

EWA LEWICKA*

Barwa po wypaleniu a skład mineralny kopalin skaleniowych z rejonu Sobótki

Wprowadzenie

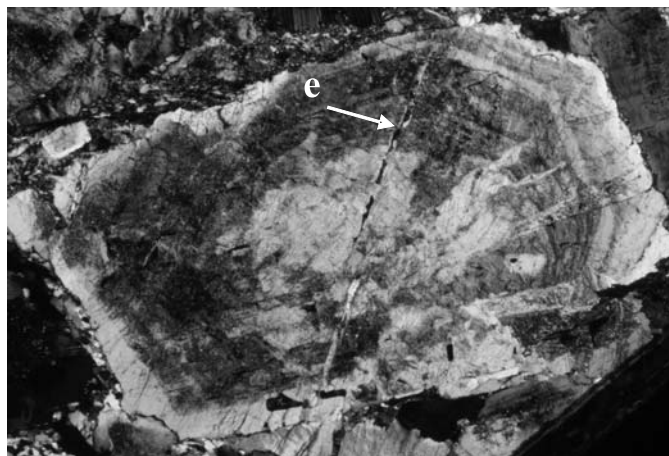
Celem badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy było poznanie zmienności składu mineralnego leukogranitów i granitów w złożach eksploatowanych przez Strzeblowskie Kopalnie Surowców Mineralnych (SKSM) w Sobótce, ze szczególnym uwzględnieniem minerałów będących nośnikami żelaza i innych pierwiastków, których obecność ma wpływ na barwę kopaliny po wypaleniu. W pracy przeprowadzono szczegółową dyskusję tego zagadnienia. Materiał próbkowy pochodzący ze złóż: Pagórki Zachodnie, Pagórki Wschodnie, Stary Łom i Strzeblów I, poddano badaniom mineralogicznym metodą mikroskopii optycznej w świetle przechodzącym i mikroskopii scanningowej (SEM/EDS). Wykonano również analizę składu chemicznego, a także oznaczenia parametrów barwy próbek po wypaleniu metodą spektrofotometryczną. Kluczowe dla pełnej identyfikacji składników mineralnych badanych skał oraz form związania żelaza i innych pierwiastków barwiących okazały się wyniki obserwacji w mikroskopie scanningowym. Monitorowanie udziału niepożądanых faz mineralnych w urobku ma zasadnicze znaczenie dla planowania przyszłej eksploatacji oraz zapewnienia stałości i powtarzalności parametrów uzyskiwanych produktów skaleniowo-kwarcowych. Przeprowadzone prace stanowią punkt wyjścia do dalszych badań postaci i koncentracji pierwiastków i związków barwiących oraz ich wpływu na cechy technologiczne kopalin skaleniowych z rejonu Sobótki.

* Dr inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Zakład Badań Rynku Surowcowego i Energetycznego, Kraków; e-mail: lewicka@min-pan.krakow.pl

1. Obserwacje makro- i mikroskopowe w świetle przechodzącym

Skały występujące w miejscach opróbowania to głównie leukogranity średnioziarniste, barwy jasnoszarej, kremowej lub żółtawej, często o teksturze kierunkowej. Na powierzchniach ich spękań spotyka się rudo-brunatne naloty związków żelaza, które niekiedy wnikają w skałę. W niektórych partiach złóż, zwłaszcza w kamieniołomie Strzeblów I, występują granity o teksturze bezładnej lub kierunkowej. W luźnych blokach znajdujących się w obrębie wyrobisk obserwowano odmiany granitu o teksturze kierunkowej, przypominające gnejs, a także żyły aplitowe, niewielkie ciała pegmatytowe i cienkie żyły kwarcowe.

W obrazie mikroskopowym jako główne składniki mineralne badanych skał rozpoznano: kwarc, plagioklasy i skałen potasowy (głównie mikroklin), obecne w różnych i zmiennych proporcjach. Podrzędnie występują: biotyt, chloryt, muskowit, serycyt, sporadycznie – granat, rutyl (przypuszczalnie pobiotytowy), apatyt, cyrkon, epidot i minerały nieprzezroczyste, w tym piryt. Kwarc prawie zawsze wygasza światło faliście, czasem mozaikowo, co świadczy o silnej deformacji w stadium pomagmowym. Tworzy on zarówno duże, jak i drobne ziarna. Plagioklasy są liczne, zwykle zbliźniane polisyntetycznie według prawa albitowego; niekiedy wykazują budowę pasową (rys. 1). Powszechnie, choć niezbyt intensywnie, ulegają serycytyzacji lub kaolinityzacji. Partie zserycytyzowane lub – co obserwuje się częściej – przeobrażone w kierunku minerałów ilastych występują zazwyczaj w centrach ziaren, niekiedy układają się strefowo, podkreślając budowę pasową. Prążki zbliźnień są zwykle cienkie, często przesunięte wzdłuż płaszczyzn spękań w wyniku silnych naprężeń dynamicznych (kataklazy). Największe ziarna tworzy skałen potasowy. Są one zwykle ksenomorficzne, zbliźniane polisyntetycznie według prawa peryklinowego i albitowego



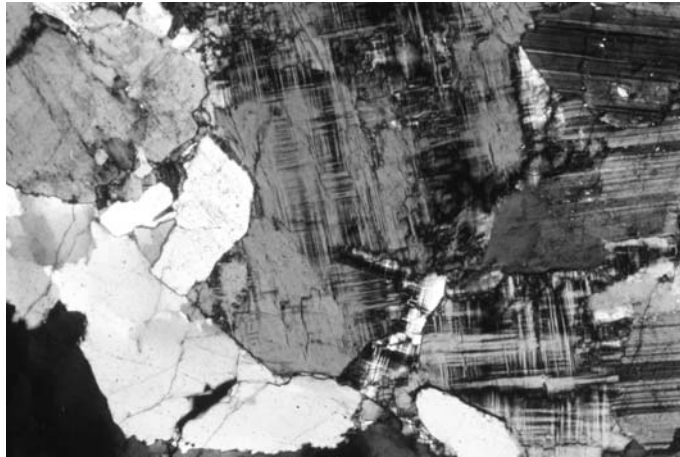
Rys. 1. Leukogranit ze złoża Strzeblów I.

Plagioclase of zonal structure, transformed into kaolinite, with epidote vein (e). PX

Fig. 1. Leucogranite from Strzeblów I deposit.

Plagioclase of zonal structure, transformed into kaolinite, with epidote vein (e). Crossed polars

(co jest typowe dla mikroklinu, rys. 2), z licznymi przerostami pertytowymi o różnym wieku i genezie (rys. 3). Część z nich ma charakter pierwotny/z odmieszania (drobne, regularne wrostki fazy sodowej w skaleniu potasowym), część jest wtórna/infiltracyjna (nieregularne, często rozgałęziające się żyłki), co można wiązać z metasomatozą alkaliczną (albityzacją skalenia potasowego). Biotyt jest na ogół silnie zmieniony, odbarwiony, a produktem jego



Rys. 2. Leucogranit ze złoża Pagórki Wschodnie. W centrum – mikroklin zblizniaczony polisyntetycznie, po prawej – plagioklaz zblizniaczony według prawa albitowego, po lewej – spekany kwarc. PX

Fig. 2. Leucogranite from Pagórki Wschodnie deposit. Microcline with polysynthetic twinning (centre), plagioclase twinned acc. to albite law (right), and cracked grain of quartz (left). Crossed polars



Rys. 3. Leucogranit ze złoża Pagórki Zachodnie. Mikroperyty o różnej genezie (pierwotne i wtórne) w otoczeniu zsercytyzowanych plagioklazów (po prawej) i kwarcu (po lewej). PX

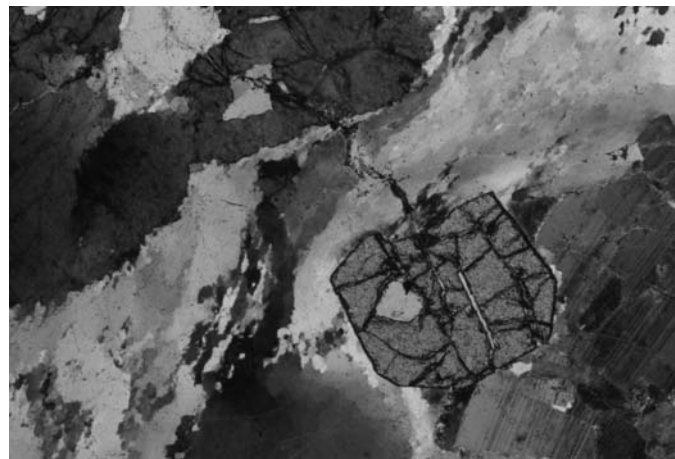
Fig. 3. Leucogranite from Pagórki Zachodnie deposit. Microperthites of various origin (primary and secondary) surrounded by sericitized plagioclase (on the right) and quartz (on the left). Crossed polars

przeobrażenia (prawdopodobnie pod wpływem gorących roztworów hydrotermalnych) jest zwykle chloryt, niekiedy z wydzielonym wtórnym rutylem, którego igielki układają się w tzw. siatkę sagenitową, oraz z grudkami minerałów nieprzezroczystych (por.: Stoch 1974; Borkowska, Smulikowski 1973). W strefach, w których leukogranit przechodzi w granit, biotyt obserwowany jest znacznie częściej, ma barwę ciemnobrunatną lub oliwkową i wykazuje silny pleochroizm. Muskowit jest nieliczny, obecny zazwyczaj w formie drobnych łuseczek. Akcesoryczny granat tworzy przeważnie wrostki w innych minerałach (rys. 4–5), m.in. w kwarcu lub mikroklinie. Jego bardzo drobne ziarna są zwykle spękane.



Rys. 4. Leukogranit ze złoża Strzeblów I. Spękane ziarno granatu ze śladami chlorytyzacji. 1P

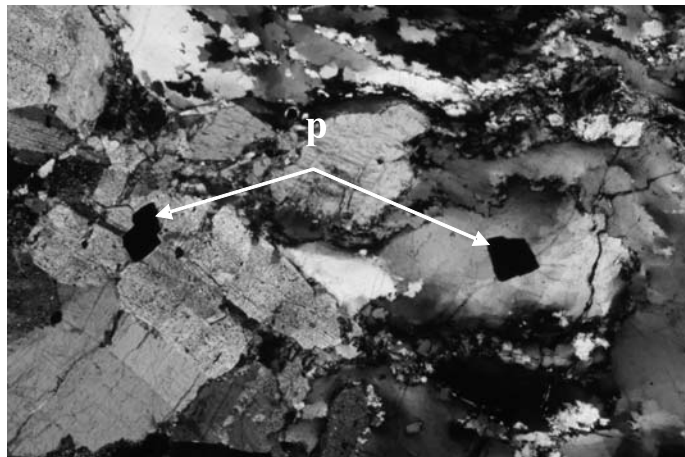
Fig. 4. Leucogranite from Strzeblów I deposit. Cracked grain of garnet with traces of chloritization. Plane-polarized light



Rys. 5. Leukogranit ze złoża Pagórki Wschodnie. Wrostek granatu w kwarcu. PX

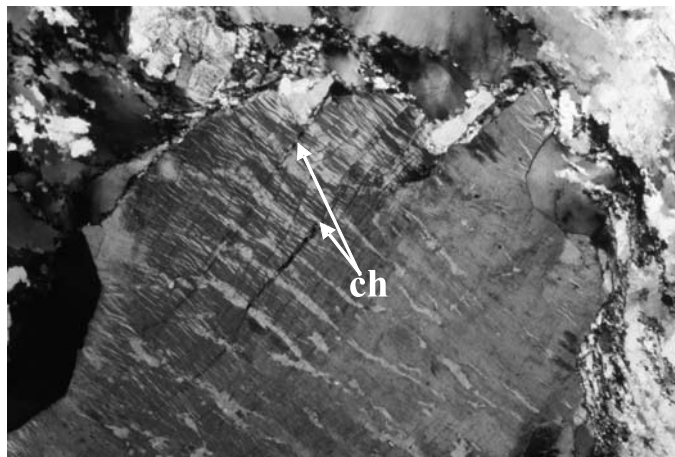
Fig. 5. Leucogranite from Pagórki Wschodnie deposit. Garnet inclusion in quartz. Crossed polars

Sporadycznie obserwuje się piryt i inne minerały nieprzezroczyste (rys. 6). Bładozielonkawy chloryt tworzy cienkie żyłki przecinające ziarna innych minerałów (rys. 7) bądź wchodzi w skład pseudomorfoz pobiotytowych, zawierających również relikty biotyty oraz drobno-luseczkowy muskowit. Epidot występuje w postaci mikrowrostków bądź bardzo drobnych żyłek w ziarnach skaleni (rys. 1). Zielonkawe zabarwienie sugeruje, że może to być wysoko-żelazowa odmiana tego minerału (pistacyt).



Rys. 6. Leukogranit ze złoża Strzeblów I. Kostkowe wrostki pirytu (p) w kwarcu (po prawej) i zserycytyzowanym plagioklazie (po lewej). PX

Fig. 6. Leucogranite from Strzeblów I deposit. Cube-shaped pyrite (p) inclusions in quartz (on the right) and sericitized plagioclase (on the left). Crossed polars



Rys. 7. Leukogranit ze złoża Strzeblów I. Żyłki chlorytowe (ch) w pertycie. PX

Fig. 7. Leucogranite from Strzeblów I deposit. Chlorite (ch) vein in perthite. Crossed polars

2. Badania składu chemicznego

Analizy chemiczne próbek skał pobranych w kamieniołomach należących do SKSM wykonano metodą spektrometrii rentgenowskiej przy użyciu spektrometru Mini-Pal 2 (tab. 1). Wyniki tych badań wykazały znaczne zróżnicowanie badanych utworów pod względem zawartości alkaliów, modułu alkaliczności, udziału tlenków barwiących oraz straty prażenia.

TABELA 1

Skład chemiczny próbek pochodzących ze złóż: Pagórki Zachodnie (PZ), Pagórki Wschodnie (PW), Stary Łom (SL) i Strzeblów I (SI) [% mas.]

TABLE 1

Chemical composition of samples from Pagórki Zachodnie (PZ), Pagórki Wschodnie (PW), Stary Łom (SL), and Strzeblów I (SI) deposits [wt. %]

| Próbka | Strata prażenia | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ całk. | TiO ₂ | CaO + MgO | Na ₂ O | K ₂ O | Na ₂ O + K ₂ O | K ₂ O/Na ₂ O |
|--------|-----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------------|------------------|-----------|-------------------|------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| PZ-1 | 0,54 | 75,00 | 13,83 | 0,37 | 0,05 | 0,41 | 4,46 | 5,03 | 9,49 | 1,13 |
| PZ-2 | 0,70 | 78,50 | 12,64 | 0,30 | 0,06 | 0,23 | 3,04 | 4,50 | 7,54 | 1,48 |
| PZ-3 | 1,27 | 77,50 | 13,66 | 0,19 | 0,08 | 0,30 | 2,80 | 4,20 | 7,00 | 1,50 |
| PZ-4 | 0,55 | 77,00 | 13,05 | 0,32 | 0,04 | 0,30 | 3,95 | 4,72 | 8,67 | 1,19 |
| PW-1 | 0,56 | 77,00 | 12,64 | 0,30 | 0,03 | 0,26 | 4,92 | 4,15 | 9,07 | 0,84 |
| PW-2 | 0,46 | 78,70 | 12,54 | 0,62 | 0,02 | 0,32 | 3,58 | 3,70 | 7,28 | 1,03 |
| PW-3 | 0,56 | 78,40 | 12,33 | 0,34 | 0,02 | 0,30 | 4,17 | 3,83 | 8,00 | 0,92 |
| PW-4 | 0,70 | 76,70 | 13,56 | 0,24 | 0,02 | 0,24 | 3,99 | 4,51 | 8,50 | 1,13 |
| SL-1 | 0,71 | 79,10 | 12,84 | 0,26 | 0,03 | 0,27 | 3,20 | 3,53 | 6,73 | 1,10 |
| SL-2 | 0,50 | 78,90 | 12,95 | 0,25 | 0,02 | 0,29 | 3,64 | 3,37 | 7,01 | 0,93 |
| SI-1 | 0,61 | 77,40 | 12,95 | 0,18 | 0,05 | 0,32 | 3,87 | 4,61 | 8,48 | 1,19 |
| SI-2 | 0,76 | 78,30 | 12,74 | 0,24 | 0,05 | 0,27 | 2,94 | 4,64 | 7,58 | 1,58 |
| SI-3 | 0,56 | 77,40 | 13,05 | 0,22 | 0,06 | 0,36 | 4,00 | 4,33 | 8,33 | 1,08 |
| SI-4 | 0,61 | 77,60 | 13,25 | 0,25 | 0,05 | 0,31 | 3,74 | 4,16 | 7,90 | 1,11 |
| SI-5 | 0,63 | 76,20 | 13,62 | 0,59 | 0,06 | 0,36 | 4,10 | 4,35 | 8,45 | 1,06 |
| SI-6 | 0,61 | 76,60 | 13,52 | 0,54 | 0,06 | 0,41 | 4,04 | 4,10 | 8,14 | 1,01 |
| SI-7 | 0,67 | 76,00 | 13,76 | 0,21 | 0,04 | 0,31 | 4,16 | 4,76 | 8,92 | 1,14 |
| SI-8 | 0,62 | 78,60 | 12,74 | 0,31 | 0,07 | 0,29 | 3,20 | 4,08 | 7,28 | 1,28 |
| SI-9 | 0,46 | 78,20 | 13,15 | 0,15 | 0,03 | 0,29 | 3,84 | 3,79 | 7,63 | 0,99 |

Próbki pochodzące z kamieniołomu Pagórki Zachodnie mają charakter potasowo-sodowy (moduł alkaliczności K_2O/Na_2O w zakresie 1,13–1,50), przy sumie alkaliów od 7,0 do około 9,5%. Niska wartość straty prażenia, która cechuje również próbki pobrane z innych złóż, koresponduje z niewielkim udziałem minerałów ilastych. Jedynie w przypadku próbki PZ-3, dla której strata prażenia jest najwyższa (1,27%), można wnioskować o nieco większej zawartości substancji ilastej, co potwierdza stosunkowo duży udział Al_2O_3 (13,66%). Wysoką zawartość tego tlenku w próbce PZ-1 (13,83%) można natomiast wiązać z jej wzbogaceniem w skalenie, będące także nośnikiem Al_2O_3 . Świadczy o tym najwyższa wśród badanych próbek suma alkaliów (9,49%). Udział tlenku żelaza zmienia się od 0,19% w próbce PZ-1 do 0,37% w próbce PZ-3.

Moduł alkaliczności ($K_2O/Na_2O = 0,84–1,13$) w próbkach z kamieniołomu Pagórki Wschodnie świadczy generalnie o nieznacznej przewadze plagioklazów nad skaleniem potasowym, tj. o ich bardziej sodowym charakterze niż w przypadku leukogranitu ze złoża Pagórki Zachodnie. Suma alkaliów w tych próbkach zmienia się w przedziale od 7,3 do 9,1%. Nieco wyższa strata prażenia i zawartość Al_2O_3 w próbce PW-4 (odpowiednio 0,70 i 13,56%) może mieć związek z większym niż w pozostałych próbkach udziałem substancji ilastej. Zawartość Fe_2O_3 , mieszcząca się w przedziale 0,24–0,62% (z maksimum w próbce PW-2), jest generalnie wyższa niż w skałach ze złoża Pagórki Zachodnie.

Analiza chemiczna dwóch próbek pobranych ze złoża Stary Łom wykazała zbliżony udział K_2O i Na_2O , przy dość niskiej sumie alkaliów (6,73–7,01%). Może to wskazywać na mniejszy niż w pozostałych próbkach udział skaleni, z czym koresponduje niższa zawartość Al_2O_3 (<13%). Ponadto charakteryzują się one niewielkim udziałem tlenków barwiących $Fe_2O_3 + TiO_2$ (0,27–0,29%), a także niską stratą prażenia (0,5–0,7%). Mała liczba próbek nie pozwala na pełniejszą charakterystykę kopaliny w tym złożu.

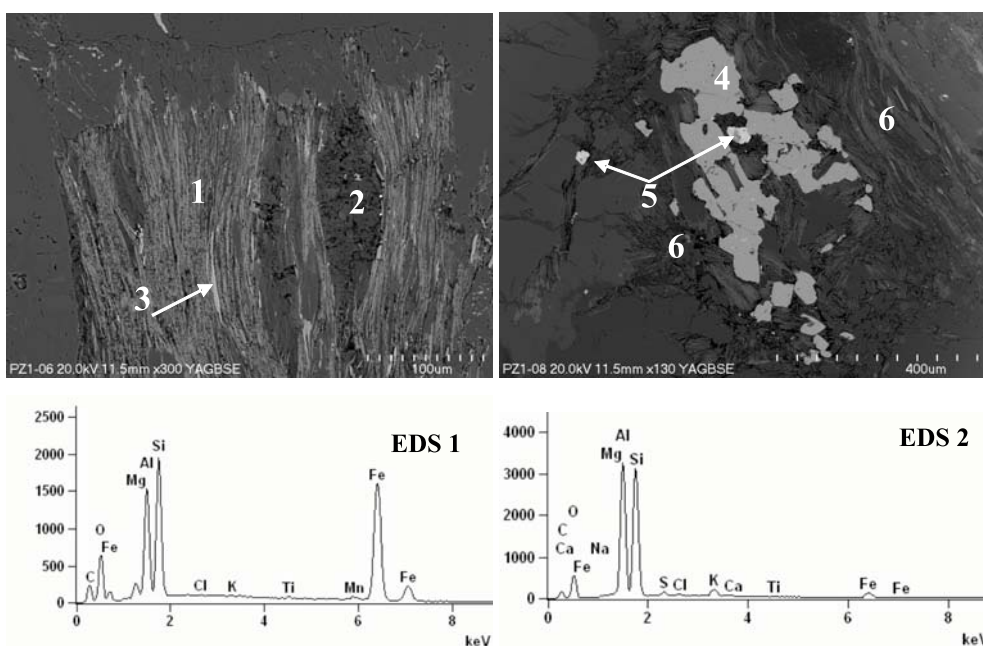
Niemal wszystkie próbki pobrane ze złoża Strzeblów I (8 z łącznej liczby 9) wykazują niewielką przewagę K_2O nad Na_2O (moduł alkaliczności nieznacznie powyżej 1, za wyjątkiem próbki SI-2 o najwyższej spośród wszystkich badanych próbek wartości tego parametru – 1,58). Suma alkaliów zmienia się w tych próbkach w granicach od 7,28 do 8,92%, nie wykazując jakichkolwiek prawidłowości w zależności od miejsca ich pobrania. Prawidłowości takie obserwuje się natomiast w przypadku udziału Fe_2O_3 , który jest najwyższy w próbkach SI-5 i SI-6 pochodzących ze ściany SW środkowego poziomu kamieniołomu (0,54–0,59%), natomiast w próbkach pobranych z poziomu górnego w SW części złoża mieści się on w przedziale 0,18–0,25% (próbki SI-1–SI-4), a w próbkach ze ściany NW środkowego poziomu – od 0,15 do 0,31% (próbki SI-7–SI-9). Wszystkie próbki charakteryzuje stosunkowo niska wartość straty prażenia – około 0,60% (z maksimum 0,76% i minimum 0,46%), wskazująca na niewielką zawartość substancji ilastej, przy udziale Al_2O_3 w granicach 12,74–13,76%, który należy korelować z ilością alkaliów (związanych w skaleniach).

3. Badania metodą mikroskopii scanningowej (SEM/EDS)

Badania wykonano przy użyciu mikroskopu scanningowego z zimną emisją polową (SEM) HITACHI S-4700 produkcji japońskiej, wyposażonego w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) NORAN Vantage, który umożliwia punktową i powierzchniową analizę składu chemicznego w mikroobszarach analizowanych próbek. W celu wykrycia koncentracji żelaza obserwacje prowadzono w wiązce elektronów wstecznie rozproszonych (BSE – *backscattered electrons*). Do badań wytypowano 8 próbek reprezentujących kopalinę z czterech analizowanych złóż, które wykazywały najwyższą zawartość Fe_2O_3 , tj.: PZ-1, PZ-4, PW-2, PW-3, SL-1, SI-5, SI-6 i SI-8 (tab. 1).

Przeprowadzone obserwacje dostarczyły informacji na temat form występowania faz żelazistych. Pozwoliły również na identyfikację minerałów nieprzeźroczystych. Na ich podstawie stwierdzono, że głównymi nośnikami żelaza są:

- licznie występujący wysokożelazowy chloryt, będący głównie produktem przeobrażenia biotytu, które przebiega z wydzieleniem rutylu (rys. 8 i 16). Tworzy on włókniste lub rozetowe skupienia, niekiedy zachowując pierwotny pokrój blaszek biotytu (rys. 9). Zawartość żelaza, obecnego jako domieszka diadochowa w struk-



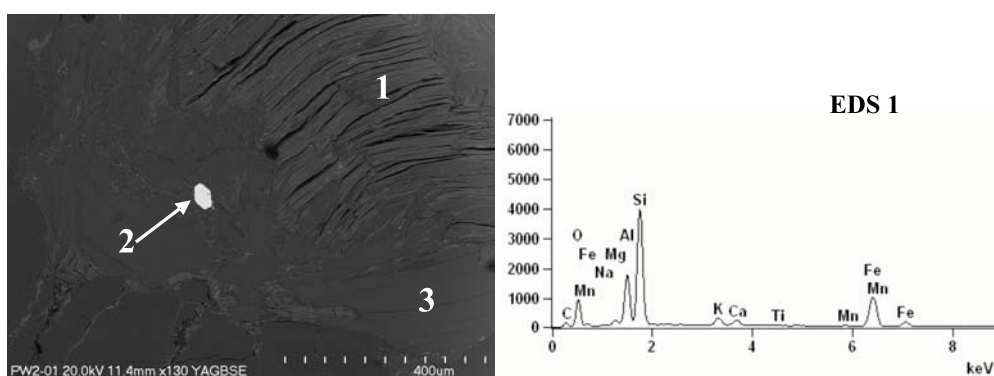
Rys. 8. Leukogranit z kamieniołomu Pagórki Zachodnie

1 – wysokożelazowy pobiotytowy chloryt (EDS 1), 2 – masa ilasta z kaolinitem (EDS 2), 3 – wrostek rutylu, 4 – piryt, 5 – ksenotym, 6 – chloryt. SEM/BSE

Fig. 8. Leucogranite from Pagórki Zachodnie quarry. 1 – ferruginous biotitic-origin chlorite (EDS 1), 2 – clayey substance with kaolinite (EDS 2), 3 – rutile inclusion, 4 – pyrite, 5 – xenotime, 6 – chlorite. SEM/BSE

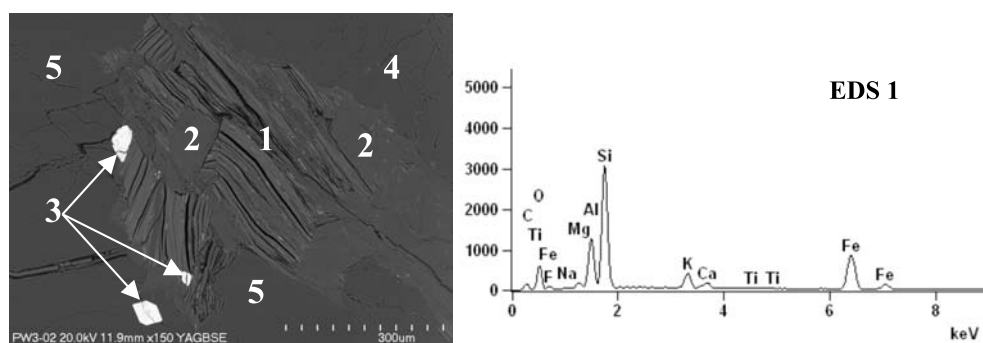
turze chlorytu, dochodzi do 35% mas. (co w przeliczeniu na Fe_2O_3 daje 50%). Powierzchnia tego minerału bywa również usiana bardzo drobnymi ziarenkami trudnych do identyfikacji siarczków żelaza;

- w różnym stopniu schlorytyzowany biotyt (rys. 9), w którym udział Fe_2O_3 dochodzi do 40%, często z mikrowrostkami rutylu (zawierającymi do 20% Fe_2O_3);
- jasne miki (muskowit, serycyt), niekiedy będące produktem transformacji biotyту, które zawierają w strukturze do 37,6% Fe (tj. do 53,7% Fe_2O_3) (rys. 10);
- minerały ciężkie (rys. 8 i 11–15), w tym: piryт i tytanomagnetyt/magnetyt – minerały własne żelaza, oraz minerały wzbogacone w żelazo, tj.: monacyt, zwykle wysoko-



Rys. 9. Leukogranit ze złoża Pagórki Wschodnie
1 – schlorytyzowany biotyt (EDS 1), 2 – monacyt, 3 – jasna mika. SEM/BSE

Fig. 9. Leucogranite from Pagórki Wschodnie deposit
1 – chloritized biotite (EDS 1), 2 – monazite, 3 – light mica. SEM/BSE

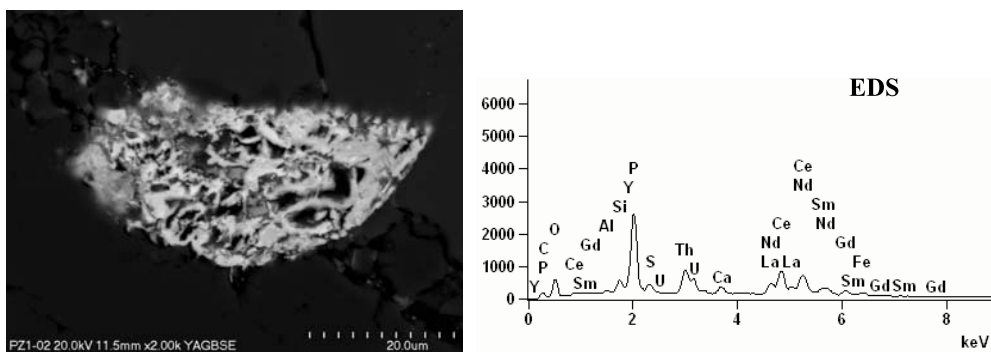


Rys. 10. Leukogranit ze złoża Pagórki Wschodnie
1 – jasna mika wzbogacona w żelazo (EDS 1), 2 – ciemna mika niskożelazowa, 3 – monacyt,
4 – plagioklaz, 5 – kwarc. SEM/BSE

Fig. 10. Leucogranite from Pagórki Wschodnie deposit
1 – light mica enriched in Fe (EDS 1), 2 – low-Fe dark mica, 3 – monazite, 4 – plagioclase, 5 – quartz.
SEM/BSE

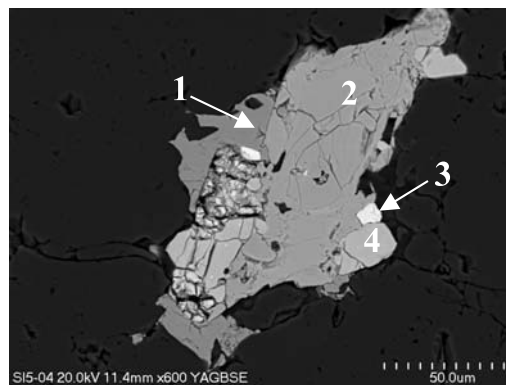
torowy (niekiedy do 1,23% Fe_2O_3 i do 18% ThO_2), sfaleryt (do 1,83% Fe), ksenotym (do 1,37% Fe_2O_3) i cyrkon (do 0,7% Fe_2O_3), tworzące agregaty ziaren lub wrostki w innych minerałach, m.in. w skaleniach;

- skalenie, w których strukturze jony żelaza mogą diadochowo podstawiać glin. Trudne do identyfikacji fazy żelaziste występują również w postaci mikrowrostków wzdłuż płaszczyzn łupliwości i w spękaniach skalenia potasowego (0,74% Fe_2O_3). Niewielkie domieszki żelaza (miejscami do 0,32% Fe_2O_3) zarejestrowano także w plagioklazach;



Rys. 11. Leucogranit ze złoża Pagórki Zachodnie. Wrostek monacytu wzbogaconego w tor (EDS) w skaleniu. SEM/BSE

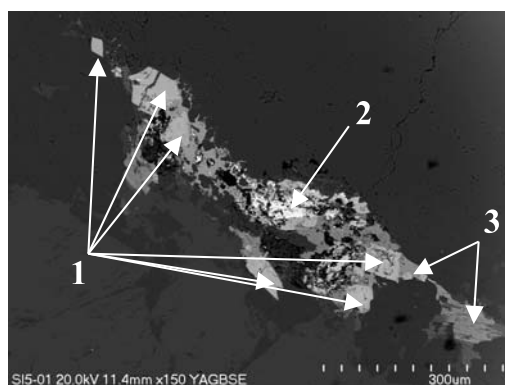
Fig. 11. Leucogranite from Pagórki Zachodnie deposit. Inclusion of Th-rich monazite (EDS) in feldspar. SEM/BSE



Rys. 12. Nagromadzenie minerałów ciężkich w skale leucogranitowej ze złoża Strzeblów I
1 – piryt, 2 – cyrkon, 3 – monacyt, 4 – ksenotym. SEM/BSE

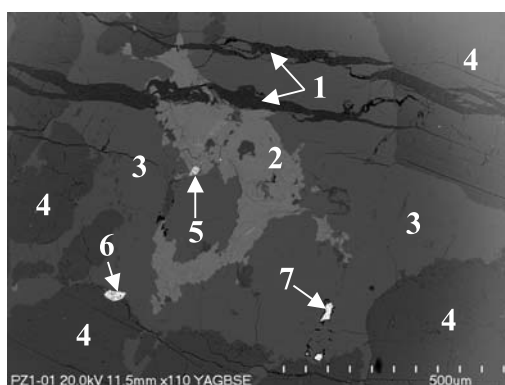
Fig. 12. Heavy minerals agglomeration in leucogranite from Strzeblów I deposit
1 – pyrite, 2 – zirconium, 3 – monazite, 4 – xenotime. SEM/BSE

- licznie występujące w skale wypełnienia spękań (żyłki), których treść wzbogacona jest w związki żelaza (15–59% Fe_2O_3 , rys. 15), manganu i lantanowców;
- rutyl, zawierający do 14,3% Fe (tj. do 20,5% Fe_2O_3), obecny jako igiełkowe wrostki w obrębie ziaren pobiotytwego chlorytu, niekiedy układające się kierunkowo w romboedryczną siatkę sagenitową (rys. 16);
- granaty żelazowo–manganowe, zawierające w składzie chemicznym do 31% Fe_2O_3 i 14,4% MnO; wyższe koncentracje żelaza zarejestrowano w wypełnieniach spękań ziaren granatu (rys. 17).



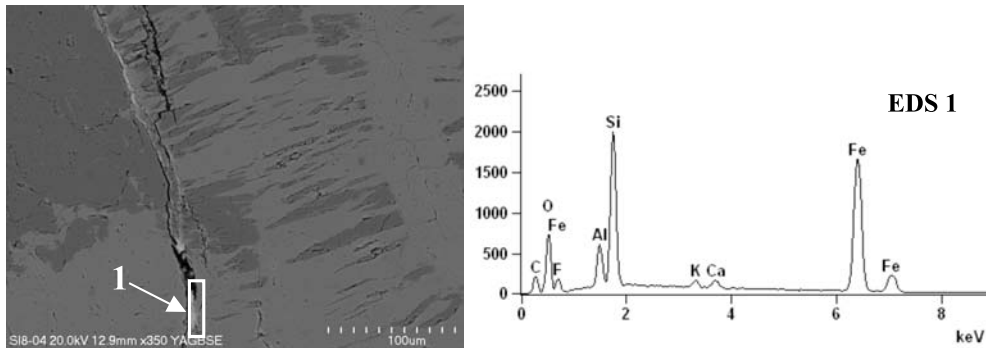
Rys. 13. Skupienie minerałów ciężkich w skale leukogranitowej ze złoża Strzeblów I
1 – cyrkon, 2 – monacyt, 3 – tytanomagnetyt. SEM/BSE

Fig. 13. Heavy minerals agglomeration in leucogranite from Strzeblów I deposit
1 – zirconium, 2 – monazite, 3 – titanium-magnetite. SEM/BSE



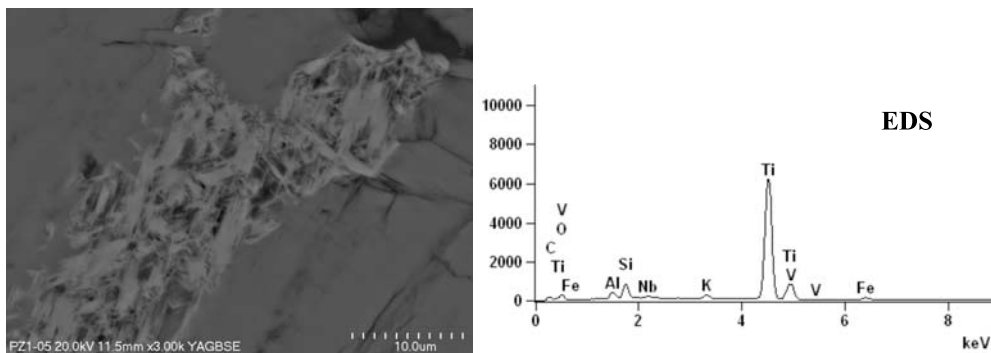
Rys. 14. Leukogranit ze złoża Pagórki Zachodnie
1 – żyłki kaolinitowe, 2 – chloryt, 3 – skałen potasowy, 4 – skałen sodowy, 5 – cyrkon,
6 – monacyt, 7 – sfaleryt. SEM/BSE

Fig. 14. Leucogranite from Pagórki Zachodnie deposit
1 – kaolinite veins, 2 – chlorite, 3 – K-feldspar, 4 – Na-feldspar, 5 – zirconium, 6 – monazite, 7 – sphalerite.
SEM/BSE



Rys. 15. Wzbogacone w związki żelaza (58,55% Fe_2O_3) wypełnienie szczeliny (EDS 1) w skale leukogranitowej ze złoża Strzeblów I. SEM/BSE

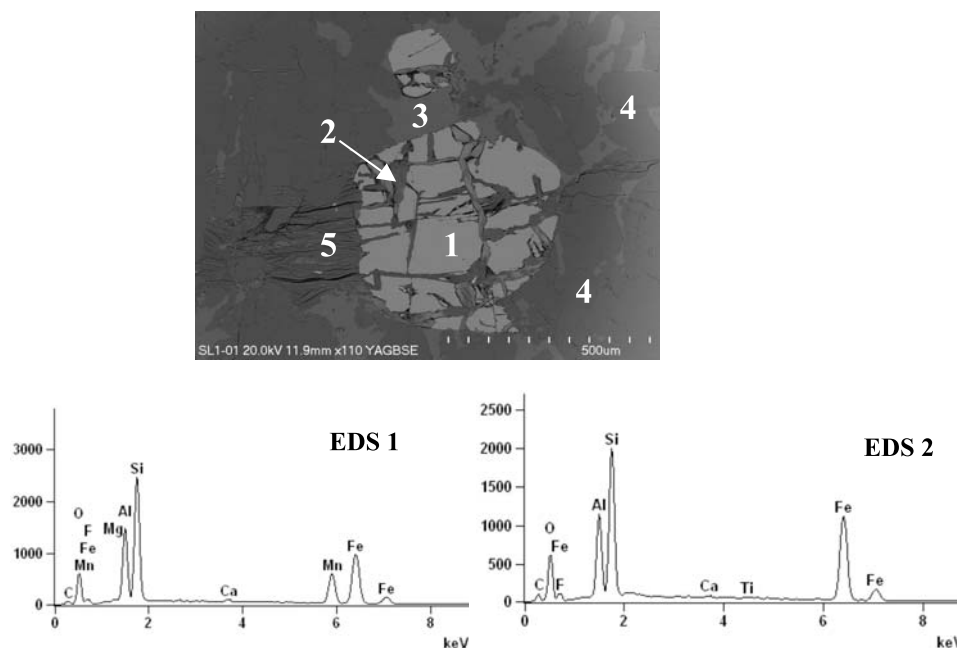
Fig. 15. Enriched in iron compounds (58.55% Fe_2O_3) filling fissure (EDS 1) in leucogranite rock from Strzeblów I deposit. SEM/BSE



Rys. 16. Igiełki rutylu tworzące siatkę sagenitową (EDS 1) w skale leukogranitowej z kamieniołomu Pagórki Zachodnie. SEM/BSE

Fig. 16. Rutile needles forming sagenite structure (EDS 1) in leucogranite rock from Pagórki Zachodnie quarry. SEM/BSE

Zwraca uwagę mnogość i różnorodność form związania żelaza w leukogranitach pochodzących z badanych złóż. Występuje ono zarówno w postaci minerałów własnych, jak również w strukturze innych minerałów oraz w formie wtórnych drobnoziarnistych wytrąceń, wypełniających szczeliny i spękania w skale. W stosunkowo niewielkich ilościach i na ogół rzadko pierwiastek ten jest obecny jako domieszka izomorficzna w strukturze skaleni; również sporadycznie obserwuje się wrostki minerałów żelazistych w ziarnach tych minerałów. Najwyższe koncentracje żelaza są związane z obecnością jasnych mik (sercytu, muskowitu?), chlorytu i innych produktów przeobrażenia biotytu, a także granatów i innych minerałów ciężkich. Należy również zwrócić uwagę na wzbogacenie niektórych składników



Rys. 17. Leukogranit ze złoża Stary Łom

1 – granat żelazowo-manganowy (EDS 1), 2 – wzbogacone w fazy żelaziste (do 45% Fe_2O_3) wypełnienie szczeliny w granacie (EDS 2), 3 – skaień potasowy, 4 – plagioklaz, 5 – jasna mika z oznakami przeobrażenia w kierunku kaolinitu (z 5,8% Fe_2O_3). SEM/BSE

Fig. 17. Leucogranite from Stary Łom deposit

1 – Fe-Mn garnet (EDS 1), 2 – enriched in ferruginous phases (up to 45% Fe_2O_3) filling fissure in garnet (EDS 2), 3 – K-feldspar, 4 – plagioclase, 5 – light mica with traces of transformation into kaolinite (with 5.8% Fe_2O_3). SEM/BSE

mineralnych badanych skał (granatów, chlorytów, mik) w mangan, który w istotny sposób wpływa na barwę kopaliny po wypaleniu. Spośród analizowanych skał największe ilości minerałów będących nośnikami żelaza stwierdzono w próbkach kopaliny pochodzących ze złoża Strzeblów I, w których obserwowano skupienia minerałów ciężkich, zwłaszcza pirytu, a także lokalne nagromadzenia wysokożelazowej jasnej miki. Obniżenie ich zawartości w produktach skaleniowych wymagałoby znacznego rozdrobnienia kopaliny, co z uwagi na zdominowanie struktury sprzedaży SKSM przez grysy skaleniowe wydaje się mało realne (Lewicka, Wyszomirski 2005).

4. Oznaczenie parametrów barwy metodą spektrofotometryczną

Oznaczenia parametrów barwy w układzie $L^*a^*b^*$ (Mielicki 1997) próbek wypalonych w temperaturze 1200°C wykonano za pomocą spektrofotometru CM-2300D (tab. 2). Wartość L określa jasność próbki, wartość a – odpowiada barwie czerwonej ($a > 0$) lub

zielonej ($a < 0$), wartość b – barwie żółtej ($b > 0$) lub niebieskiej ($b < 0$). Badania wykazały znaczne zróżnicowanie tych parametrów, a tym samym odcieni próbek pochodzących z poszczególnych partii złóż. Parametry „L” i „a” wykazują oczywistą korelację z zawartością Fe_2O_3 w próbkach (tab. 1). Im ta zawartość jest wyższa tym niższa jasność próbki, a wyższa wartość „a” (domieszka barwy czerwonej względnie czerwono-brązowej). Wysoką wartość parametru „b” można wiązać z podwyższonym udziałem tytanu i również żelaza (odcień żółty). Warto zaznaczyć, że otrzymana barwa zależy nie tylko od ilości żelaza, ale i od stopnia jego utlenienia (Fe^{2+} barwi na zielono, a Fe^{3+} – na brązowo), który można wyrazić stosunkiem $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{FeO}$ (Bolewski i in. 1991).

Na barwę tworzywa po wypaleniu ma wpływ nie tylko udział minerałów Fe i Ti, ale i obecność faz mineralnych będących nośnikami innych pierwiastków, takich jak: Mn (chloryty, miki, granaty), pierwiastki ziem rzadkich (REE): głównie cer, prazeodym i neodym (monacyt, ksenotym, cyrkon), oraz aktynowców: Th i U (monacyt, ksenotym, cyrkon). Z występowaniem wymienionych minerałów w próbkach, stwierdzonym w toku obserwacji mikroskopowych w świetle przechodzącym oraz badań metodą mikroskopii scanningowej (SEM/EDS), ich koncentracją i wzajemnymi proporcjami, należy także wiązać zróżnicowanie odcieni, nasycenia barwy i jasności próbek. Niezbitym dowodem na to, że nie tylko związki żelaza są odpowiedzialne za barwę kopaliny po wypaleniu, jest porównanie odcieni próbek o tej samej lub zbliżonej zawartości Fe_2O_3 , np. PZ-2, PZ-4, PW-1 i SI-8 (0,30–0,32% Fe_2O_3), czy SI-2, PW-4, SI-4 i SL-2 (0,24–0,25% Fe_2O_3), które zdecydowanie się różnią również pod względem nasycenia barwy. Potwierdza to wizualizacja, wykonana przy użyciu narzędzia programu komputerowego CorelDraw 11 według palety $L^*a^*b^*$ (rys. 18). Wskazuje to na oddziaływanie innych niż fazy żelaziste nośników pierwiastków i związków barwiących. Wiadomo bowiem, że np. związki manganu mogą powodować fioletowe, brązowe lub czarne zabarwienie, domieszka ceru – jasnoniebieskie lub żółte, prazeodymu – zielone, neodymu – różowoczerwone, a toru i uranu – czarne (co wiąże się z niszczącym oddziaływaniem na strukturę innych minerałów emitowanego przez te pierwiastki promieniowania) bądź żółtoczerwone (U) (Bolewski i in. 1991). Jednak ze względu na brak ilościowych analiz chemicznych tych pierwiastków na tym etapie badań niemożliwe jest ustalenie jakichkolwiek prawidłowości i potwierdzenie korelacji ich udziału w próbce kopaliny z barwą po wypaleniu.

Biorąc pod uwagę wyniki badań mikroskopowych, zwłaszcza SEM/EDS, można przypuszczać, że ciemne zabarwienie próbek: PZ-1, PZ-4, PW-2, SI-5 i SI-6 jest związane z podwyższonym udziałem w ich składzie mineralnym chlorytów, jasnych mik oraz granatów, będących nośnikami żelaza i manganu, a także monacytu. Ten ostatni jest obecny we wszystkich badanych próbkach. Od jego składu chemicznego, w którym mogą brać udział pierwiastki promieniotwórcze i ziem rzadkich oraz domieszki m.in. Fe, Pb i Mn, może również zależeć odcień i nasycenie barwy tworzywa po wypaleniu. Przeprowadzone badania wskazują na potrzebę uzupełnienia zakresu analiz chemicznych wykonywanych obecnie przez SKSM na różnych etapach wydobywania i przeróbki kopaliny o oznaczenia co najmniej zawartości Mn oraz takich pierwiastków śladowych, jak REE (Ce, Pr, Nd) i U, a także żelaza

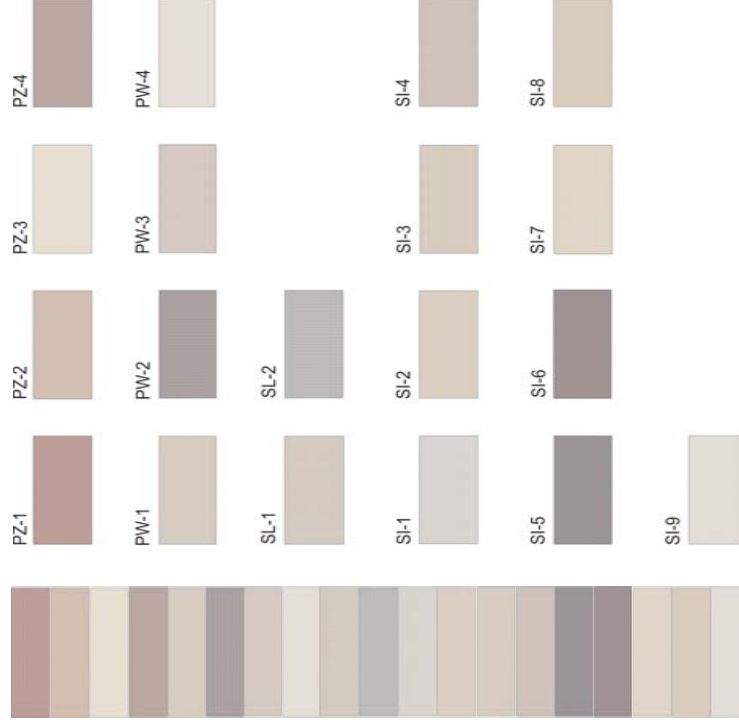
TABELA 2

Parametry L*a*b* barwy próbek kopaliny ze złóż SKSM

TABLE 2

L*a*b* colour parameters of raw material samples from SKSM's deposits

| Próbka | L* [%] | a* | b* |
|--------|--------|------|------|
| PZ-1 | 58,68 | 8,86 | 7,32 |
| PZ-2 | 69,98 | 5,86 | 9,27 |
| PZ-3 | 82,64 | 0,68 | 9,60 |
| PZ-4 | 61,37 | 6,05 | 5,59 |
| PW-1 | 75,39 | 1,53 | 6,76 |
| PW-2 | 57,67 | 3,52 | 3,20 |
| PW-3 | 73,91 | 2,88 | 5,66 |
| PW-4 | 83,26 | 1,50 | 6,35 |
| SL-1 | 74,31 | 2,03 | 7,04 |
| SL-2 | 66,96 | 1,22 | 1,83 |
| SI-1 | 78,44 | 0,11 | 6,24 |
| SI-2 | 75,93 | 2,90 | 7,70 |
| SI-3 | 74,49 | 1,91 | 7,26 |
| SI-4 | 70,99 | 2,92 | 6,03 |
| SI-5 | 53,08 | 3,89 | 2,49 |
| SI-6 | 52,79 | 4,92 | 4,07 |
| SI-7 | 78,50 | 2,06 | 8,85 |
| SI-8 | 75,23 | 3,88 | 9,10 |
| SI-9 | 81,73 | 0,62 | 6,37 |



Rys. 18. Barwa próbek z poszczególnych złóż SKSM według palety L*a*b*

Fig. 18. Colour of samples from respective deposits of SKSM acc. to L*a*b* palette

dwu- i trójwartościowego. Pozwoliłoby to na monitorowanie udziału związków barwiących w urobku i uniknięcie sytuacji, w których mimo stosunkowo niskiej zawartości Fe_2O_3 barwa surowca po wypaleniu odbiega od oczekiwanej. Jest to również ważne ze względu na konieczność zapewnienia stałości i powtarzalności parametrów uzyskiwanych produktów skaleniowych, stosowanych jako składnik mas ceramicznych m.in. przez producentów płytek ceramicznych, którzy są największymi odbiorcami surowców skaleniowych produkowanych przez SKSM (Lewicka 2010).

Podsumowanie i wnioski

Obserwacje makroskopowe oraz mikroskopowe wykazały, że głównymi składnikami mineralnymi leukogranitów i granitów w złożach należących do Strzeblowskich Kopalń Surowców Mineralnych w Sobótce są: kwarc, kwaśne plagioklasy i skalenie potasowe (głównie mikroklin). Proporcje faz mineralnych w badanych skałach są zmienne; w niektórych partiach złóż przeważają skalenie potasowe, w innych – plagioklasy, a jeszcze w innych – kwarc. Podrzędnie występują: biotyt – na ogół silnie zmieniony, obecny w postaci reliktywów w obrębie pseudomorfoz po nim, składających się głównie z chlorytu i mik; chloryt – przeważnie pobiotytowy; oraz muskowitz i serycyt (pojawiający się przeważnie jako produkt przeobrażenia plagioklazów). Sporadycznie obserwowano granaty (głównie żelazowo-manganowe) i inne minerały ciężkie, zarówno przezroczyste (rutyl, apatyt, epidot – wysokożelazowy pistacyt, monacyt, cyrkon), jak i nieprzezroczyste (piryt, tytanomagnetyt, sfaleryt). Zmienność składu mineralnego badanych kopalin potwierdziły badania metodą scanningowej mikroskopii elektronowej z mikroanalizą rentgenowską. Ta ostatnia pozwoliła przede wszystkim na identyfikację form wiązania żelaza, wnosząc dodatkowe informacje na temat obecności i sposobu występowania innych pierwiastków barwiących, takich jak: Ti, Mn, niektóre REE (Ce, Pr, Nd) i aktynowców (Th i U). Badania te wykazały, że głównymi nośnikami żelaza są: pobiotytowy chloryt i biotyt, jasne miki (serycyt, muskowitz), granaty, rutyl oraz minerały ciężkie występujące w postaci drobnych ziarenek rozproszonych w skale bądź tworzące większe skupienia i wypełnienia przecinających ją spękań i szczelin. Niewielkie ilości tego pierwiastka wykryto również w strukturze skaleni.

Badania przeprowadzone metodą spektrofotometryczną na próbkach kopaliny po wypaleniu wykazały znaczne zróżnicowanie parametrów $L^*a^*b^*$ ich barwy. Na wartość „L”, wyrażającą jasność próbki, mogła mieć wpływ zawartość żelaza oraz manganu (wykrytych w strukturze chlorytów, mik, granatów) i/lub domieszek toru i uranu (monacyt, ksenotym, cyrkon) oraz ceru (monacyt). Podwyższona wartość parametru „a”, odpowiadającego za domieszkę barwy czerwonej ($a > 0$), może być pochodną zwiększonego udziału żelaza trójwartościowego (Fe^{2+} nadaje odcień zielony) i neodymu (monacyt, ksenotym), natomiast odcień żółty („b” > 0) można korelować zarówno z obecnością tytanu i żelaza (rutyl), jak też – choć w mniejszym stopniu – uranu (monacyt, ksenotym). Potwierdzenie tych

sugestii wymaga jednak przeprowadzenia dodatkowych oznaczeń składu chemicznego, zwłaszcza zawartości Mn i REE (Ce, Pr, Nd), a także określenia udziału żelaza dwu- i trójwartościowego. Monitorowanie ich zawartości w urobku pozwoliłoby na właściwe planowanie selektywnej eksploatacji złóż oraz kontrolę barwy surowca po wypaleniu.

Praca została zrealizowana w ramach projektu „Strategie i scenariusze technologiczne zagospodarowania i wykorzystania złóż surowców skalnych” (nr POIG.01.03.01-00-001/09), finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego

Autorka składa podziękowania pani Danucie Rajczakowskiej oraz Zarządowi Strzeblowskich Kopalń Surowców Mineralnych Sp. z o.o. w Sobótce za pomoc w realizacji pracy

LITERATURA

- Bolewski i in. 1991 – Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P., 1991 – Surowce ceramiczne. Wyd. Geol., Warszawa.
- Borkowska M., Smulikowski K., 1973 – Minerale skałotwórcze. Wyd. Geol., Warszawa.
- Lewicka E., 2010 – Conditions of the feldspathic raw materials supply from domestic and foreign sources in Poland. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 26, z. 4, s. 5–20.
- Lewicka E., Wyszomirski P., 2005 – Czy istnieją możliwości powiększenia bazy zasobowej surowców skaleniowych w Polsce? *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 21, z. spec. 1, s. 135–148.
- Mielicki J., 1997 – Zarys wiadomości o barwie. *Fund. Rozw. Pol. Kolor.*, Łódź.
- Stoch L., 1974 – Minerale ilaste. Wyd. Geol., Warszawa.

BARWA PO WYPALENIU A SKŁAD MINERALNY KOPALIN SKALENIOWYCH Z REJONU SOBÓTKI

Słowa kluczowe

Barwa po wypaleniu, skład mineralny, kopalina skaleniowa

Streszczenie

Artykuł zawiera charakterystykę mineralogiczno-petrograficzną granitoidów występujących w czterech złożach eksploatowanych przez Strzeblowskie Kopalnie Surowców Mineralnych w Sobótce, ze szczególnym uwzględnieniem minerałów będących nośnikami żelaza oraz innych pierwiastków, których obecność ma wpływ na barwę kopaliny po wypaleniu. W tym celu wykonano badania mikroskopowe w świetle przechodzącym, analizę składu chemicznego oraz obserwacje przy użyciu mikroskopu scanningowego (SEM/EDS). Te ostatnie okazały się kluczowe dla pełnej identyfikacji składników mineralnych badanych skał. Stwierdzono, że głównymi nośnikami żelaza są: pobiotytowy chloryt i biotyt, jasne miki (serycyt, muskowit) oraz granaty i inne minerały ciężkie (rutyl, apatyt, epidot, monacyt, cyrkon, piryt, tytanomagnetyt, sfaleryt), występujące w postaci drobnych ziaren rozproszonych w skale bądź tworzące większe skupienia i wypełnienia przecinających ją spękań i szczelin. Badania te wykazały również, że w strukturze zidentyfikowanych faz mineralnych tkwią inne pierwiastki barwiące, takie jak: mangan (granaty, chloryty, miki), tor i uran (monacyt, ksenotym, cyrkon), cer (monacyt), neodym (monacyt,

ksenotym). Ich obecnością można tłumaczyć odmienne parametry barwy $L^*a^*b^*$ oznaczone dla badanych próbek po wypaleniu metodą spektrofotometryczną, mimo zbliżonej lub identycznej zawartości tlenku żelaza. Potwierdzenie tej hipotezy wymagałoby jednak przeprowadzenia badań składu chemicznego skał na zawartość pierwiastków podrzędnych i śladowych, a w szczególności oznaczenie Mn i REE (Ce, Pr, Nd). Minerale będące nośnikami tych pierwiastków występują bowiem w badanych kopalinach w niewielkich ilościach.

COLOUR AFTER FIRING VERSUS MINERAL COMPOSITION OF FELDSPAR RAW MATERIALS FROM THE SOBÓTKA REGION

Key words

Colour after firing, mineral composition, feldspar raw material

Abstract

This article reviews the mineralogical and petrographic characteristics of granitoids occurring in four deposits extracted by the Strzeblowskie Mineral Mines of Sobótka, placing particular emphasis on minerals containing iron and other elements which affect the colour of the raw material after firing. For this purpose, microscopic examinations in transmitted light, chemical analyses, and observations in scanning electron microscope (SEM/EDS) were performed. The last of these methods proved to be crucial for the complete identification of mineral phases in the rocks in question. These studies have shown that the main iron-bearing minerals are biotitic-origin chlorite and biotite, light micas (sericite, muscovite), as well as garnets and other heavy minerals (rutile, apatite, epidote, monazite, zirconium, pyrite, titanium-magnetite, sphalerite) present in the form of small grains dispersed in the rock or as larger clusters and fillings in cracks and fissures. The examinations also found that the structure of mineral phases identified in the studied granitoids also contain other colouring elements such as manganese (garnets, chlorites, and micas), thorium and uranium (monazite, xenotime, and zirconium), cerium (monazite), neodymium (monazite, xenotime), and titanium (rutile, titanium-magnetite). The occurrence of these elements may be the cause of differences in $L^*a^*b^*$ colour parameters measured by spectrophotometer for the fired samples, despite a similar or identical content of iron oxide. Confirmation of this hypothesis, however, would require examinations of the rocks' chemical composition for minor and trace elements, in particular the determination of Mn and REE (Ce, Pr, and Nd). Minerals carrying these elements occur in small quantities in the examined raw materials.

