

Jerzy CABAŁA

Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, Sosnowiec

SKŁAD MINERALNY I WYBRANE CECHY CHEMICZNE EKOLOGICZNEGO SUROWCA HALOIZYTOWEGO Z DUNINA

Streszczenie. Opisano skład mineralny i formę pokrywy zwietrzelin bazaltowych z rejonu Dunina. Zwietrzeliny składają się głównie z kaolinitu D z przejściem do haloizytu 7 \AA oraz znacznej ilości tlenkowych minerałów żelaza i tytanu. Frakcje ciężkie utrudniają przeróbkę chemiczną zwietrzelin. Cechy fizykochemiczne kopaliny umożliwiają zastosowanie jej w technologiach proekologicznych, konieczna jest jednak chemiczna i mechaniczna modyfikacja surowych zwietrzelin.

MINERAL COMPOSITION AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF ECOLOGICAL HALLOYSITIC RAW MATERIALS FROM DUNINO (LOWER SILESIA)

Summary. Mineral composition and morphological character of weathering cover of basaltic rocks in Dunino vicinity is described. D type kaolinite and 7 \AA halloysite are the main components of basalt weathering products. Concentration of iron and titanium oxides is also high. Heavy fractions make difficult chemical enrichment of clayey raw materials. Chemical and physical characteristics of materials described enable their application in pro-ecological technologies. After chemical or mechanical processing of raw basaltic weathering waste.

Wstęp

Pod względem składu mineralnego oraz formy występowania pokrywy zwietrzelinowej interesująca jest zwietrzelina z Dunina (złoże znajduje się 12 km na SW od Legnicy). Pierwsze wzmianki o występowaniu zwietrzelin w tym obszarze pochodzą z lat 50 [8]. W latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych prowadzono badania ich składu mineralnego [2, 5, 6, 7, 13, 15] oraz możliwości zastosowań [1, 2, 3, 5, 7, 14]. W 1983 roku wykonano kartę rejestracyjną złoża surowca udokumentowanego do produkcji koagulatów. Dalsze badania [3, 4, 11] pozwoliły na uzyskanie dodatkowych informacji na temat wykształcenia i

cech fizykochemicznych zwietrzelin. W roku 1996 wykonano dokumentację geologiczną złoża [11]. W roku 2000 rozpoczęto eksploatację tego złoża. W pierwszym okresie eksploatacji wykonano badania laboratoryjno-techniczne pod kątem oceny przydatności zwietrzliny dla różnych zastosowań w przemyśle.

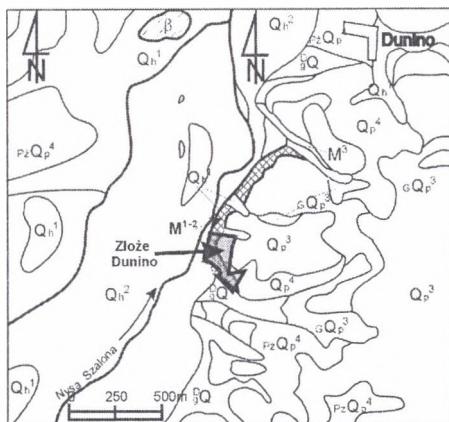
Metodyka badań

Próbki do badań mineralogicznych zostały pobrane ze skarpy w starym kamieniołomie w południowej części złoża, z otworów wiertniczych oraz z calizny odsłoniętego złoża.

Badano próbki surowe, przemywane w wodzie, wzbogacane w spirali Reicherta oraz aktywowane kwasem siarkowym. Do badań zastosowano dyfraktometr rentgenowski Philips PW 3710 o następujących parametrach; lampa Cu $K\alpha_1$ z monochromatorem grafitowym, napięciu 35 kV, natężeniu 30mA, czasie zliczania impulsów (tl) 2 s. szybkości przesuwu licznika (ss) 0,02. Badania wykonała dr G. Bzowska w Pracowni Rentgenowskiej Zakładu Mineralogii WNoZ UŚ.

Forma i lokalizacja złoża zwietrzelin bazaltowych w Duninie

Złoże Dunino stanowi fragment większej zwietrzelinowej pokrywy bazaltowej budującej wyraźną elewację na Płaskowyżu Janowickim wzdłuż wschodniego brzegu Nysy Szalonej. Zwietrzeliny są lepiej odsłonięte w części południowej wspomnianej elewacji, dlatego w tym obszarze są one interesujące z punktu widzenia złożowego. Miąższości zwietrzeliny w obszarze udokumentowanego złoża (rys. 1) wynoszą od 3,5 m (na zachodzie) do 25,5 m (na wschodzie), średnio 12,5 m. Trzeciorzędowe utwory zwietrzelinowe są przykryte utworami serii poznańskiej i zróżnicowanymi osadami plejstocenu i holocenu (rys. 1). Nadkład omawianej pokrywy w części południowej posiada grubość od 0,5 m do 7 m, w kierunku północnym miąższość nadkładu wzrasta nawet do kilkudziesięciu metrów.



Rys. 1. Schematyczna mapa geologiczna rejonu złoża Dunino (wg [16]): Q_h^2 – żwiry i mułki rzeczne – holocen, Q_h^1 – osady stożków napływowych, D_gQ – gliny deluwialne, $^P_zQ_p^4$ – piaski rzeczne – plejstocen, Q_p^4 – lessy, piaski i żwiry lodowcowe, Q_p^3 – piaski i żwiry lodowcowe, $^GQ_p^3$ – gliny zwałowe na łożach serii poznańskiej, M^3 – ropy pstry, mułki, piaski, okruchy lignitu serii poznańskiej, M^{1-2} – zwietrzliny ilaste bazaltów, β – bazalty

Fig. 1. Schematic geological map in Dunino ore region (after [15]): Q_h^2 – fluvial gravel and silt - Holocene, Q_h^1 – alluvial fan deposits, D_gQ – deluvial till, $^P_zQ_p^4$ – glaci-fluvial sand – Pleistocene, Q_p^4 – loess, glaci-fluvial sand and gravel, Q_p^3 – glaci-fluvial sand and gravel, $^GQ_p^3$ – glacial till on the clay of Poznań series, M^3 – clay, silt and sand with lignite fragments of Poznań series, M^{1-2} – clayey weathered basalts, β – basalts

Skład mineralny zwietrzelin bazaltowych

W zwietrzelinach dolnośląskich wyróżniono kilka głównych odmian mineralogicznych [6, 13] związanych z rozwojem profilu wietrzeniowego bazaltów. Najczęściej reprezentowane są zwietrzliny kaolinowe (w tym kaolinowo-haloizytowe), kaolinowo-smektytowe, smektytowe. Fragmentarycznie zachowana jest słabo wykształcona czapa ochrowa [6].

Zwietrzliny z Dunina posiadają skład kaolinowy oraz haloizytowy. W. Sikora [14] podaje, że zawartość minerałów z grupy kaolinitu wynosi około 65%. Zwietrzelina haloizytowa jest bardziej gruboziarnista aniżeli kaolinowa.

W analizowanych surowych oraz aktywowanych próbkach zwietrzelin stwierdzono obecność minerałów z grupy kaolinitu reprezentowanych przez kaolinit D, z przejściem do haloizytu 7 Å (rys. 2 i 3) i hydrohaloizytu, stanowią one około 60% zwietrzliny, minerały te zostały także wcześniej zidentyfikowane przez L. Stocha i innych [15]. Określenie proporcji zawartości kaolinitu i haloizytu w próbkach jest bardzo trudne, na podstawie niektórych własności zwietrzelin (np. sorpcji) można stwierdzić, że najczęściej są to mieszaniny o

zmiennym składzie kaolinitowo-haloizytowym. Niektóre próbki pobrane z południowej części złoża (w skarpie) posiadają typowo kaolinitowy charakter (kaolinit D), natomiast w kierunku wschodnim złoża próbki częściej cechują się obecnością hydrohaloizytu i haloizytu.

W procesach wzbogacania bardzo trudno jest uzyskać próbki o wyraźnie haloizytowym składzie i dobrych własnościach sorpcyjnych. Aktywacja zwietrzelin prowadzi do uzyskania produktów o składzie kaolinitowo-haloizytowym. Rentgenogramy produktów aktywacji zwietrzelin wykazują obecność faz gibbsytowych, minerałów fosforanowych, siarczanów (natrojarosytów ?) oraz tlenków tytanu (anatazu).

Duże znaczenie dla różnych kierunków wykorzystania zwietrzelin ma forma oraz sposób występowania minerałów żelaza i tytanu. W niektórych technologiach wymagane jest usunięcie żelaza z surowca.

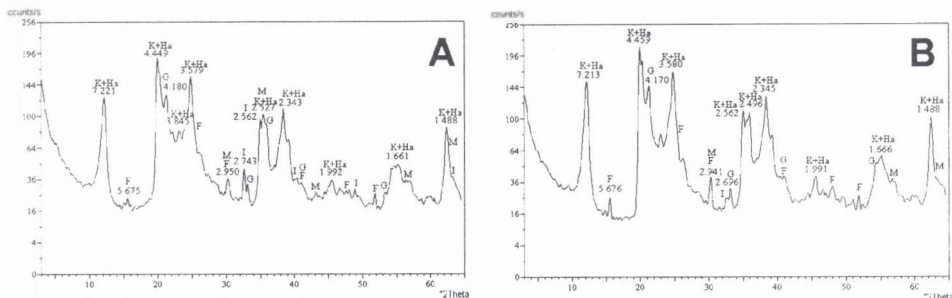
Zawartości tlenków żelaza są wysokie i wahają się w przedziale od 21 do 26% [3, 11]. Wzbogacanie zwietrzelin w spirali Reicherta umożliwia obniżenie zawartości minerałów żelaza do ilości ok. 1-2%. W niektórych próbkach obserwowana jest silna agregatywność minerałów ilastych przez syderogełe i tlenki żelaza. Goethyt jest przemieszany z bezpostaciowymi syderogelami (stanowiącymi do 10% zwietrzeliny). W podobnych ilościach występuje ilmenit i magnetyt oraz anataz. Charakterystyczna jest niewielka domieszka minerałów fosforanowych szeregu crandallit-gorceixyt-goyazyt. Minerale fosforanowe w procesach wzbogacania nie separują się wraz z minerałami ciemnymi, na co wskazuje ich obecność prawie we wszystkich próbkach z różnych procesów modyfikacji składu mineralnego zwietrzelin (rys. 2A i 2B).

Frakcje ciężkie wyseparowane ze zwietrzeliny składają się głównie z ilmenitu (ok. 35%), magnetytu (ok. 25%), goethytu (ok. 20%) i hematytu (ok. 10%), pozostałość stanowią kaolinit D i haloizyt występujące w zagregatyzowanej formie głównie z goethytem. W procesach wzbogacania zwietrzeliny szczególnie dobrze separują się ilmenit i magnetyt, dlatego na rentgenogramie próbki z drugiego stopnia wzbogacania (rys. 2B) nie zaznaczają się już tak wyraźnie linie charakterystyczne dla ilmenitu i magnetytu, wyraźnie widoczne na rentgenogramie próbki zwietrzeliny przed wzbogacaniem (rys. 2A).

W. Sikora podaje [14], że wyższe zawartości żelaza występują w gruboziarnistej (>20 μm) odmianie zwietrzeliny haloizytowej, i związane są z obecnością bezpostaciowych wodorotlenków żelaza, magnetytu, hematytu, ilmenitu oraz anatazu.

W obrębie bazaltów w hydrotermalnych smektytach stwierdzono [9] obecność żelaza (Fe^{3+}) występującego w formie oktaedrycznych podstawień, nie stwierdzono jednocześnie magnetycznego żelaza. Obserwacje te pozwalają przypuszczać, że część żelaza w minerałach

z grupy kaolinitu także może występować w sieci krystalicznej, dlatego całkowite usunięcie żelaza ze zwietrzliny w procesach przeróbki chemicznej będzie trudne.



Rys. 2. Dyfraktogramy zwietrzelin bazaltowych z Dunina: A- zwietrzelina wstępnie wzbogacona, B – zwietrzelina z II stopnia wzbogacania

Oznaczenia: K+Ha –kaolinit + haloizyt, G – goehtyt, F – fosforany, I – ilmenit, M – magnetyt
 Fig. 2. X-ray diffraction patterns of weathering waste from Dunino: A- weathered deposits (waste) initially enriched, B – weathered deposits (waste) in the second degree of enrichment
 K+Ha –kaolinite + halloisite, G – goehtite, F – crandallite- gorceixyte-goyazyte, I – ilmenite, M – magnetite

Wietrzenie

Zespół minerałów pokrywy zwietrzelinowej w Duninie jest produktem wietrzenia skał typu bazaltów o składzie bazaltów właściwych. Wiek zwietrzelin z uwagi na ich częściowe występowanie pod utworami serii poznańskiej można określić na środkowioceński lub nieco starszy. Na podstawie badań palinologicznych wiek bazaltów w Duninie określono na górnioceński [12]. Po miocenie procesy hipergeniczne oddziałujące na zwietrzliny doprowadziły do ich rozmycia lub redepozycji, co potwierdza brak struktur pierwotnych w niektórych częściach pokrywy zwietrzelinowej. Wietrzenie charakteryzowało się stosunkowo szybkim usuwaniem zasad, dlatego głównymi produktami są minerały ilaste z grupy kaolinitu oraz tlenki i wodorotlenki żelaza, tlenki tytanu i tlenki krzemu.

Zwietrzliny występujące w stropie pokryw (1-2m) po wyeksploatowaniu są stabilne chemicznie, nie obserwuje się zmian mineralogicznych, zabarwienia czy strukturalnych. Zwietrzliny pochodzące z głębszych partii pokrywy po wydobyciu na powierzchnię pod wpływem czynników atmosferycznych zmieniają barwę z białej i jasnobezowej na czerwoną i lub różową. W analizach zwietrzelin płytko i głęboko występujących nie zaznaczają się istotne różnice w zawartości żelaza tlenkowego. Stropowe części zwietrzelin często były redeponowane i intensywnie przemywane, dlatego występuje w nich mniej syderogeli i

gruboziarnistych minerałów żelaza, z których mogłoby być utleniane żelazo Fe^{2+} do Fe^{3+} odpowiedzialne za zmiany w zabarwieniu.

Zastosowanie

Modyfikacja chemiczna zwietrzelin prowadzi do zmian cech fizykochemicznych surowca, który może zostać wykorzystany w niektórych technologiach. Najbardziej perspektywiczne jest zastosowanie zwietrzelin w kierunku produkcji koagulantów, jednak niezbędna jest ich chemiczna modyfikacja, oraz opracowanie technologii wykorzystania powstających po produkcji koagulantu rekrytalizatów.

Bardzo dobre wyniki daje wykorzystanie zwietrzelin (po modyfikacji) do produkcji farb z uwagi na ich korzystne własności adhezyjne. Po odseparowaniu minerałów żelaza i tytanu możliwości ich zastosowania do produkcji farb są jeszcze lepsze.

Zwietrzeliny nadają się także do produkcji ziem bielących oraz adsorbentów do rafinacji produktów petro- i karbochemicznych [1, 10].

Na bazie surowca z Dunina możliwe jest uzyskanie zeolitów typu 3A i 4A oraz produkcji aktywnego tlenku glinu, aktywnej krzemionki i szkła wodnego.

LITERATURA

1. Beran E., Rutkowski M.: Granular sorbents from halloysitic basalt weathering products (Lower Silesia) for refining of petroleum products. *Geologica Carpathica – s. Clays 45*, Bratislava 1994, s. 11-15.
2. Budek L., Sikora W.S.: Titanium Minerals in the Weathering Products of Basalt from Dunino near Legnica (Lower Silesia). *Z. geol. Wies.* 16, 311-315. 1988.
3. Cabała J., Rutkowski M., Teper L.: Fizykochemiczne cechy jakościowe zwietrzelin bazaltowych i ich znaczenie dla określenia kryteriów bilansowości. *Wyd. PAN CPPGSMiE, Kraków 1998*, s. 155-164.
4. Cabała J., Teper L.: Nowe złożo ekologicznego surowca haloizytowego „Dunino”. *Prace Kom. Nauk. PAN Oddz. Katowice 1998*, s. 98-99.
5. Dobiejewska E., Gothsonner P.: Badania dolnośląskiego zwietrzałego bazaltu z Dunina i możliwości jego zastosowania w przemyśle odlewniczym. *Przegl. Geol.*, 2. 1977.

6. Dyjor S., Kościówko H., Sikora W.S.: Zwietrzelniny bazaltowe Dolnego Śląska. Sytuacja geologiczna i charakterystyka mineralogiczna. *Sorbenty Mineralne*, 1986, s. 67-80.
7. Dyjor S., Kościówko H.: Rozwój wulkanizmu i zwietrzelin bazaltowych Dolnego Śląska. *Arch. Min. T.XLI. z. 1.*, 1986, s. 111-119.
8. Gawroński O.: Uwagi o występowaniu zwietrzałych bazaltów w okolicy Legnicy. *Prz. Geol. Nr 10*. 1956.
9. Japa E., Sikora W.S., Gawel A., Budek L.: Lokalizacja żelaza w strukturze niektórych smektytów w świetle ich widm Mössbauerowskich *Arch. Min. T.XLI. z. 1.*, 1986, s.31-41.
10. Rutkowski M.: Badania nad wykorzystaniem dolnośląskich zwietrzelin bazaltowych. *Sorbenty Mineralne Polski*, Wyd. AGH, Kraków 1991, s. 83-100.
11. Rutkowski M., Cabała J., Teper L., Przystup S.: Dokumentacja geologiczna złoża zwietrzelniny bazaltowej do wytwarzania produktów chemicznych Dunino. *Kat. C-1. Przedsiębiorstwo "BIG" Sp. z o.o. Ruda Śląska* 1996.
12. Sadowska S., Kuszell T.: Badania palinologiczne osadów trzeciorzędowych do tematu: Określenie perspektyw występowania i możliwości wykorzystania zwietrzelin bazaltowych na Dolnym Śląsku. *Arch. Uniw. Wrocławskiego*, Wrocław 1980.
13. Sikora W.S., Budek L., Gawel A.: Skład mineralny zwietrzelin skał bazaltowych z Dolnego Śląska. *Arch. Min. T.XLI. z. 1*, 1986, s. 57-71.
14. Sikora W.S.: Skład mineralny zwietrzelniny bazaltowej z Dunina. *Arch. Min. T.XLI. z. 1.*, 1986, s. 43-56.
15. Stoch L., Dyjor S., Sikora W., Kalmus M.: Zwietrzelniny bazaltowe Dolnego Śląska. *Prace Miner. 56*. 1977.
16. Walczak, Augustyniak M.: Szczegółowa Mapa Geologiczna Sudetów (arkusz Krotoszyce), skala 1:25000. IG. Warszawa 1995.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Wiesław Gabzdyl

Abstract

This paper presents history of investigation in Dunino deposits. Last year to start exploitation clayey raw materials in Dunino.

On execution mineralogical investigation (X-ray analysis) of raw and chemical enrichment basalts weathering products. Described deposits to make one part of bigger weathering cover of basaltic rocks. This cover to have 3,5 to 25,5 m thick. Mantle to form in quaternary rocks to have 0,5 to 7 m thick.

Weathering products to include minerals of kaolinite group. D type kaolinite, 7A halloysite and hydrohalloysite are the main components of basalt weathering products. Mineral composition to change in deposits area, local to predominant kaolinite or halloysite. Most characteristic is higher contents iron (21-26%) and titanium oxides (0,5-4%). Iron oxides to represent: goethite, magnetite, ilmenite, and amorphous iron oxide. Heavy fractions make difficult chemical enrichment of clayey raw materials. This fraction contain: ilmenite (~35%), magnetite (~25%), goethite (~20%) and hematite (~10%). Iron minerals

In chemical or mechanical processing of raw basaltic weathering waste is possible remove iron mineral, nevertheless remain still 1-2% of iron. This iron occurrence probably in form substitution in octahedral sites of clayey minerals.

Interesting is occurrence not big quantity of phosphorus minerals set of crandallite-gorceixyte-goyazyte.

After chemical activation of sulphuric acid occurrence mineralogical phase type: gibbsite, phosphorus, sulphate (natrojarosite) and titanium oxide (ilmenite, anatase).

Clayey cover is it product of weathering basaltic rock type bazanite in form coulee. Stratigraphic age of weathering product is Middle Miocene or little older.

Chemical processing this clayey raw material to make possible application for production: coagulants, minerals paints, granular sorbents and for refining of petroleum products. Is possible to obtain zeolite type 3A, 4A, active silica and glass-water.