

Józef L. Komraus*, Zdzisław Adameczyk**

Przemiany minerałów żelaza podczas obróbki termicznej trzeciorzędowego bazaltu rejonu Jawora

Bazalt ze złoża “Męcinka” z rejonu Gór Kaczawskich charakteryzuje się strukturą porfirową. Tekstura bazaltu jest bezładna, lokalnie fluidalna, przejawiająca się równoległym ułożeniem składników mineralnych ciasta skalnego. Prakryształami występującymi w tej skale jest oliwin. Ciasto skalne zbudowane jest głównie z plagioklazów, augitu i oliwinu. Ponadto w bazalcie występują magnetyt i sporadycznie ilmenit, biotyt oraz apatyt.

Bazalt poddano obróbce termicznej w zakresie temperatur od pokojowej do 1200°C. Próbkę po wygrzewaniu badano metodami: spektroskopii mössbauerowskiej i dyfraktometrii rentgenowskiej. Stwierdzono, że w zakresie temperatur od pokojowej do 500°C zmiany w składzie minerałów zawierających żelazo są minimalne. W temperaturach od 500 do 1100°C zachodzą systematyczne zmiany polegające na wzroście udziału tlenków żelaza (magnetyt, hematyt) kosztem minerałów krzemianowych (augit, oliwin). W temperaturze powyżej 1100°C skała ulega stopieniu. W czasie studzenia do temperatury pokojowej następowała krystalizacja składników mineralnych. Skład mineralny otrzymanego produktu znacznie różni się od składu skały wyjściowej, mimo iż ubytek masy był nieznaczny (1,6 % wag.) i związany z utratą wilgoci w temperaturze ok. 100°C. Można zatem założyć, że skład chemiczny skały był stały w czasie procesu wygrzewania i ochładzania.

W próbce poddanej wygrzewaniu w temperaturze 1200°C stwierdzono występowanie piroksenów jednoskośnych szeregu diopsyd - hedenbergit (ferrosality) oraz spinelu Fe – Ti. Dominującym minerałem żelaza w tym przypadku jest piroksen jednoskośny – ferrosalit.

Słowa kluczowe – bazalt, oliwin, piroksen, spektroskopia mössbauerowska.

WPROWADZENIE

Bazalty trzeciorzędowe są materiałem stosowanym powszechnie w budownictwie drogowym i kolejnictwie jak również stanowią cenny surowiec przemysłowy. Z bazaltu produkowane są materiały termoizolacyjne oraz kwasoodporne. Na przydatność skały bazaltowej jako surowca dla przemysłu, decydujący wpływ ma skład mineralny, w tym zawartość i skład minerałów żelaza. Wszystkie procesy przemysłowe, w których stosowany jest surowiec bazaltowy, są procesami termicznymi. W większości tych procesów konieczne jest stopienie bazaltu, powodujące szereg zmian w składzie mineralnym, strukturze, teksturze i własnościach fizycznych. Stąd też celem pracy było

* Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice,
E-mail: komraus@us.edu.pl

** Katedra Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice,
E-mail: zadamczy@zeus.polsl.gliwice.pl

określenie przemian zachodzących w bazalcie podczas jego obróbki termicznej, ze szczególnym uwzględnieniem minerałów żelaza.

METODYKA I ZAKRES BADAŃ

Badania przeprowadzono na próbce bazaltu pobranego z kamieniołomu Męcinka położonego na zachód od miasta Jawor, na Pogórzu Kaczawskim.

Próbkę surowego bazaltu scharakteryzowano pod względem mineralogicznym przy zastosowaniu mikroskopii optycznej w świetle przechodzącym i odbitym oraz wykonano analizę składu chemicznego metodą klasyczną. W celu określenia temperatur, w których zachodzą zmiany termiczne bazaltu, wykonano analizę termiczną w następujących warunkach: TG-200, DTG-1/5, DTA-1/5, T-1000°C, czas analizy-100 min., naważka-800 mg. Dla określenia przemian minerałów żelaza zachodzących podczas obróbki termicznej, próbki wygrzewano w temperaturach od 400 do 1200°C średnio co 100°C w powietrzu przez 8 godzin. Tak wygrzane próbki badano metodą spektroskopii mössbauerowskiej i dyfraktometrii rentgenowskiej. Wszystkie pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej. Badania mössbauerowskie wykonano techniką transmisyjną, stosując jako źródło promieniowania izotop $^{57}\text{Co}:\text{Cr}$, o początkowej aktywności 10 mCi. Kalibrację spektrometru prowadzono przy pomocy nitroprusydku sodu i $\alpha\text{-Fe}$. Analizę rentgenowską wykonano na dyfraktometrze z lampą Cu dla linii K_{α} .

WYNIKI BADAŃ

Bazalt posiada barwę ciemnoszarą, strukturę afanitową, lokalnie porfirową, teksturę zbitą i bezładną. W preparatach mikroskopowych obserwuje się strukturę porfirową, teksturę lokalnie fluidalną, charakteryzująca się zbliżonym do równoległego ułożeniem listewek plagioklazów. Miejscami plagioklasy układają się w charakterystyczny sposób, przypominając strukturę ofitową.

Oliwin stanowiący prakryształy osiąga wielkość 1 mm. Lokalnie spotykano przeobrażone prakryształy oliwinu, a produktami tych przeobrażeń jest najczęściej iddingsyt, rzadziej zaś serpentyny. Ciasto skalne zbudowane jest z kryształów o wielkości poniżej 0.1 mm którymi są listewki plagioklazów, augit, równomiernie rozproszone ziarna magnetytu i ilmenitu. Sporadycznie w cieście skalnym występują krótkie słupki oliwinów, blaszki biotyту, charakterystyczne tło nefelinowe, bardzo rzadko obserwowano pręcikowe kryształy apatyту.

Skład chemiczny badanego bazaltu przedstawiono w tabeli 1. Dominującą rolę w składzie chemicznym odgrywa krzemionka (SiO_2), stanowiąca ok. 45 % wag., natomiast Al_2O_3 , FeO i CaO występują w porównywalnych zawartościach

kilkunastu procent.

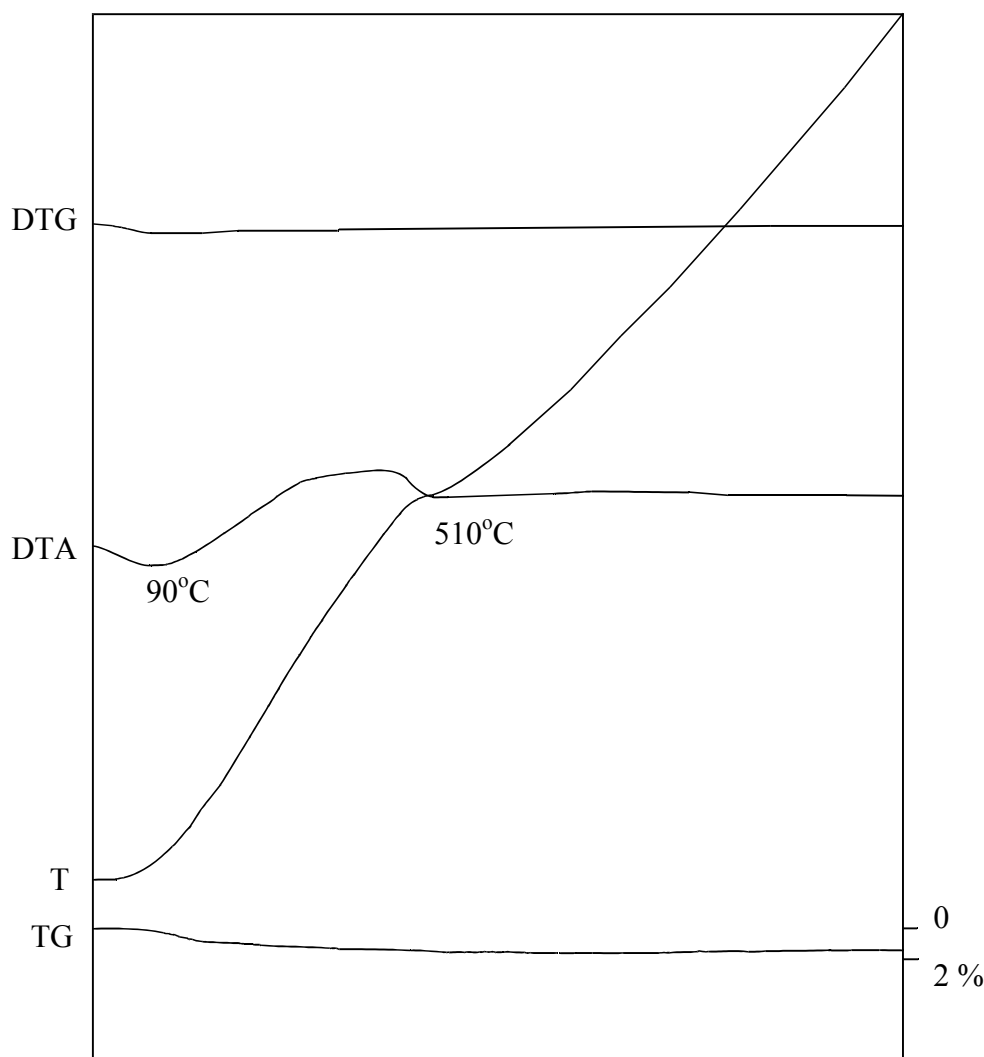
Tabela 1. Skład chemiczny badanego bazaltu z Męcinki (w % wag.).
Chemical composition of basalt from "Męcinka" deposits (in % wt.).

Składnik	Z badań	Kapuściński T. i Pozzi M. 1985
SiO ₂	44.64	46.10
TiO ₂	2.12	3.50
Al ₂ O ₃	13.53	13.86
Fe ₂ O ₃	4.98	3.18
FeO	10.11	7.78
MnO	0.30	
CaO	11.24	11.93
MgO	7.55	9.40
Na ₂ O	1.92	2.59
K ₂ O	0.80	1.09
P ₂ O ₅	0.16	
H ₂ O ⁻	0.10	0.70
Straty pr.	2.33	
Suma	99.78	100.06

Zawartość MgO wynosi 7.55% wag., natomiast suma pozostałych składników (TiO₂, Na₂O, K₂O, MnO, P₂O₅, H₂O⁻ i strat prażenia) około 7.50 % wag. Porównując uzyskane wyniki do badań przedstawionych przez T.Kapuścińskiego i M.Pozziego (1985) stwierdza się, że bazalt w złożu wykazuje zmienność chemiczną. Dotyczy ona głównie żelaza (Fe₂O₃ i FeO), którego zawartość jest wyższa, natomiast SiO₂, TiO₂, MgO, Na₂O, K₂O i H₂O⁻ niższa w porównaniu do wyników w/w autorów.

Analiza termiczna bazaltu ujawniła słabo zaznaczające się efekty termiczne (rys.1). W temperaturze 90°C zaznacza się efekt endotermiczny związany z utratą wilgoci. W zakresie temperatur 100 ÷ 510°C obserwuje się rozległy efekt egzotermiczny, którego obecność można tłumaczyć przemianami termicznymi związanymi z występowaniem w bazalcie niewielkich zawartości produktów przeobrażeń oliwinu (serpentytu i iddingsytu). Przejście efektu endotermicznego w egzotermiczny ma charakter ciągły. W zakresie temperatur 510 – 1000°C na krzywej DTA nie obserwuje się żadnych wyraźnych efektów termicznych. Całkowity ubytek masy próbki, wyznaczony z krzywej TG, wynosi 1.6 % i zasadniczo związany jest z opisanymi powyżej efektami. Masa próbki stabilizuje się w temperaturze ok. 580°C.

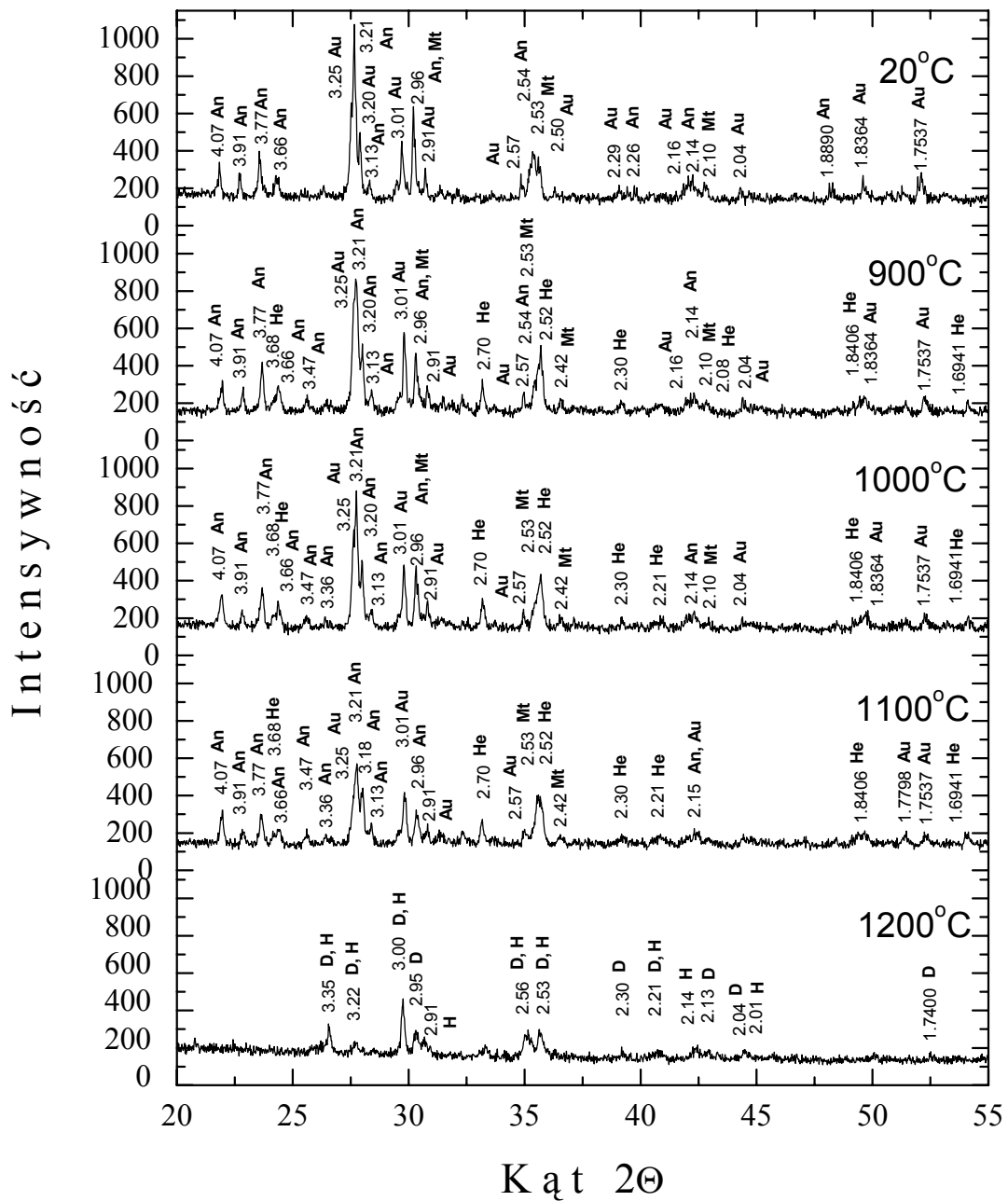
Dla badanych próbek wykonano analizę rentgenowską. Otrzymane dyfraktogramy przedstawiono na rysunku 2. Na dyfraktogramie bazaltu



Rys. 1. Krzywe termiczne bazaltu ze złoża "Męcinka".
Thermal curves of basalt from "Męcinka" deposit.

wyjściowego obserwuje się obecność charakterystycznych linii augitu (3.25, 3.20, 3.01, 2.96, 2.91, 2.57, 2.50, 2.29, 2.16, 2.04, 1.8364, 1.7537 \AA), plagioklazów (4.07, 3.91, 3.77, 3.66, 3.21, 3.13, 2.54, 2.26, 2.14, 1.8890 \AA) oraz magnetytu (2.96, 2.53, 2.10 \AA).

Analiza rentgenowska próbek bazaltów wygrzewanych w poszczególnych temperaturach wykazała obecność większości linii obserwowanych w próbce wyjściowej (augitu, plagioklazów i magnetytu). Zauważa się jednak różnicowanie ich intensywności. Na dyfraktogramie próbki wygrzewanej w 900°C, obserwuje się nową linię plagioklazów - 3.47 \AA , a zanik linii 2.26 \AA i 1.8890 \AA . W przypadku augitu spada intensywność większości linii, co może świadczyć o spadku zawartości tego minerału w próbce. Równocześnie obserwuje się nową linię magnetytu - 2.42 \AA i nową fazę - hematyt (linie 3.68, 2.70, 2.52, 2.30, 2.08, 1.8406, 1.6941 \AA). W temperaturze 1000°C w porównaniu do 900°C zachodzą na dyfraktogramach na pozór niewielkie zmiany, zanika



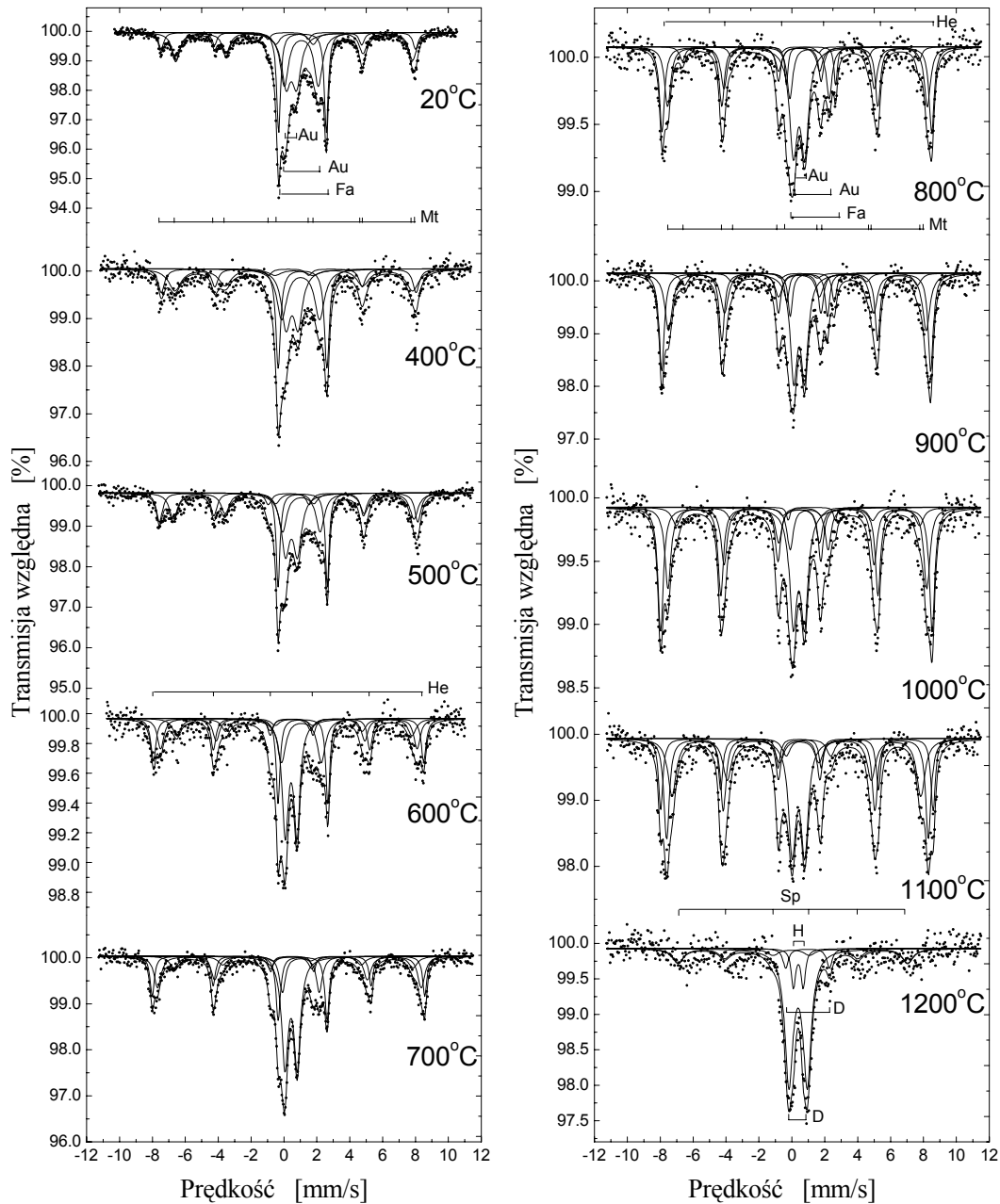
Rys. 2. Dyfraktogramy bazaltu ze złoża “Męcinka”. Objasnienia: An – plagioklaz, Au – augit, Mt – magnetyt, He – hematyt, D – diopsyd, H – Hedenbergit.

X-ray diffraction pattern of basalt from “Męcinka” deposits. Symbols: An – plagioclase,

se, Au – augite, Mt – magnetite, He – hematite, D – diopside, H – hedenbergite.

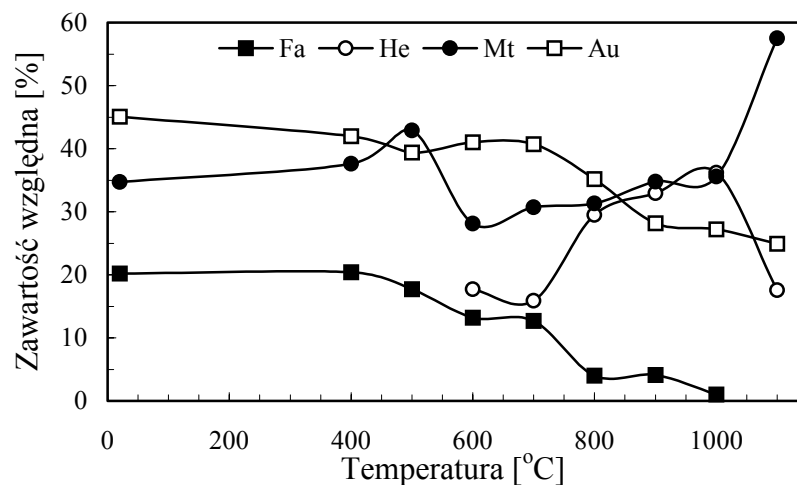
bowiem linia 2.54 Å plagioklazu, oraz 2.16 Å augitu, pojawia się natomiast dodatkowy refleks hematytu 2.21 Å. Obserwuje się jednak istotne zmiany w intensywności względnej refleksów poszczególnych minerałów. Przejawia się to

spadkiem intensywności linii augitu i plagioklazu, dzięki czemu względna intensywność magnetytu i hematytu rośnie. Można zatem przypuszczać,



Rys. 3. Widma mössbauerowskie bazaltu ze złoża “Męcinka”.
 Objasnienia: Au – augit, Fa – fajalit, Mt – magnetyt, He – hematyt, D – diopsyd, H – hedenbergit, Sp – spinel.
 The Mössbauer spectra of basalt from “Męcinka” deposits. Symbols: Au – augite, Fa – fayalite, Mt – magnetite, He – hematite, D – diopside, H – hedenbergite, Sp – spinel.

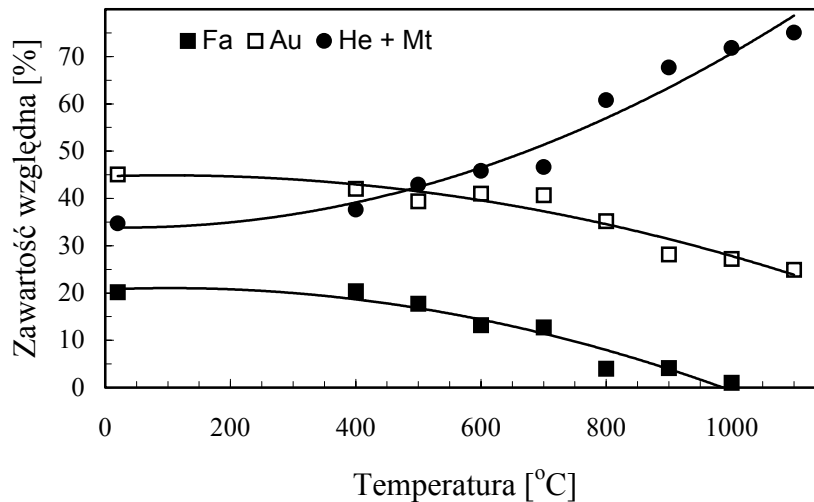
że wzrasta udział tlenków żelaza lub część glinokrzemianów i krzemianów traci postać krystaliczną, tworząc subkrystaliczne domeny dające mało intensywne linie na dyfraktogramach. Na dyfraktogramie 1100°C obserwuje się spadek intensywności wszystkich linii, co wskazuje na bliskość temperatury topienia skały. Dyfraktogram próbki z temperatury 1200°C jest jakościowo zupełnie nowy, obserwuje się bowiem charakterystyczne refleksy diopsydu i hedenbergitu, częściowo nakładające się na siebie. Natomiast brak linii minerałów, które występowały wcześniej. Na uwagę zasługuje również wzrost intensywności tła w kierunku niższych wartości kąta 2Θ , co wskazuje na obecność bezpostaciowego szkliwa lub subkrystalicznych domen.



Rys. 4. Zależność zawartości minerałów żelaza od temperatury wygrzewania bazaltu ze złoża “Męcinka” Oznaczenia: Fa – fajalit, He – hematyt, Mt – magnetyt, Au – Augit. Dependence of iron minerals content on temperature of heating of basalt rock from “Męcinka” deposits. Symbols: Fa – fayalite, He – hematite, Mt – magnetite, Au – augite.

Wykonano również badania mössbauerowskie dla bazaltu wyjściowego i próbek po obróbce termicznej. Uzyskane widma pomiarowe przedstawiono na rysunku 3. Badania mössbauerowskie potwierdziły występowanie w bazalcie wyjściowym augitu i magnetytu stwierdzonych analizą rentgenowską oraz dodatkowo fajalitu, co jest typowe dla bazaltów tego regionu (Komraus i inn. 1996, Bakun-Czubarow i in. 1993). W widmach mössbauerowskich augit i magnetyt posiadają dwie składowe pochodzące od Fe^{2+} i Fe^{3+} . Widma mössbauerowskie próbek wygrzewanych do temperatury 500°C są jakościowo podobne. Występują w nich identyczne składowe, których udziały nieco się różnią. Zauważa się spadek zawartości fajalitu a wzrost magnetytu. W temperaturze 600°C pojawia się charakterystyczny dla hematytu sekstet.

Zawartość hematytu wynosząca ok. 20 % w temperaturach 600 ÷ 700°C wzrasta, osiągając maksimum w temperaturze 1000°C, gdzie udział pola linii hematytu w polu całego widma stanowi ok. 36 %. Następnie zawartość hematytu maleje (rys.4). Powstanie hematytu w temperaturze 600°C jest związane z utlenieniem części żelaza w magnetycie oraz fajalicie i augicie. W temperaturach 600 ÷ 1000°C widoczny jest bowiem spadek zawartości tych minerałów. Jednocześnie w temperaturze 700°C i wyższych zauważa się początkowo nieznaczny a powyżej 1000°C gwałtowny wzrost zawartości



Rys. 5. Zależność zawartości sumy tlenków żelaza (magnetytu i hematytu) oraz pozostałych minerałów żelaza od temperatury wygrzewania bazaltu ze złoża "Męcinka".
Oznaczenia: Fa – fajalit, Au – augit, He – hematyt, Mt – magnetyt.
Dependence of total iron oxides (magnetite and hematite) and other iron minerals content on temperature of heating of basalt rock from "Męcinka" deposits.
Symbols: Fa – fayalite, Au – augite, He – hematite, Mt – magnetite.

magnetytu. Widmo próbki poddanej wygrzewaniu w 1200°C jest jakościowo odmienne od widm surowego bazaltu i próbek po obróbce termicznej do 1100°C. W widmie tym występują charakterystyczne dublety kwadropolowe pochodzące od piroksenów jedno-skośnych szeregu diopsyd - hedenbergit (ferrosalicyty) oraz charakterystyczny dla spinelu Fe – Ti sekstet (Hafner, Huckenholz 1971; Stevens i in. 1983). Jednakże linie spinelu są mało wyraźne i dokładniejsza analiza typu spinelu nie jest możliwa. Dominującym minerałem żelaza w opisywanej próbce jest piroksen jednoskośny - ferrosalicyt. Odmienne charakter widma a tym samym składu mineralnego próbki wygrzanej w temperaturze 1200°C wynika przede wszystkim z faktu, iż pomiędzy temperaturą 1100 a 1200°C nastąpiło przetopienie bazaltu i krystalizacja nowych faz.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań próbek bazaltu ze złoża Męcinka stwierdzono, że podczas obróbki termicznej do 500°C zmiany w składzie minerałów zawierających żelazo są minimalne. Natomiast w temperaturach od 500 do 1100°C zachodzą systematyczne zmiany polegające na wzroście udziału tlenków żelaza (magnetyt, hematyt) kosztem minerałów krzemianowych (augit, oliwin) (rys.5). Powyżej temperatury 1000°C magnetyt powstaje również kosztem hematytu. W temperaturze powyżej 1100°C skała ulega stopieniu.

W czasie studzenia do temperatury pokojowej następowała krystalizacja składników mineralnych. Skład mineralny otrzymanego produktu znacznie różni się od składu skały wyjściowej, mimo iż ubytek masy był nieznaczny (1%) i związany z utratą wilgoci w temperaturze ok. 100°C. Można zatem założyć, że skład chemiczny skały był stały w czasie procesu wygrzewania a obserwowane przemiany polegały głównie na przebudowie istniejących minerałów.

W próbce poddanej wygrzewaniu w temperaturze 1200°C stwierdzono występowanie piroksenów jednoskośnych szeregu diopsyd - hedenbergit (ferrosality) oraz spinelu Fe – Ti. Dominującym minerałem żelaza w tym przypadku jest piroksen jednoskośny – ferrosalit.

LITERATURA

- BAKUN-CZUBAROW N., GAŁĄZKA-FRIEDMAN J., SUWALSKI J., SZPIŁA K., 1993, *Weathering of the Lower Silesian basaltoids studied by mössbauer spectroscopy*, Arch.Miner. T.XLIX, z.2, s.3-21.
- HAFNER S.S., HUCKENHOLZ H.G., 1971, *Mössbauer Spectrum of Ferridiopside*. Phys.Sci., 233, 9.
- KAPUŚCIŃSKI T., POZZI M., 1985, *Problemy wykorzystania bazaltów śląskich i odpadowych żużli hutniczych do produkcji wełny mineralne*, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, T.1, z.3-4, s.465-487.
- KOMRAUS J.L., ADAMCZYK Z., POPIEL E.S., MALCZEWSKI D., 1996, *Identyfikation of ferruginous minerals in basalt from Kaczawa Mountains Region by mössbauer spectroscopy*, Proceedings of All-Polish Seminar on Mössbauer Spectroscopy, Lublin, s.52-60.
- STEVENS J., POLLACK H., ZHE L., STEVENS V., WHITE R., GIBSON J., 1983, *Mössbauer Handbook Mineral Data*. Mössbauer Effect Data Center, University of North Carolina, Asheville.

Transformation of iron minerals during thermal processing of tertiary basalt from Jawor area.

ABSTRACT

The basalt from "Meçinka" deposits in the Kaczawa Mts displays porphyric texture. Its structure is chaotic and locally fluid: showing parallel set up of mineral components of the rock mass. Phanocrystals in the rock are built by olivine. The tiny rock mass is mainly composed by plagioclases, augite and olivine. Apart from these, the basalt contains also magnetite and sporadically, ilmenite, biotite and apatite.

The basalt was treated thermally in the temperature range from room temperature to 1200°C. After the heat treatment the basalt samples were analysed by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction methods in room temperature.

It has been ascertained that in the temperature range below 500°C changes in composition of iron minerals are insignificant. In the range between 500 and 1100°C there has occurred systematic transformation of iron minerals with increase in iron oxides (magnetite, hematite) and decrease in amount of iron silicates (augite, olivine).

In the temperatures above 1100°C the rock undergoes melting. During the process of cooling to room temperature melt crystallisation occurred. Mineral composition of the newly formed product considerably differs from the composition of primary rock in spite of insignificant loss of weight (1,6 % wt.) which was mostly caused by loss of moisture at 100°C.

Hence, it can be presumed that chemical composition of the rock was the same during heating and cooling phases.

The sample of the rock which crystallised after melting at 1200°C contained monoclinic pyroxenes of diopside - hedenbergite series (ferrosalite) as well as Fe - Ti spinel. Predominating iron mineral in this sample is monoclinic pyroxene - ferrosalite.