

ROLA BARWIĄCA TLENKÓW ŻELAZA W KAOLINACH DOLNOŚLĄSKICH

UKD 546.723—31:545.668.2:549.623.9:552.525(438.26)

Barwa skał jest cechą łatwo dostrzegalną, stąd w geologicznych badaniach terenowych odgrywa ważną rolę przy wstępnej ich klasyfikacji. Niekiedy barwa osadu może dostarczać informacji o warunkach jego tworzenia się. Należy jednak brać pod uwagę, że barwa pierwotna badanej skały mogła być odmienna od aktualnie obserwowanej, noszącej charakter wtórny. Przyczyny powodujące barwność osadów są złożone i nieraz trudne do wyjaśnienia. „Barwa każdej warstwy osadu musi być rozpatrywana jako problem sam w sobie do którego nie można ślepo stosować prostych zasad bez niebezpieczeństwa poważnej pomyłki” (8). Barwa skał osadowych może pochodzić od barwy składników detrytycznych lub, znacznie częściej, może być spowodowana obecnością substancji organicznej oraz minerałów zawierających żelazo. Powszechnie przyjmuje się, że substancja organiczna barwi osady na kolor szary do czarnego. Obecność połączeń żelaza trójwartościowego daje barwę w odcieniach żółtych poprzez czerwone do brunatnych, natomiast związki żelaza dwuwartościowego nadają osadom barwy szaroniebieskie. Barwa zielona świadczy zwykle o równoczesnej obecności żelaza dwu- i trójwartościowego.

W przypadku niektórych surowców barwa ma istotne znaczenie, gdyż decyduje o ich wartości użytkowej. Barwa kaolinów określa m.in. ich przydatność jako surowców dla przemysłu papierniczego i ceramicznego. Barwa może być również pomocna przy interpretacji przebiegu procesów wietrzennych prowadzących do powstania złóż kaolinów.

Przedmiotem badań autorki było ustalenie przyczyny zabarwienia kaolinów dolnośląskich. Skały te cechuje różnobarwność; obok odmian białych obserwuje się odcienie od żółtego do czerwonego. Spotyka się także kaoliny szarozielone. Zabarwienie ich wiąże się z różną zawartością i formą występowania w nich żelaza.

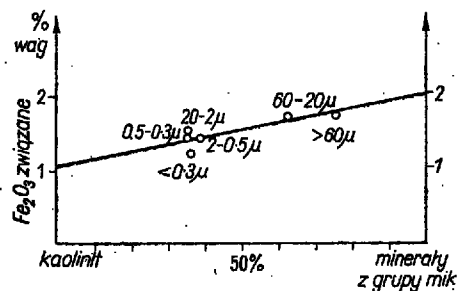
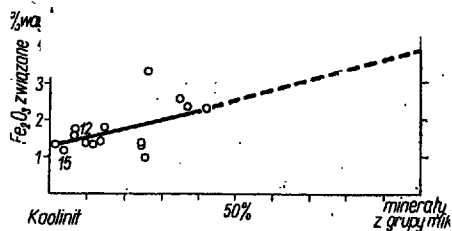
Zawartość żelaza w skałach kaolinitowych waha się zwykle od kilku dziesiątych do kilku procent. Żelazo może tu występować w postaci ziarn tlenków, wodorotlenków, minerałów ciężkich, syderytu oraz jako bezpostaciowy wodorotlenek zaadsorbowany na powierzchni minerałów ilastych, a także jako

żelazo związane w strukturze trójwarstwowych minerałów ilastych. Istnieją również poglądy (3, 6), że niewielka ilość żelaza występuje w strukturze kaolinitu, szczególnie kaolinitu D o nieuporządkowanej strukturze. Wskazują na to badania z zastosowaniem efektu Mössbauera (4, 9) a także metodą magnetycznego rezonansu elektronowego (1).

Zawartość Fe_2O_3 w glinach kaolinitowych jest różna w różnych frakcjach ziarnowych. W odmianach zawierających niezbyt duże ilości żelaza jego zawartość wzrasta wraz ze zmniejszaniem się wielkości ziarn tak, że większa jego część gromadzi się w najdrobniejszych frakcjach ziarnowych. Często krzywa rozdziału Fe_2O_3 pomiędzy poszczególne frakcje ziarnowe jest krzywą dwugarbną. Pierwsze jej maksimum w zakresie 60μ odpowiada Fe_2O_3 w postaci otoczek wodorotlenków na powierzchni ziarn kwarcu oraz w formie ziarn minerałów ciężkich. Drugie maksimum odpowiada analogicznemu maksimum na krzywej rozdziału kaolinitu co można tłumaczyć faktem, że tlenki lub wodorotlenki żelaza są zaadsorbowane na powierzchni blaszek tego minerału (7). Podobną prawidłowość stwierdzono również w omawianych kaolinach.

Badania kaolinów dolnośląskich przeprowadzono na próbkach pochodzących z różnych złóż, które powstały w wyniku wietrzenia rozmaitych skał. Kaolin z Kamienia u podnóża Gór Izerskich powstał wskutek zwietrzenia granitognejsów. Skałą macierzystą kaolinu z Krzyżowej (Góry Sowie) i Wyszynowic koło Strzelina były gnejsy. Złoża w Goli, Żarowie i Bolesławicach powstały w wyniku przeobrażenia granitów masywu Strzegom—Sobótka (2). Należało oczekiwać, że różny charakter skał pierwotnych oraz odmienne warunki powstawania kaolinów znajdują odbicie w ilości i formie występowania w nich żelaza.

Do badań użyto próbek, z których przez odpławianie w szlamowniku Wildera-Fitzsimmonsa usunięto frakcję $> 30 \mu$. Zawiera ona głównie gruboziarnisty kwarc i jej wpływ na barwę nie jest istotny. W próbkach oznaczano całkowitą zawartość Fe_2O_3 , zawartość wolnych tlenków i wodorotlenków żelaza oraz określono zawartość głównych składni-



Ryc. 1. Zależność między zawartością Fe_2O_3 związanego i głównych składników mineralnych: a — kaolinitów z różnych złóż Dolnego Śląska, b — różnych frakcji ziarnowych kaolinitu z Bolesławic.

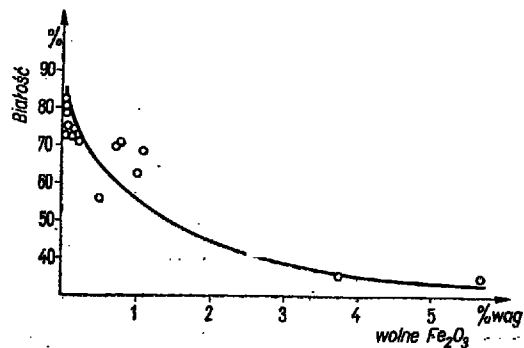
Fig. 1. Relationship between the combined Fe_2O_3 content and the main mineral components of: a — various Lower Silesian deposits, b — different grain-size classes of the kaolinite of Bolesławice.

ków mineralnych. Do oznaczenia zawartości wolnych tlenków i wodorotlenków żelaza zastosowano metodę ditioninową (5). Tę część żelaza nazywa się dalej „wolnym Fe_2O_3 ”. Różnicę pomiędzy całkowitą zawartością Fe_2O_3 , a ilością wolnego Fe_2O_3 , stanowi żelazo trwale związane z minerałami występującymi w skale. Jak można przypuszczać jest to głównie żelazo znajdujące się w strukturze minerałów ilastych. Obliczono również stopień usuwalności żelaza, tj. procent Fe_2O_3 wolnego w stosunku do całkowitej jego zawartości w próbce.

Całkowita zawartość żelaza w badanych kaolinitach jest różna. Waha się od 1 do ponad 8% Fe_2O_3 . Stwierdzono również zmienność zawartości wolnego Fe_2O_3 , przy czym z reguły im więcej Fe_2O_3 zawiera próbka tym więcej żelaza można usunąć chemicznie. Przy całkowitej zawartości Fe_2O_3 < 3% udział wolnego Fe_2O_3 jest już niewielki i praktycznie cała ilość żelaza zawartego w próbce przypada na żelazo związane. Podczas, gdy przy całkowitej zawartości około 5% Fe_2O_3 , 70% stanowi wolne Fe_2O_3 , w przypadku próbek zawierających 2,5% Fe_2O_3 stopień usuwalności wynosi zaledwie kilka procent. Różny stopień usuwalności wykazują nie tylko kaolinity pochodzące z różnych złóż, ale i próbki z tego samego złoża, a nawet pobrane z różnych głębokości tego samego otworu poszukiwawczego.

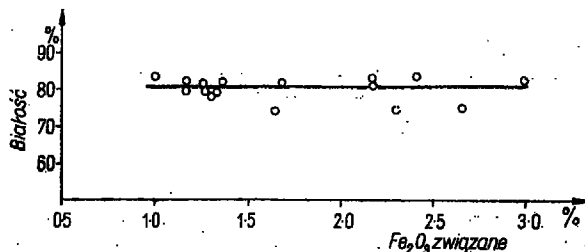
Wśród badanych kaolinitów występuje również duża zmienność zawartości żelaza związanego (1—3%). Dla wyjaśnienia z jakimi minerałami związana jest ta część żelaza podjęto próbę korelacji jego zawartości z zawartością głównych składników mineralnych: kaolinitu i minerałów grupy mik. Inne składniki mineralne występują bowiem w małych ilościach, ich wpływ można więc zaniedbać, zaś kwarc praktycznie nie zawiera żelaza związanego. Zawartość kaolinitu i mik przeliczono na 100%, korygując równocześnie odpowiednio zawartość Fe_2O_3 związanego. Analogiczne przeliczenia wykonano dla różnych frakcji ziarnowych kaolinitu z Bolesławic.

Z wykresów (ryc. 1) obrazujących zależność pomiędzy zawartością Fe_2O_3 związanego, a zawartością głównych składników mineralnych wynika, że zawartość żelaza związanego rośnie wraz z zawartością



Ryc. 2. Zależność między białością a zawartością wolnego Fe_2O_3 w kaolinitach.

Fig. 2. Relationship between the white colouring and the free Fe_2O_3 content in the kaolinites.



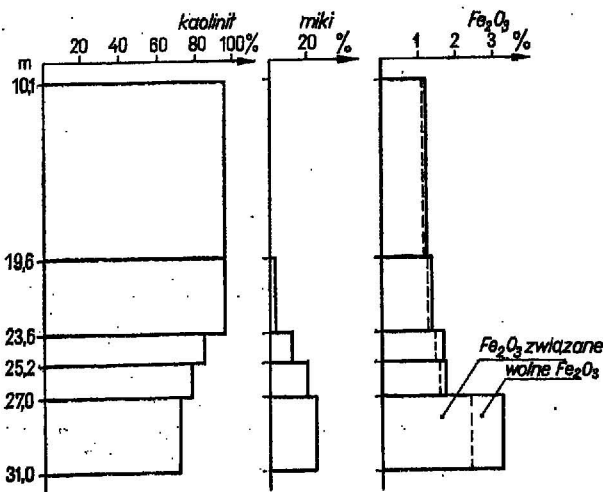
Ryc. 3. Zależność między białością a zawartością Fe_2O_3 związanego w kaolinitach.

Fig. 3. Relationship between the white colouring and the combined Fe_2O_3 content in the kaolinites.

minerałów grupy mik. Można z nich odczytać równocześnie, że miki występujące w kaolinitach zawierają około 4% Fe_2O_3 . Okazuje się również, że kaolinit zawiera około 1% Fe_2O_3 związanego. Nie wiadomo jednak, czy tak znaczna ilość żelaza znajduje się istotnie w strukturze kaolinitu, czy też częściowo jest to żelazo związane w ten sposób z jego powierzchnią, że nie ulega działaniu roztworu ditioninu sodu.

Wpływ zawartości wolnych tlenków żelaza na barwę kaolinitów podaje tabela. Jako ilościowy wskaźnik barwy przyjęto tzw. stopień białości (białość) pomierzony jako współczynnik odbicia światła białego. Badane próbki wykazały znaczne różnice w wartościach współczynników odbicia światła, które zmieniają się w zakresie 35—83%. Okazuje się, że stopień białości zależy głównie od zawartości wolnego Fe_2O_3 . Ryc. 2 przedstawia zależność funkcyjną pomiędzy białością próbek a zawartością w nich wolnych tlenków żelaza.

Usunięcie wolnego Fe_2O_3 metodą ditioninową powoduje wzrost białości próbek, który w przypadkach większych ilości żelaza dochodzi do 50%, osiągając poziom 79—83%. Równocześnie zmienia się ich barwa; kaolinity, które w stanie surowym miały odcień kremowy lub żółtoczerwony stają się białe lub lekko szarzielone. Kaolinity, z których usunięto wolne Fe_2O_3 , pomimo tego, że pochodzą z różnych złóż i zawierają zmienne ilości żelaza związanego nie wykazują większych różnic pod względem barwy (ryc. 3), np. próbka, zawierająca 2,5% Fe_2O_3 związanego osiągnęła najwyższą białość wśród badanych kaolinitów, równą 83%, to jest taką jak białość kaolinitu zawierającego 1% Fe_2O_3 związanego. Pozwala to stwierdzić, że w przypadku badanych kaolinitów dolnośląskich, żelazo związane w ilości do około 3% nie wywiera większego wpływu na ich barwę. Świadczy to zarazem o odmiennych własnościach tej części żelaza. Osobne zagadnienie przy badaniu zabarwienia kaolinitów stwarza barwa zielona, spowodowana obecnością uwodnionych mik, stanowiących produkt wietrzenia biotyty.



Ryc. 4. Zmiana zawartości Fe₂O₃ i głównych składników mineralnych w kaolinie z Roztoki wraz z głębokością.

Fig. 4. Change of the Fe₂O₃ content and of the main mineral components in the kaoline of Roztoka with the increasing depth.

Kaoliny wykazują charakterystyczną zmianę barwy wraz z głębokością. Kaoliny białe występują zazwyczaj w partiach stropowych złóż, przewarstwiając się czasami z kaolinami o zabarwieniu żółtoczerwonym. Kaoliny szarozielone i zielone spotyka się w spągu złóż w pobliżu skały słabo zmienionej. Zmienność zawartości różnych form żelaza przedstawiono przykładowo dla złoża w Roztoce (ryc. 4). W złożu tym zawartość żelaza wzrasta wraz z głębokością zmieniając się od 1,2 w stropie złoża do 3,3% Fe₂O₃ w spągu. Przy takiej całkowitej zawartości żelaza udział wolnego Fe₂O₃ jest niewielki i wynosi od około 3% ogólnej zawartości żelaza w partii stropowej do 15% w spągu złoża. Zawartość żelaza związanego również zwiększa się wyraźnie wraz z głębokością. Pozostaje to w korelacji z zawartością mik, która jest zależna od stopnia zmienienia skały pierwotnej.

Nie stwierdzono widocznego wpływu rodzaju skały pierwotnej na zawartość poszczególnych form występowania żelaza, a także na barwę kaolinu. Czynnikiem decydującym może być stopień zmienienia skały pierwotnej oraz warunki w jakich przebiegało ich wleżenie.

LITERATURA

1. Boesman E., Schoemaker D. — Résonance paramagnétique de l'ion Fe⁺⁺⁺ dans la kaolinite. Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, 252.
2. Budkiewicz M. — Surowce Ceramiczne w Polsce. Technologia ceramiki i materiałów ogniotrwałych — praca zbiorowa. Warszawa, 1958.
3. Hildridge D. A. — Ball Clays and their Properties. Trans. Brit. Ceram. Soc., 55, 1956.

Barwa próbki	Współczynnik odbicia światła %	Zawartość wolnego Fe ₂ O ₃ %
Biała	75—83	0,02—0,1
Kremowa	70—75	0,1—0,3
Kremowożółta	60—70	0,7—1,1
Czerwona	35—40	3,5—5,5

4. Malden P. J., Meads M. — Substitution by Iron in Kaolinite. Nature, 215, 5103, 1967.
5. Mehra O., Jackson M. — Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium carbonate. Clays and clay minerals. Proc. VII-th Nat. Conf., London, 1960.
6. Robertson R. H. S., Brindley G. W., Mackenzie R. C. — Mineralogy of kaolin clays from Pugu, Tanganyika. Am. Min. 39, 1954.
7. Stoch L. — Iron in kaolinite clays. Bull. Acad. Pol. Sci., sér. sci. géol. et géogr., IX, 1961.
8. Twenhofel W. H. — Treatise on Sedimentation. New York, 1961.
9. Weaver Ch. E., Wampler J. M., Pecul T. E. — Mössbauer analysis of iron in Clay Minerals. Science, 156, 37 741, 1967.

SUMMARY

The results of studies on the occurrence of iron in kaolines from various Lower Silesian deposits and their colouring are presented. The kaolines examined show 1 — 3% of Fe₂O₃, 1 — 3% out of which is combined. A part of the combined Fe₂O₃ is present in the structure of micas, whereas about 1% occurs in the kaolinite. The colouring of the Lower Silesian kaolines is mainly dependent on the amount of free iron oxides and hydroxides; kaolines devoid of free Fe₂O₃ exhibit a similar white colouring. No relationship has been noticed between the type of the mother rock from which the kaolin originated and the combined iron content in the kaoline.

РЕЗЮМЕ

В статье приведены исследования по содержанию железа в каолинах и окраске каолинов из месторождений Нижней Силезии. Эти каолины содержат 1—3% Fe₂O₃, в том числе 1—3% составляет связанное железо. Часть этого железа содержится в структуре слюд, а около 1% приходится на каолинит. Окраска нижнесилезских каолинов зависит, главным образом, от содержания окислов и гидроокислов железа. Каолины, не содержащие свободного железа, характеризуются почти белой окраской. Связь между характером материнской породы и содержанием связанного железа не наблюдалась.