ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: GÓRNICTWO z. 254 Nr kol. 1563

Dariusz PASZEK, Borys BORÓWKA
Politechnika Śląska Gliwice
Rafał NIZICKI
Uniwersytet Śląski Sosnowiec

WYKORZYSTANIE NOWOCZESNYCH METOD INSTRUMENTALNYCH BADAŃ MINERAŁÓW NA PRZYKŁADZIE WTÓRNEGO SKORODYTU W ZŁOTYM STOKU

Streszczenie. W opracowaniu skupiono się głównie na problemie wykorzystania nowoczesnych metod badań minerałów dla lepszego rozpoznania pozostałych na zwałowiskach poeksploatacyjnych minerałów rudnych lub minerałów wtórnych, co być może pozwoli wszcząć ich eksploatację na skalę przemysłową

THE NEW INSTRUMENTAL METHOD IN MINERALOGY RESEARCH FOR EXAMPLE SECONDARY SCORODYTE WITH THE ZŁOTY STOK

Summary. This paper is focused mainly on the new instrumental method in mineralogy. Use this method for the better reconnoiter the ore minerals and secondary ore minerals on the mine dumps and begin exploatation on a large scale.

1. Wstęp

Badania przeprowadzono w celu identyfikacji pobranych próbek mineralnych, określenia ich składu chemicznego oraz form występowania. Na ich podstawie wyróżniono dwie asocjacje mineralne, pierwotną i wtórną [1]. Wśród pierwotnych wyróżniono asocjację mineralną związaną z löllingitem i złotem rodzimym oraz asocjację siarczkową związaną z arsenopirytem, pirytem, pirotynem i chalkopirytem [2, 3, 5]. Działalność hydrotermalna zamknęła się w złożu złotostockim wtórną asocjacją węglanową związaną głównie z kalcytem okruszcowanym galeną. Podczas prowadzenia prac badawczych na okazach pobranych z hałd złotostockich wyróżniono dwie wtórne (hipergeniczne) asocjacje mineralne. Pierwszą z nich

tworzy skorodyt, występujący w dwóch formach: naskorupień o barwie brunatno-czerwonej i zielonej o szklistym połysku oraz sferolitów o niebieskim zabarwieniu. Sferolity krystalizowały w wolnych przestrzeniach naskorupień. Skorodyt tworzył się w miejscach zawierających znaczne ilości rudy arsenowej, w środowisku wzbogaconym w arsen i żelazo, o stosunkowo niskiej kwasowości. Druga wtórna asocjacja mineralna związana jest z minerałami siarczanowymi o zabarwieniu żółtym. Jest to szereg ałunitu – jarosytu, stanowiący młodszą asocjację mineralną od arsenianowej. Przedmiotem niniejszego opracowania jest charakterystyka chemiczna i krystalograficzna wtórnych asocjacji arsenianowych. Należy zaznaczyć, że w badanym materiale skalnym poszczególnym asocjacjom mineralnym towarzyszyła obecność minerałów ilastych i węglanowych.

2. Obiekt badań

Obszar nieczynnej kopalni złota i rud arsenu w Złotym Stoku ograniczony jest z północy brzeżnym uskokiem sudeckim, od zachodu masywem sjenitów kłodzko–złotostockich. Od południa zaś jest ograniczony uskokiem granicznym wzdłuż tzw. rowu granicznego, który oddziela masyw łupków łyszczykowych od granitognejsów rozciągających się przez Białą Górę do Jawornika. Wschodnią granicę złoża stanowiła granica państwowa z Czechami. Badaniami objęto poeksploatacyjne hałdy znajdujące się na obszarze nieczynnej kopalni u podnóża góry Krzyżnik w Wąwozie Kłodzkim.

2.1. Metody badań

W celu zdiagnozowania substancji mineralnych pobrano materiał skalny. Próbki te podjęto z wcześniej przygotowanego odsłonięcia w zboczu hałdy, znajdującej się w pobliżu sztolni po nieczynnej kopalni złota i arsenu. Następnie dokładnie opisano każdą z tych próbek w terenie i zabezpieczono je przed uszkodzeniem. W celu dokładniejszego określenia barwy, formy skupienia, połysku, twardości i kształtu badanej fazy mineralnej. Obejrzano próbki skalne makroskopowo oraz za pomocą binokularu. Dokonano również obserwacji pobranego materiału mineralnego pod mikroskopem skaningowym JEOL – JSM – 35C w dużym powiększeniu. Celem tego badania było określenie pokroju kryształów, ich kształtu oraz form występowania badanych minerałów, równocześnie utrwalając ciekawsze formy krystalograficzne na kliszy fotograficznej. Oprócz wykorzystania w identyfikacji badanych

minerałów IR spektroskopii użyto również aparatury do badań strukturalnych minerałów i mikrosondy elektronowej, by zminimalizować możliwość wystąpienia błędu w interpretacji badanego materiału. Metody badań, charakterystykę próbek oraz ilość biorących udział w badaniu próbek doskonale zobrazuje tabela 1 (tab.1).

Tabela 1

Metody badań przeprowadzone na próbkach ze Złotego Stoku

Lp	Rodzaj przeprowadzonego badania	Uwagi	Liczba badanych próbek
1	Opis makroskopowy badanych próbek	Selekcja pobranych próbek	Opisano 4 próbki
2	Badanie próbek pod mikroskopem skaningowym typ JEOL – JSM-35C+dokumentacja fotograficzna	Należało dokładnie napylić badaną próbkę	1 preparat
3	Mikrosondowe badanie próbek	Próbka odpowiednio przycięta i spreparowana.	1 preparat
4	Dyfraktometria rentgenowska	Oczyścić dużą ilość badanej substancji	3 preparaty
5	Spektroskopia IR	Oczyścić dużą ilość badanej substancji	4 preparaty

Tabela 2

Charakterystyka próbek poddanych badaniom w spektroskopii rentgenowskiej i spektroskopii w podczerwieni

	Nr próbki	Charakterystyka próbki	FTIR	Dyfraktometria rentgenowska
1	I	Faza bardzo drobna o żółtej barwie, skupienie ziemiste	+	+
2	II	Faza o barwie jasnozielonej i szklistym połysku, skupienie naciekowe	+	+
3	III	Faza bardzo drobna o żółtej barwie, skupienie ziemiste	+	-
4	IV	Faza o barwie brązowej do czerwonej o szklistym połysku, skupienie naciekowe	+	+

Ze skalnego materiału badawczego pochodzącego z poeksploatacyjnych hałd w Złotym Stoku w celu przeprowadzenia badań wybrano i opisano próbki wyselekcjonowane ze zbioru ponad pięćdziesięciu pobranych okazów. Tak więc materiał skalny był zebrany z miejsc odznaczających się silnym utlenieniem związków żelaza i arsenu, które to zdradzały swą pozycję charakterystyczną rdzawo–brunatną, żółtą i zieloną barwą. W celu przeprowadzenia

dokładnych badań wyselekcjonowano cztery próbki monomineralne pochodzące z materiału pobranego w Złotym Stoku, które przedstawiono w tabeli 2 (tab.2).

Każda z faz mineralnych była oddzielana od pobranej skały za pomocą binokularu i bardzo cienkiej igły. Binokular służył do dokładnego obejrzenia danego minerału przed i w czasie odspajania go od skały. Przyrząd ten ułatwiał pobieranie próbek bez ich zbytniego zabrudzenia, co przy pobieraniu próbek do badań w podczerwieni i badań rentgeno–strukturalnych ma kolosalne znaczenie. Po wykonaniu powyższych czynności należało pozyskany materiał mineralny zsypać na szkiełko, przykryć drugim szkiełkiem i rozdrobnić do konsystencji mączki. Następnie przy użyciu bardzo drobnej igły i binokularu usunąć ewentualne zanieczyszczenia Po wydzieleniu interesujących nas z punktu widzenia pracy próbek monomineralnych, poddano je szczegółowym badaniom. Prace te zostały przeprowadzone z zastosowaniem nowoczesnych technik badawczych takich, jak spektroskopia FTIR, badania mikrosondowe itp. Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni opiera się na zjawisku rezonansowej absorpcji promieniowania podczerwonego przez różne substancje, a w tym przez minerały. Widma absorpcyjne badanych substancji (minerałów) przedstawiają zależność absorpcji promieniowania do długości fali (Kubisz, Żabiński 1992). Uzyskane podczas badania wyniki umożliwiają w wielu przypadkach powiązanie widm ze strukturą cząsteczki, co ułatwia identyfikację próbki. Jedną z technik przygotowania próbek stałych do badania jest technika zawiesiny olejowej. W celu otrzymania takiej zawiesiny niewielką ilość badanej substancji należy utrzeć w moździerzu agatowym na jednorodny proszek. Następnie dodaje się kropelkę oleju parafinowego, heksachlorobutadienu i uciera do momentu otrzymania jednolitej masy. Tak sporządzony preparat przenoszony był łopatką metalową na okienko i przykrywało się go drugim okienkiem. Techniką, którą zastosowano do przygotowania próbek ze Złotego Stoku dla badań w IR, było prasowanie tabletek z pobranego materiału. Tabletka składa się z mieszaniny substancji przeznaczonej do badania i bromku potasu. Mieszaninę bromku potasu z próbką po dokładnym roztarciu w moździerzu przenosiło się do odpowiedniej formy, którą po złożeniu umieszczało się pod prasą. Po sprasowaniu mieszaniny formę rozkładało się, a uzyskaną tabletkę wkładało się do specjalnego uchwytu i wstawiało do spektrometru transmisyjnego Digilab FTS 60V.

W celu przystąpienia do dalszych badań nad próbkami z hałd złotostockich przygotowano preparat do obejrzenia pod mikroskopem skaningowym typu JEOL - JSM - 35C. Przyrząd ten pozwalał obserwować interesujące nas fazy mineralne pod bardzo dużym powiększeniem, sięgającym kilkuset, a nawet kilku tysięcy razy (Tab.III). Oprócz możliwości obserwacji badanego obiektu była możliwość uwiecznienia go na kliszy fotograficznej, co

ułatwiało identyfikację i interpretację badanej próbki. Przed przystąpieniem do badania próbkę należało odpowiednio przygotować. Musiała ona zostać napylona grafitem w napylarce próżniowej typu JEOL – JEE – 4X, w której proces napylania następuje za pomocą dwóch elektrod węglowych. Napylanie było procesem niezbędnym do uzyskania w późniejszym czasie obrazu badanej próbki na monitorze mikroskopu. Proces ten polega na bardzo dokładnym pokryciu powierzchni badanej próbki mikroskopowej grafitem. Mikroskop skaningowy (Scaning Electron Microscope) to rodzaj mikroskopu elektronowego, w którym wiązka elektronów skupiona została na powierzchni badanej próbki w plamkę. Plamka ta omiatała wybrany, prostokątny obszar powierzchni ruchem skanującym, linia po linii. Wiązka elektronów, która powstała w dziale elektronowym, została przyspieszona w polu elektrycznym i skupiona przez soczewki elektromagnetyczne, a cewki odchylające nadały jej ruch skanujący. Elektrony zawarte w wiązce skanującej wchodziły w badaną próbkę na niewielką głębokość, po czym częściowo znów z niej wychodziły ulegając tzw. wstecznemu rozproszeniu. Większość z nich pozostała jednak w próbce, tracąc energię w różnego rodzaju oddziaływaniach, czemu towarzyszyło między innymi emitowanie elektronów wtórnych, promieni rentgenowskich i światła. Promieniowanie to po zastosowaniu odpowiedniego detektora zostało wykorzystane do tworzenia obrazu próbki na monitorze. W celu dokładnego zbadania składu interesujących nas faz mineralnych przeprowadzone zostały badania pobranych w Złotym Stoku próbek za pomocą mikrosondy. Przed przystąpieniem do tych badań trzeba było odpowiednio przygotować próbkę. Należało ją przyciąć do odpowiedniej wielkości oraz umieścić w specjalnej obejmie, w której zalano ją substancją zwaną „stopem Wooda". Po wykonaniu tych czynności można było przystąpić do rozpoczęcia pomiarów. Mikrosonda typu „JSM – 35C", na której dokonano pomiarów, była wyposażona w dwa spektrometry WDS. Mikrosonda pracowała przy napięciu 15 kV i natężeniu 25 nA. Badając próbkę w tej aparaturze otrzymywano odczyt impulsów, odpowiadających zawartości danego pierwiastka w składzie chemicznym całego minerału. Na podstawie porównania ilości impulsów na próbce i na wzorcu, a następnie przy zastosowaniu poprawek programów komputerowych ZAF – korekcji obliczono skład chemiczny minerałów. Podczas prowadzenia pomiarów na mikrosondzie zastosowano następujące wzorce As – $AgAsS_2$; Al, Mg, Fe, Si, - szkło bazaltowe USNM II 3498/1 VG – A99; Zn – ZnS, Mn- ilmenit USNM 96 189; P – $Ce_4P_5O_{14}$, S – $SrSO_4$. Metoda ta była bardzo przydatna podczas identyfikacji dokładnego składu chemicznego badanych minerałów. Analiza rentgenostrukturalna próbek ze Złotego Stoku została przeprowadzona przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego typu Philips PW 3710 oraz Geigerflex Rigaku Denki. W badaniach rentgenostrukturalnych wykorzystano

charakterystyczne promieniowanie monochromatyczne Należy jednak pamiętać, iż w tym przypadku nie było ono idealnie monochromatyczne, składało się bowiem z dwu rodzajów promieniowania o bardzo bliskich długościach fal.

3. Wyniki badań

3.1. Makroskopowy opis próbek

Z wkopu wykonanego w zboczu zwałowiska poeksploatacyjnego w Złotym Stoku pobrano próbki mineralne o barwie od rdzawo-brunatnej przechodzącej przez kilka odcieni barwy zielonej i niebieskiej, a kończąc na białej. Próbki te charakteryzowały się ostro zarysowanymi krawędziami i niską tolerancją na urazy mechaniczne. Wszystkie wyselekcjonowane i opisywane próbki są przedstawione w skali 1:1 wiernie odzwierciedlającej ich wymiary w rzeczywistości. Po wstępnym zapoznaniu się z pobranym materiałem wyselekcjonowano cztery reprezentatywne próbki, które zostały opisane makroskopowo (tab. 1).

3.2. Opis próbek pod binokularem

Z próbek pobranych w Złotym Stoku wydzielono fazę mineralną o barwie brunatnej przechodzącej w zieleń tworzącą makroskopowo formy w kształcie naskorupień o szklistym połysku i skupień ziemistych, charakteryzujących się słabą zwięzłością i matowym połyskiem. Wśród tych form mineralnych przy zastosowaniu binokularu o powiększeniu X 10 zauważono sferolityczne formy mineralne o zabarwieniu niebiesko–zielonym krystalizujące pomiędzy fazą mineralną tworzącą kształty przypominające przegrody o zabarwieniu jasno-żółtym do białego. Po wstępnym zapoznaniu się z pobranym materiałem wyselekcjonowano cztery reprezentatywne próbki, które zostały opisane przedstawione w skali 10 : 1 (tab. 2).

3.3. Opis próbek pod mikroskopem skaningowym

W trakcie prowadzenia badań za pomocą mikroskopu skaningowego typu JEOL- JSM-35C okazało się, iż skorodyt tworzący w skali makro sferolity o niebieskim zabarwieniu jest zbudowany z kryształów o pokroju słupkowym krystalizujących w taki sposób, iż tworzą sferolit (fig.c). Pokrój słupkowy tych kryształów jest znakomicie widoczny (fig.a,e,h,k). Przy powiększeniach rzędu x650 – x2200 można zauważyć, iż minerał ten krystalizuje

w układzie rombowym (fig.e). Za pomocą badań przeprowadzonych na mikroskopie skaningowym zauważono swoisty mikrorelief w postaci licznych regularnych wgłębień (fig.e,k). Mikrorelief ten powstał prawdopodobnie w wyniku działania agresywnych roztworów, które krążyły w strefie krystalizacji tych minerałów ługując płaszczyzny ich ścian. Mikroskop skaningowy pozwolił zaobserwować na rombowych kryształach skorodytu o pokroju słupkowym „nowotwór" mineralny krystalizujący w postaci sferolitów. Minerał ten jest zbudowany najprawdopodobniej z kryształów rozszczepionych, które krystalizując otaczają słupkowe kryształy skorodytu tworząc młodszą od skorodytu fazę mineralną o skupieniu sferolitycznym. Niestety, możliwości sprzętu, na którym prowadzono badania, pozwoliły nam określić jedynie nazwę tego minerału. Jest nim kańkit (fig.b,d,i,j,l). Podczas prowadzenia obserwacji pobranych w Złotym Stoku próbek pod mikroskopem skaningowym zauważono również minerał tworzący silnie rozczłonkowane skupienia. Po zbadaniu składu chemicznego tej substancji mineralnej okazało się, iż jest to też skorodyt.

4.Wnioski

Przeprowadzone w złotostockich zwałowiskach poeksploatacyjnych badania wykazały, iż w hałdach zawierających resztki materiału skalnego oraz substancję mineralną będącą dawniej przedmiotem eksploatacji na skalę przemysłową arsenu, tworzą się wtórne minerały arsenowe. Wykorzystanie w badaniach mikroskopu skaningowego typu JEOL – JSM – 35C pozwoliło ustalić, iż minerałem wtórnym arsenu powstającym na zwałowiskach w Złotym Stoku jest skorodyt. Wskazywały na to jednoznacznie rombowe kryształy charakterystyczne dla kryształów tego właśnie minerału, widoczne doskonale podczas badań przeprowadzanych na mikroskopie skaningowym. Aby wykluczyć ewentualną pomyłkę przeprowadzono badania pobranych próbek za pomocą spektroskopii IR oraz dyfraktometrii rentgenowskiej. Badania te potwierdziły, iż badaną substancją mineralną jest wtórny skorodyt (tab. IV). Skład chemiczny wtórnego skorodytu został zbadany za pomocą mikrosondy elektronowej typu JSM 35C.W wyniku powyżej opisanych badań stwierdzono iż przy użyciu dostępnych dziś technologii, dających możliwość otrzymania dokładnych danych na temat badanych substancji mineralnych powstających wtórnie na składowiskach odpadów poeksploatacyjnych, można poznawać bardzo dokładnie procesy ich powstawania. Metody te sprawdzają się również podczas sprawdzania przydatności starych zwałów poeksploatacyjnych do wtórnej eksploatacji pozostałych w nich, czy też wtórnie utworzonych

minerałów rudnych. Badania prowadzone na wyżej opisanym sprzęcie nie są bez znaczenia również podczas prowadzenia badań nad wpływem nieczynnych wyrobisk i składowisk po-eksploatacyjnych na środowisko naturalne i zdrowie człowieka.

LITERATURA

1. Budzyńska H.: Mineralogia złoża arsenowego w Złotym Stoku. Archiwum Mineralogiczne.. t. 29, 1971. s. 29-75.
2. Kowalski W. M.: Serpentynizacja złoża kruszców arsenu w Złotym Stoku. PAN Oddz. W Krakowie, Pr. Geol. 12, Kraków 1962, s. 55 – 70.
3. Kowalski W. M.: Rozmieszczenie lölingitu i siarczków w złożu arsenowo–złotonośnym w Złotym Stoku na Dolnym Śląsku. Zesz. Nauk. AGH, Geol. 4. Kraków 1961.
4. Kubisz J: Prace Geologiczne „Studium minerałów grupy ałunitu – jarosytu". Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1964, s. 8 – 83.
5. Stankiew E.A.: Mineralogia genetyczna. Moskwa 1986, s. 39 – 41.

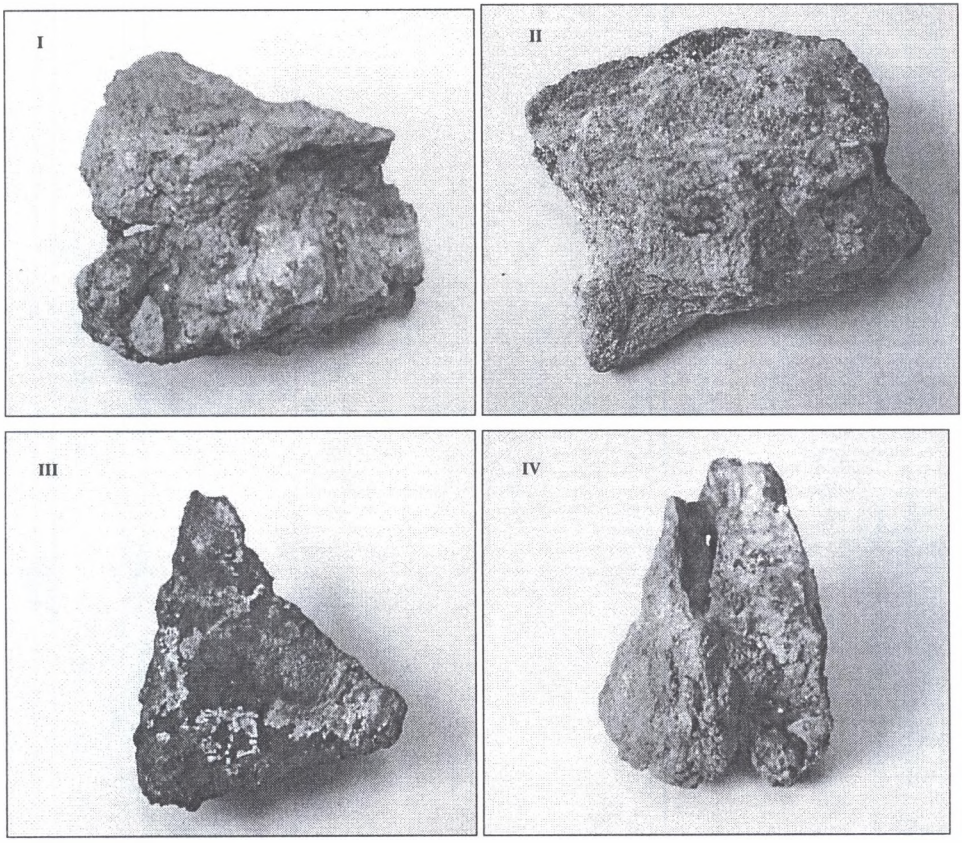
Recenzent: Doc. dr hab. Lubomira Zawiślak

Abstract

This paper is focused mainly on the new instrumental method in mineralogy. Use this method for the better reconnoiter the ore minerals and secondary ore minerals on the mine dumps and begin exploit on a large scale. For the better reconnoiter The ore minerals and secondary ore minerals was use the microscopic research of the ore minerals, the microsonde research of the minerals samples , the microscopic research in 10 : 1 scale (binocular), the IR spectroscopic and the X - ray spectroscopic.

Tablica 1

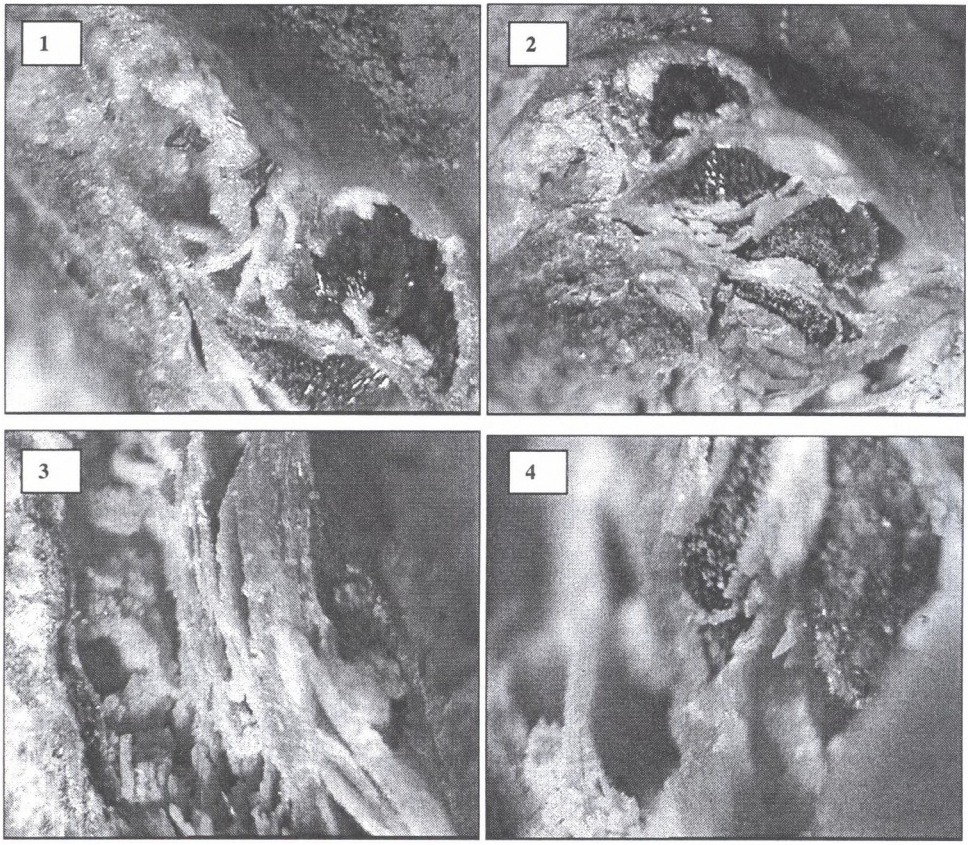
Próbki pobrane w Złotym Stoku w skali 1 : 1



- Próbka nr I z ostro zarysowanymi krawędziami, o zabarwieniu jasnoniebieskim przechodzącym w białe.
- Próbka nr II o zabarwieniu jasno brunatnym przechodzącym miejscami w rdzawo-brunatny. Barwę swą zawdzięcza koncentracji skorodytu tworzącemu naskorupienia na jego powierzchni.
- Próbka nr III o ostro zarysowanych krawędziach i zabarwieniu przechodzącym z ciemno-niebieskiego przez błękitny do białego.
- Próbka nr IV z widocznymi ostrymi krawędziami o zabarwieniu brunatnym i jasno-niebieskim.

Tablica 2

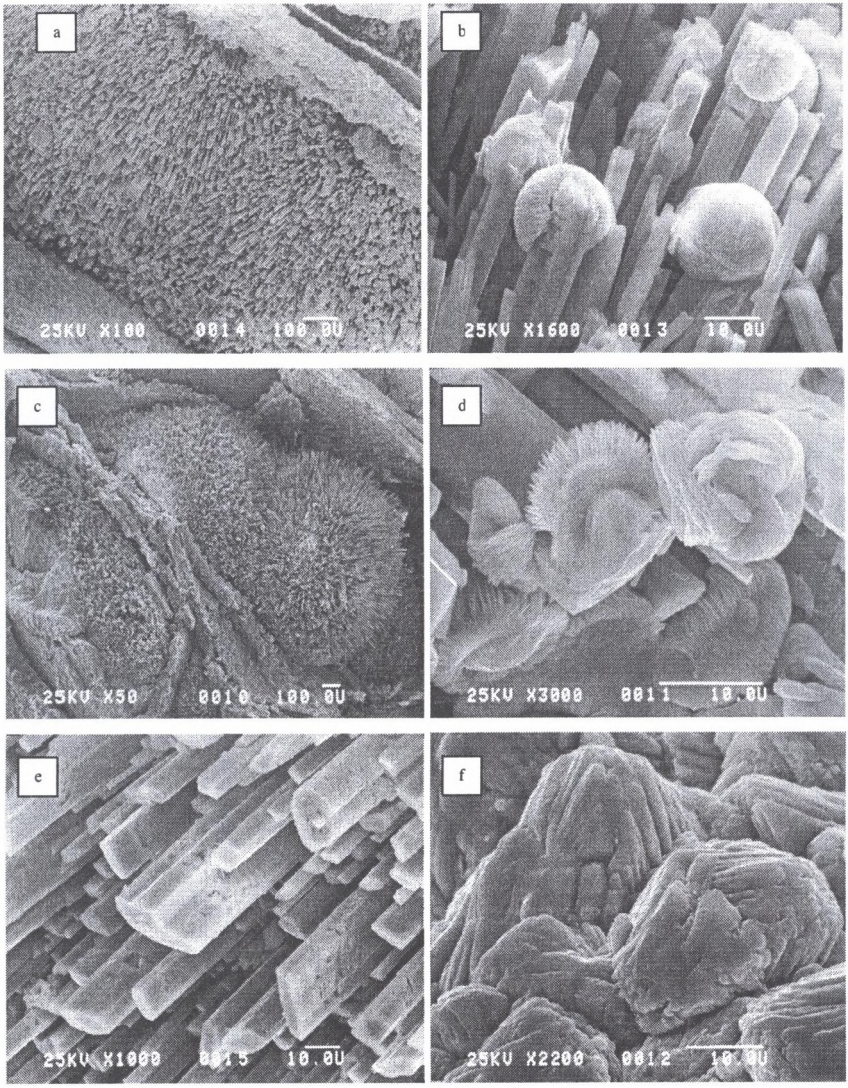
Próbki pobrane w Złotym Stoku w skali 10 : 1



- Próbka pobrana z poeksploatacyjnych zwałowisk w Złotym Stoku zawierająca skorodyt. (Fig.1). Minerał ten tworzy wypełnienia pustek w próbce o kolorze ciemnoniebieskim.
- Próbka pobrana w Złotym Stoku zawierająca skorodyt o zabarwieniu jasnoniebieskim do białego (Fig.2).
- Próbka pobrana w Złotym Stoku zawierająca skorodyt o zabarwieniu białym (Fig.3) tworzącym drobne warstewki.
- Próbka pobrana w Złotym Stoku zawierająca skorodyt o zabarwieniu białym przechodzącym w ciemno niebieski. Skorodyt o zabarwieniu ciemnoniebieskim krystalizuje w formie sferolitu zbudowanego z kryształów o pokroju igiełkowym (Fig.4).

Tablica 3a

Morfologia skorodytu i minerałów współwystepujących



a - kryształy skorodytu o pokroj słupkowym,

b - kryształy skorodytu z narastającym sferycznym węglanem,

c - skorodyt o skupieniu sferolitycznym,

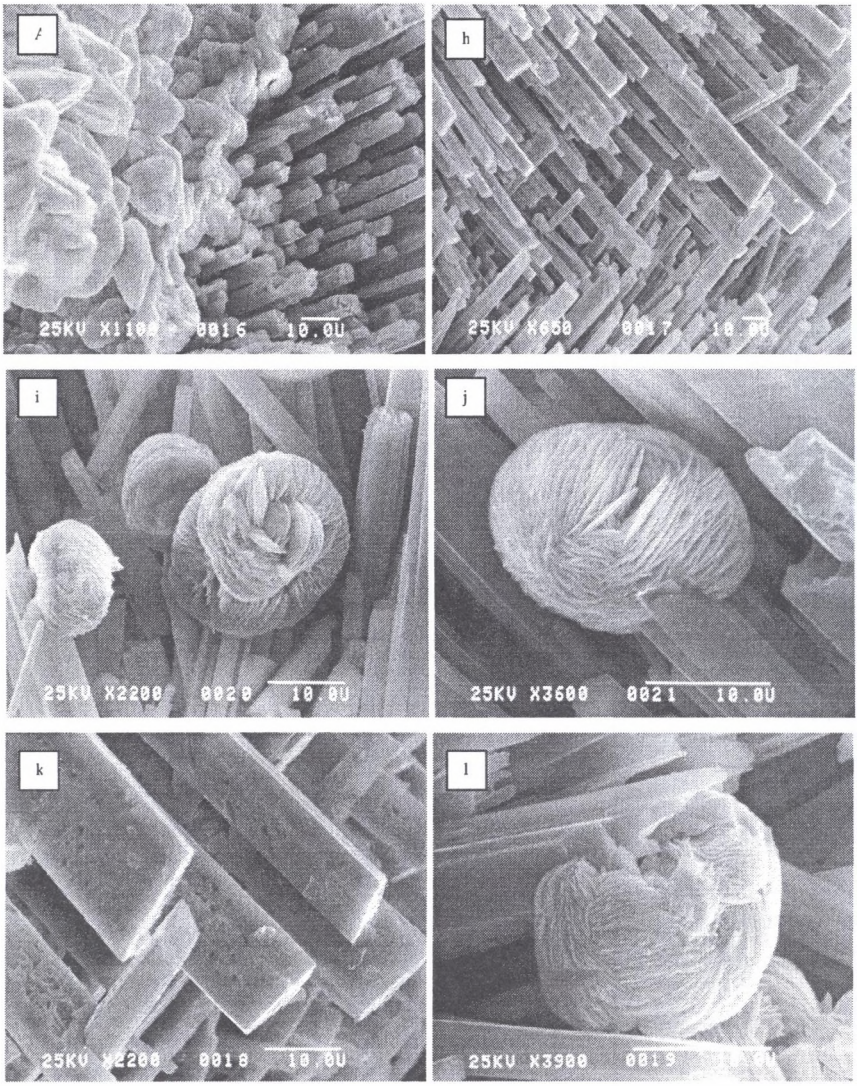
d - kryształy skorodytu z narastającym sferycznym węglanem,

e - kryształy skorodytu o pokroju słupkowym,

f - kryształy rozszczepione najprawdopodobniej węglanów.

Tablica 3 b

Morfologia skorodytu i minerałów współwystepujących



g - kontakt skorodytu z węglanami (kalcytem),

h - skorodyt o pokroju słupkowym,

i - sferolityczny węglan na tle kryształów skorodytu,

j - sferolityczny węglan na tle kryształów skorodytu,

k - skorodyt z widocznym mikroreliefem,

l - sferolityczny węglan na tle kryształów skorodytu.

Tablica 4a

Liczby falowe w widmie IR skorodytu złotostockiego wraz z intensywnościami pików

Legenda:

1. Drgania cząsteczek H_2O
2. Drgania grupy OH
3. Drgania rozciągające anionu (PO_4)
4. Drgania rozciągające anionu ($AsO_3)^0$
5. Drgania Fe – OH_2
6. Drgania rozciągające anionu ($AsO_4)^{-3}$
7. Drgania zginające molekuł H_2O
8. Drgania zginające grupy OH

1	2	3	4	5	6	7	8

Próbki skorodytu ze Złotego Stoku				
Lp.	4a (fiolet) cm^{-1}	4a intensywność	2a ciemna zieleń cm^{-1}	2a intensywność
1	----	------	437	Bardzo duża
2	------	-------	471	Słaba
3	------	-------	------	-------
4	620	Średnia	-------	
5	------	--------	806	Duża
6	824	duża	832	Duża
7	-----	------	--------	------
8	-----	------	-------	------
9	-----	------	-------	------
10	1633	Średnia	1638	Średnia
11	3225	Duża	3145	Duża
12	3364	Duża	3418	Duża
13	------	----------	3516	Słaba

Tablica 4b

Zestawienie porównawcze odległości międzypłaszczyznowych w skorodycie

Skorodyt ze Złotego Stoku d [Å]	Skorodyt z Utah USA d[Å]
---------	---------
5,606	5,609
5,168	5,164
4,516	4,513
3,989	4,033
----	----
3,353	3,383
---------	---------
---------	---------
3,173	3,178
3,073	3,060
2,990	2,999
------	------
2,888	--------
2,819	2,758
2,643	2,682
2,561	2,596
2,520	2,510
2,458	2,440
--------	--------

- Odległości międzypłaszczyznowe dla jarosytu minerałów ilastych i węglanów

- Odległości międzypłaszczyznowe dla skorodytu