

Janusz SUŁKOWSKI

Zakład Przeróbki Rud
ZBiPM "CUPRUM"

SKAŁY MAGNEZOWE Z WIR NA DOLNYM ŚLASKU JAKO SUROWIEC DLA POTRZEB ROLNICTWA

1. Wstęp

Znaczne obszary uźwłków rolnych naszego kraju wykazują niedobory magnezu w składzie chemicznym swych gleb. Systematyczne analizy prowadzone przez stacje chemiczno rolnicze wykazały, że 44 % krajowych gleb posiada niską zawartość magnezu przyswajalnego przez rośliny [1].

Deficyt tego składnika w pokarmie, jak podaje profesor Julian Aleksandrowicz, prowadzi do zaburzeń pracy mięśnia sercowego, przyspiesza zmiany miażdżycowe w organizmie oraz może powodować białaczkę limfatyczną [2].

Głównym naturalnym źródłem magnezu w glebie są glinokrzemiany. Krzemiany oraz węglany magnezu. Najpospolitszym glinokrzemianem magnezu jest biotyt $K(Mg, Fe, Mn)_3Al \cdot Si_3O_{10} (OH, F)_2$, który zawiera od 3,4 do 17,5 % MgO. Podstawowy minerał skał ultrazasadowych - oliwin, jest krzemianem magnezu o wzorze chemicznym $(Mg, Fe)_2(SiO_4)$. Minerał ten tworzy izomorficzny szereg kryształów mieszanych, a jego skrajny człon forsteryt Mg_2SiO_4 zawiera 57,31 % MgO. Przemiany typu metasomatycznego powodują przemianę oliwinu w minerały grupy serpentynowej. Najpospolitszym minerałem tej grupy jest antygoryt $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$, w którym zawarte jest 43,65 % MgO. Węglany jako źródło magnezu to; dolomit i magnezyt. Dolomit jest podwójnym węglanem wapniowo-magnezowym $CaMg(CO_3)_2$ o teoretycznej zawartości 21,86 % MgO. Zawartość tego składnika w magnezycie $MgCO_3$ wynosi 47,81 %.

Rozprzestrzenienie glinokrzemianów, w tym głównie biotytu, dotyczy praktycznie obszaru całego kraju. Obecność dolomitu ogranicza się do Gór Świętokrzyskich, Sudetów i Wyżyny Śląsko-Krakowskiej, natomiast krzemiany magnezu (oliwiny i serpentyny) wraz z węglanem magnezu występują w kilku obszarach Dolnego Śląska. Magnez w wymienionych minerałach stanowi składnik mobilny i przechodzi do roztworów wodnych, łat-

wiej w węglanach, oporniej w krzemianach. Prace dotyczące wietrzenia chemicznego krzemianów prowadził C.W. Correns [3] i R.J. Pickering [4.].

1.1. Charakterystyka petrograficzna złoża "Wiry"

Skały magnezowe proponowane rolnictwu pochodzą z jednego z serpentynitowych masywów dolnośląskich, który rozciąga się pomiędzy Gogołcwem i Jordanowem. Początek cyklu genetycznego tych skał stanowiło zastąpienie się ultrazasadowej magmy w skały dunitowe i peridotytowe, w których minerałem głównym jest oliwin. W etapie hydrotermalnym tego cyklu w spękaniał maszyn krążyły gorące roztwory wodne zawierające w swym składzie tlenki magnezu. W obecności dwutlenku węgla łączyły się one w węglan magnezu, który osadził się na ściankach spękań w postaci magnezytu o strukturze mikrokryształicznej przypominającego białą porcelanę. W dalszym rozwoju genetycznym dunitu i perydotytu pod wpływem metasomatozy uległy procesowi serpentynizacji. Proces ten przebiegał w masywie osiągając różny stopień nasilenia niezależnie od głębokości, natomiast stropowe części masywu uległy dodatkowo wietrzeniu chemicznemu typu laterytowego.

W zachodniej części opisywanego masywu położonej pomiędzy miejscowościami Wiry i Wirki, u podnóża Wzgórz Kleńczyńskich usytuowana jest kopalnia magnezytu "Wiry".

Magnezyt jest tutaj eksploatowany z żył przebiegających w serpentynicie w sposób nieuporządkowany. Żyły te bywają grube od 20 cm do 7,0 m, drobne od 1 do 20 cm, w formie siatki oraz żył poniżej 1 cm impregnujące serpentynit mikrosiatką magnezytową.

2. Pobranie próbek z hałdy

Próbki do badań pobrano metodą bruzdową. Bruzdy żłobiono od korony hałdy do jej podstawy; trzy próbki z czoła i trzy z zachodniego jej zbocza. Ze zbocza wschodniego, które stanowi umocnioną skarpe drogi dojazdowej - próbek nie pobrano. Badania przeprowadzono na próbkach o ogólnej masie 300 kg.

3. Zakres badań

W badaniach określono skład ziarnowy materiału skalnego, zawartość tlenu magnezu w poszczególnych klasach ziarnowych oraz zdolność rozpuszczania tych skał w kwasie siarkowym.

4. Vzniki bedar

Tablica 1

[illegible]

Tablica 2

Analizy wskaźnikowe serpentynitów z Wir

Składniki chemiczne	1	2	3	4	5
MgO	40,12	30,55	42,61	35,50	39,21
SiO ₂	37,32	38,36	36,93	39,42	38,72
Al ₂ O ₃	5,02	0,70	1,42	1,77	1,06
Fe ₂ O ₃	1,67	7,17	3,93	5,39	4,97
FeO	2,92	0,90	3,27	1,53	2,70
CaO	1,12	2,50	0,03	0,87	0,85
NiO	0,25	-	śl.	0,30	0,28

1 - perydotyt, 2 - serpentynit wg Z. Gajewskiego [5], 3 - dunit, 4 - serpentynit (średni skład 6 analiz) wg J. Sułkowskiego [6], 5 - serpentynity z całego masywu, średni skład 11 analiz wg F. Szumlasa [7]

Tablica 3

Analiza elementarna materiału skalnego z hałdy w Wirach

Składniki chemiczne	1	2	3	4
Cr	+++	+++	+++	+++
K	+++	+++	+++	+++
Ba	++	++	++	++
Mo	++	++	++	++
Mn	+++	+++	+++	+++
Zn	++	++	++	++
As	+	+	+	+
Sr	0	++	0	0
Cu	+	++	++	++
Bi	0	0	0	++
Co	+	+	+	+
V	+	0	+	+
Se	0	0	0	+

1. serpentynit pow. 25 mm
2. materiał wypłukany
3. klasa ziarnowa 25 - 2 mm
4. klasa ziarnowa pon. 2 mm

Skala oznaczeń;

+++ = 1-0,1 %
 ++ = 0,1-0,01 %
 + = pon. 0,01 %
 0 = brak

Tablica 4

Skład chemiczny głównych typów magnezytu z Wir
wg Z. Gajewskiego

Składniki	1	2	3	4
Mg	46,56	43,81	40,08	36,71
CaO	0,81	1,06	4,09	0,93
SiO ₂	1,72	6,31	13,34	23,92
FeO	0,03	0,08	śl.	2,47
Fe ₂ O ₃	0,11	0,33	0,28	1,43
Al ₂ O ₃	0,15	0,17	0,19	0,64

- 1 - magnezyt śnieżnobiały zwięzły, średnia z 50 analiz,
2 - magnezyt żółtokremowy zwięzły, średnia z 20 analiz,
3 - magnezyt biały, słabozwięzły, średnia z 20 analiz,
4 - magnezyt szary, kruchy, średnia z 10 analiz.

Tablica 5

Zdolność rozpuszczania materiału skalnego z hałdy w Wirach
w kwasie siarkowym

Rodzaj materiału skalnego	Wielkość klasy ziarnowej w mm	Wychód klasy ziarnowej w % wag	Zawartość MgO w % wag	Udział MgO w % wag	Rozpuszczalność w %	Udział części rozpuszczalnych w %
Serpentynit	+ 25	23,9	23,5	21,6	52,0	36,6
Magnezyt	+225	5,8	38,4	8,6	90,0	13,7
Okruchy skalne	25 - 2	40,2	28,7	44,5	18,0	21,3
Okruchy skalne	- 2	29,5	21,9	24,9	32,0	27,8
Materiał wypłukany	- 25	0,6	15,3	0,4	27,0	0,6
Suma		100,0		100,0		100,0
Śred.zaw. MgO			25,9			
Śred. rozpuszczalność badanego mat.					34,0	

4.1. Okruchy gruboziarniste

Gruboziarnisty materiał skalny powyżej 25 mm stanowi średnio około jednej trzeciej całej masy skalnej. W badanych próbkach wielkości te wahały się od 13,0 do 57,2 % wag. (tab. 1). W poszczególnych ziarnach serpentynitu można wyróżnić osobniki świeże tj. takie, które nie uległy zwiertzeniu oraz okruchy zwiertzałe. Obserwacje te dotyczą również ma-

gnezytu, który w zależności od stopnia rozkładu serpentynitu w którym tkwi w formie żyły, może być również w różnym stopniu zwietrzały.

4.1.1. Serpentynit

Okruchy serpentynitu powyżej 25 mm stanowią średnio około jednej czwartej masy skalnej zgromadzonej na hałdzie. Zawartość ich waha się od 8,9 do 36,8 % (tab. 1). Z licznych analiz chemicznych wykonanych przez różnych autorów (tab. 2) wynika, że zawartość tlenku magnezu w skałach badanego obszaru wynosi od 30 % do 42 %. Analiza elementarna (tab. 3) wykazała obecność chromu, potasu i manganu w ilości od 1 do 0,1 %. Należy pamiętać, że chrom związany jest tutaj w spineli typu pikotytu o wzorze chemicznym $(Fe,Mg)O \cdot (Al,Cr,Fe)O_3$. Jest on niezwykle odporny na działanie silnych kwasów, a w warunkach powierzchniowych nie ulega zwietrzeniu. Takie pierwiastki jak Ba, Mo i Zn mieszczą się w granicach 0,1 - 0,01 %, natomiast As, Cu, Co i V nie przekraczają 0,01 % zawartości.

Serpentynit gruboziarnisty, który znajduje się w hałdzie ilości 23,9 % zawiera 23,5 % MgO . Kwas siarkowy wydala z tego serpentynitu 52% jego masy. Uwzględniając wychód z klasy ziarnowej wynika, że zawarte jest w niej 36,6 % części rozpuszczalnych (tab. 5). Jak wykazała analiza elementarna przesączu, w badanym roztworze obok Mg występują nieznaczne ilości Fe i Ca.

4.1.2. Magnezyt

Z materiału gruboziarnistego można wysortować ręcznie około 6 % magnezytu. Jego ilość w badanych próbkach wynosi od 1,9 do 11,2 % (tab. 1). Z. Gajewski [5] w badaniach swych wydzielił cztery główne typy magnezytu z Wir, w których zawartość MgO wynosi od 46,56 do 36,71 % (tab. 4). W materiale wysortowanym ręcznie zawartość Mg oznaczono na 38,4 % wag. Zawartości pięciu pierwiastków metalicznych oznaczono metodą absorpcji atomowej (ASA): Fe-0,0964 %, Ni-0,0157 %, Zn-0,0082 % i Cr - 0,0024 % wag. Analiza spektrometryczna ujawniła dodatkowo obecność K w granicach 0,1-1,0 %, Ba, Mo i Mn od 0,01 do 0,1 % oraz ślady Co poniżej 0,01 % wag. (tab. 3).

Mały udział wagowy magnezytu w badanym materiale nawet przy jego wysokiej zdolności rozpuszczania w H_2SO_4 sprawia, że udział części rozpuszczalnych wynosi 13,7 (tab. 5).

4.1.3. Materiał wypłukany

Dla uzyskania pełnego bilansu badanego surowca nie sposób pominąć obecności drobnych ziarn serpentynitu, magnezytu, łusek talku i chlorytów przylepionych substancją ilastą do większych okruchów skalnych. Zawartość tego materiału wynosi średnio 0,6 % wag. Jego skład nie różni się od składu chemicznego serpentynitu z tą różnicą, że klasa ta zawiera nieco więcej Cu i Sr, natomiast nie stwierdzono tutaj obecności V. Udział części rozpuszczalnych w tej klasie wynosi 0,6 %.

4.1.4. Okruchy średnioziarniste

Wielkość tej klasy ziarnowej mieści się w przedziale 25-2 mm. W składzie mineralnym przeważają brunatne ziarna chemiczne rozłożonego serpentynitu, białe ziarna magnezytu, talko-chloryty oraz substancje ilaste. Jest to klasa ziarnowa o największym wychodzie występującym średnio 40,2 % wag. (wartości skrajne od 33,6 do 52,2 % wag. - tab. 1). Wietrzenie chemiczne skały macierzystej wydzieliło pokazną część magnezu, którego zawartość wynosi 28,7 % wag. Poza nieznacznym wzrotem Cu (0,1-0,01 %) skład chemiczny tej klasy nie różni się od składu chemicznego serpentynitu (tab. 3).

Udział części rozpuszczalnych wynosi tutaj 21,3 %, wychód klasy natomiast jest duży.

Na mały udział części rozpuszczalnych wpływa więc niska zawartość MgO oraz niska rozpuszczalność, która wynosi 18 % (tab. 5).

4.1.5. Okruchy drobnoziarniste

Udział klasy poniżej 2 mm stanowi 29,5 % całej badanej masy skalnej. Jej skład mineralny odpowiada składowi mineralnego okruchów średnioziarnistych, skład chemiczny - składowi serpentynitów wzbogacony jedynie o Bi w ilości 0,1-0,01 % i Se, którego zawartość nie przekracza 0,01 %. Udział części rozpuszczalnych w H_2SO_4 oznaczono w tej klasie na 27,8 % przy zawartości MgO wynoszącej 21,9 % wag.

Podsumowanie i wnioski

1. Na zwałowisku kopalni magnezytu "Wiry" nagromadzone jest około 150 tys. ton odpadów skał magnezowo-krzemianowych przemieszanych z węglanami magnezu. Jak wykazały badania, materiał ten zawiera w swym skła-

- dzie średnio 25,9 % MgO, co stanowi 38 850 ton tego składnika.
2. Tlenek magnezu, będący produktem importu z II obszaru dawidzowego może być produkowany w kraju. Z szeregu metod uwagę zwraca hydrometalurgiczna technologia otrzymywania siarczanu magnezu ~~z~~ przez miedziowych metali ciężkich z krajowych serpentynitów opracowana przez Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej. Metoda rozwiązuje to zagadnienie kompleksowo, bez uwzględniania partykularnych korzyści bądź przemysłu chemicznego bądź też przemysłu hutniczego.
 3. Materiał skalny z hałdy w swej klasie ziarnowej poniżej 25 mm może stanowić nawóz zasilający w wolnym tempie glebę w jony magnezu w obszarach, w których występuje deficyt tego pierwiastka.
 4. Normami branżowymi dla surowców magnezowych, głównie magnezytów, objęte są przemysły materiałów ogniotrwałych i materiałów budowlanych. Przemysł chemii nieorganicznej produkujący siarczan magnezu pracuje na odpadach tych dwóch przemysłów, głównie na magnezycie prażonym. Nie istniała więc dotąd potrzeba opracowania norm dla surowca, który nie był dotąd składnikiem procesu technologicznego. Określenie stopnia przydatności surowca z Wir leży w kompetencji przyszłego producenta nawozów mineralnych z tego surowca.
 5. Celem niniejszej publikacji jest zwrócenie uwagi na możliwości surowcowe tkwiące w bogatych krajowych zasobach skał serpentynitowych.

LITERATURA

- [1] Boratyński K., Chemia rolnicza. PWRiL, Warszawa 1981 r.
- [2] Hollanek A., Biopierwiastki w akcji. Trybuna Ludu z dn. 3.III. 1981, Nr 52.
- [3] Correns C.W., Experiments on the decomposition of silicates and clay minerals, 10, Proceed. of the 10 Nation. conf. on clays and clay minerals, Pergamon Press, 1963, 443-459.
- [4] Pickering R.J., 1. Some leaching experiments on these quartz-free silicate rocks and their contribution to an understanding of laterization, Econ. Geol., 1962, 57, 1185-1206.
- [5] Gajewski Z., Występowanie i własności magnezytów z masywu serpentynitowego Głogów - Jordanów na tle budowy geologicznej obszaru. Biul. Inst. Geol. Nr 240, Warszawa 1970 r.
- [6] Sułkowski J. Studium petrologiczne łupków talkowo-chlorytowych z okolic Wir k. Świdnicy i ich wykorzystanie dla celów przemysłowych., Dysertacja doktorska - praca niepublikowana, Gliwice 1969 r.

- [7] Szumlas P., Nikiel, kobalt i chrom w serpentynitach okolic Sobótki na Dolnym Śląsku., *Archiwum Mineralogiczne* T. XXIV, zeszyt 1, 1960.

THE MAGNESIUM ROCKS FROM WIRY (LOWER SILESIA)
- RAW MATERIAL FOR AGRICULTURE

The solubility in sulphuric acid, the assay and the grain size distribution have been determined for the dumped waste from the "Wiry" magnesite mine. The results would suggest usefulness of these rocks for agriculture. The smallest grain size fractions of the material can be used as a long - term source of magnesium for soil as well as a raw material magnesium sulphate production.