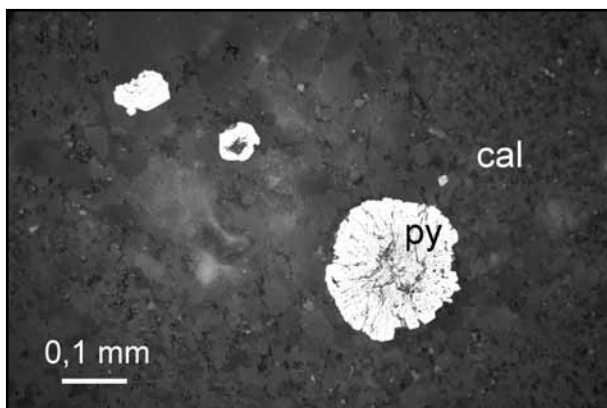
a nejdelší protínají vrstevní sled v celé lomové etáži. Taková strukturální pozice je velmi blízká charakteru povariských hydrotermálních žil, které zde byly studovány (Slobodník et al. 1997, 2002).

Přesto, že minerální asociace je velmi jemnozrná, tak mikroskopicky bylo možné identifikovat řadu minerálních fází. Velmi běžný je pyrit, který vykazuje vtroušeninovou texturu v kalcitech a fylosilikátech. Pyrit tvoří jednotlivá zrna nebo jejich shluky (obr. 1). Zrna mají buď nepravidelné nebo až krystalové tvary. Některé agregáty vykazují framboidální podobu (obr. 2), která je charakteristická pro vznik během nízkoteplotních biochemických procesů. Velmi nápadná jsou i větší zrna sfaleritů s komplikovaným nepravidelným tvarem (obr. 1, 3). Drobné inkluze tvoří ve sfaleritech uzavíraný galenit a baryt. Pro celou asociaci je typická přítomnost křemene a hrubozrnnějšího kalcitu mezi jemnozrnější karbonát-fylosilikátovou hmotou (obr. 4).



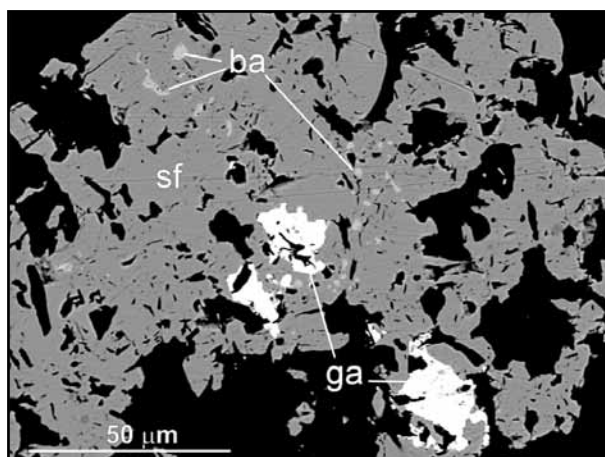
Obr. 1: Krystaly pyritu (py) a rozptýlená drobná zrna pyritu (bílá zrníčka), nepravidelné zrno sfaleritu s galenitem (sf, ga) vtroušené v kalcitu (cal) a fylosilikátech (fyl). Odražené světlo, Mokrá.

Fig. 1: Euhedral crystals of pyrite (py) and scattered little grains of pyrite (white tiny grains), irregular grain of sphalerite with galena (sf, ga) disseminated in calcite (cal) and sheet silicates (fyl). Reflected light, Mokrá.



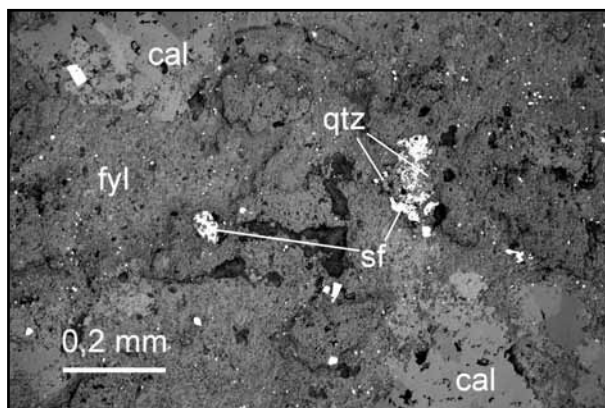
Obr. 2: Framboidální pyrit (py, dole vpravo, bílý) v jemnozrném kalcitu (cal). Odražené světlo, Mokrá.

Fig. 2: Frambooidal pyrite (py, lower right, white) in fine grained calcite (cal). Reflected light, Mokrá.



Obr. 3: Nepravidelné zrno sfaleritu (sf, tmavě šedý) s inkluzemi galenitu (ga, bílý) a barytu (ba, světle šedý) v kalcitu (černý). Snímek v BSE, Mokrá.

Fig. 3: Irregularly shaped sphalerite (sf, dark gray) with inclusions of galena (ga, white), and barite (ba, light gray) in calcite (black). BSE image, Mokrá.



Obr. 4: Hydrotermální paragenéze se sulfidy (sf – sfalerit, drobná bílá zrna jsou pyrity), křemenem (qtz), kalcitem (cal) a fylosilikáty (fyl). Odražené světlo, Vilémovické vápence, Mokrá.

Fig. 4: Hydrothermal paragenesis with sulphides (sf – sphalerite, tiny white grains are pyrites), quartz (qtz), calcite (cal) and sheet silicates (fyl). Reflected light, Vilémovice limestone, Mokrá.

Z hlediska složení jsou sulfidy poměrně čisté fáze. Velmi dobře je to patrné na složení sfaleritů, které obsahují velmi malé množství Fe (do 0,6 hmot. %), což současně dokumentuje velmi nízké teploty vzniku. Vyšší obsah Cu (8,9 hmot. %) ve sfaleritu (1 analýza) souvisí velmi pravděpodobně s malými inkluzemi chalkopyritu, který bývá běžnou součástí struktury sfaleritu.

Diskuze

Prozatím zjištěná strukturní pozice a minerální asociace alterací, které se makroskopicky projevují zejména nazelenalým odstínem ve vápencovém sledu, naznačují genetickou souvislost s hydrotermálními procesy. Na řadě míst můžeme pozorovat i metasomatické textury, kdy nová minerální asociace zatlačuje vápence. Hranice mezi vápencem a agregátem hydrotermálních fází je velmi nerovná, příp. vznikají hnízda hydrotermálních minerálů obklopená nealterovaným vápencem. Na základě současných zjištění o sledovaných alteracích a jejich podobnostech s dříve studovanou hydrotermální mineralizací (Slobodník et al. 1997) můžeme s vysokou pravděpodobností uvažovat o alteracích jako o produktu nízkoteplotního hydrotermálního procesu.

Kolísání obsahu oxidů silikátových analýz jako je SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 , K_2O , Na_2O ve vzorcích technologické suroviny (vilémovické vápence) souvisí právě s alteracemi. Obsahy Si jsou svázány s křemenem a fylosilikáty, Al s fylosilikáty, Fe s pyritem a fylosilikáty (chlorit), obsahy S se sulfidy, obsahy K s biotitem a zejména illitem nebo sericitem, obsah Na může souviset s přítomností montmorillonitu.

V případě větší akumulace sulfidů mohou vzniknout obavy o kvalitu vstupní suroviny pro výrobu cementu. Na druhé straně se však tyto sulfidy během cementářského procesu snadno rozkládají. Výskyt těchto agregátů v horninách je obtížné předpovědět nebo obecněji definovat jejich pozici. Můžeme vycházet jen z jejich základního charakteru: srážení z hydrotermálních roztoků, které migrují podél diskontinuit v horninách. Proto můžeme očekávat, že významněji se může tento proces objevovat v horninách více tektonicky porušených, okolo zlomů a puklinových zón.

Závěr

Zvýšené obsahy síry ve vápencích pro cementářskou výrobu na ložisku Mokrý souvisejí s obsahy sulfidů vázanými na hydrotermálně alterované vápence. Nejčastější ze sulfidů je pyrit, dále sfalerit, galenit a dalšími hydrotermálními minerály jsou baryt, kalcit a křemen. Celá hydrotermální asociace je prostorově svázána s alterací vápenců doprovázenou vznikem fylosilikátů a její přítomnost vysvětluje zvýšené obsahy zejména S, Fe, Si a Al v chemických analýzách vápenců pro technologickou výrobu. Protože jde o post-diagenetický hydrotermální proces, nemůžeme předpokládat závislost na nějaké úzce vymezené stratigrafické pozici, ale hlavním kritériem pro predikci výskytu je masivní charakter vápenců s dobrými geomechanickými vlastnostmi pro tvorbu puklin a dále i čistota vápenců zajišťující specifickou reaktivitu s hydrotermálními fluidy (interakce fluida-hornina).

Literatura

- ČSN 72 1217 – vápenec, dolomit – jakost. Norma se zabývá zatřídováním vápenců a dolomitů do jakostních tříd podle chemického složení těchto uhličitánových hornin. Platí pro výrobu, dodávání a zkoušení přírodních vápenců a dolomitů, které se používají pro průmyslové účely a v zemědělství.
- Dvořák, J. – Friáková, O. – Hladil, J. – Kalvoda, J. – Kukul, Z. (1987): Geology of the Paleozoic rocks in the vicinity of the Mokrý cement factory quarries (Moravian karst). – Sbor. geol. Věd, Geol., 42, 41–88. Praha.
- Musil, R. et al. (ed.) (1993): Moravský kras – labyrinty poznání. 1–336, J. Bližňák, Adamov.
- Dvořák, J. (1996): Gravitational movements in the southern part of the Moravian Karst in Famennian and Tournaisian times. – Věst. Čes. Geol. úst., 71, 2, 151–162. Praha.
- Slobodník, M. – Muchez, Ph. – Viaene, W. (1997): Hydrothermal fluid flow in the Devonian and Carboniferous of the Rhenohercynium of the Bohemian Massif. – In: Papunen H. (ed.) (1997): Mineral Deposits: Research and Exploration – Where do They Meet?, 583–586, A. A. Balkema, Rotterdam.
- Slobodník, M. (2002): Hydrotermální žilné mineralizace v Moravském krasu, Morava, ČR: pohled z hlediska charakteru fluid a P-T podmínek. – Acta Mus. Moraviae, Sci. geol., 87, 113–136.