



WOJCIECH PANNA*, PIOTR WYSZOMIRSKI**, RYSZARD MYSZKA***

Charakterystyka surowcowa kopaliny ilasto-krzemionkowej ze złoża Dylągówka–Zapady (polskie Karpaty fliszowe)

Wprowadzenie

W ostatnich latach odnotowuje się znaczny wzrost zainteresowania surowcami zasobnymi w minerały o właściwościach sorpcyjnych (smektyty, zeolity), jako materiałami stosowanymi m.in. dla ochrony środowiska naturalnego. Na szczególną uwagę zasługuje wykorzystanie tych surowców jako przesłon mineralnych w składowiskach niebezpiecznych odpadów (Koch 2002; Bożęcki i Rzepa 2012), a także w charakterze sorbentów metali ciężkich (Janotka i in. 1996; Mozgawa i Bajda 2005; Gąsiński i Sałaciński 2011). Wprawdzie wiele surowców mineralnych występujących na Podkarpaciu na Pogórzu Dynowskim zostało gruntownie przebadanych do tych celów, to najczęściej jednak stanowiły one łożyska klinoptilolitowo-montmorillonitowe (Wieser 1969, 2008; Franus i in. 2000) oraz typowe diatomity (Kotlarczyk 1986). Szczególnie interesującym pod względem właściwości barierowych i sorpcyjnych jest surowiec ilasto-krzemionkowy będący odmianą pstrych łupków, które zalegają w głębszych partiach złoża Dylągówka.

Karpaty fliszowe (rys. 1) są regionem, który obfituje w występowanie bentonitów. Niestety, czyste ich odmiany – m.in. o małej zawartości Fe_2O_3 – tworzą jedynie wkładki o grubościach nie przekraczających zazwyczaj kilku cm. Tylko w nielicznych przypadkach

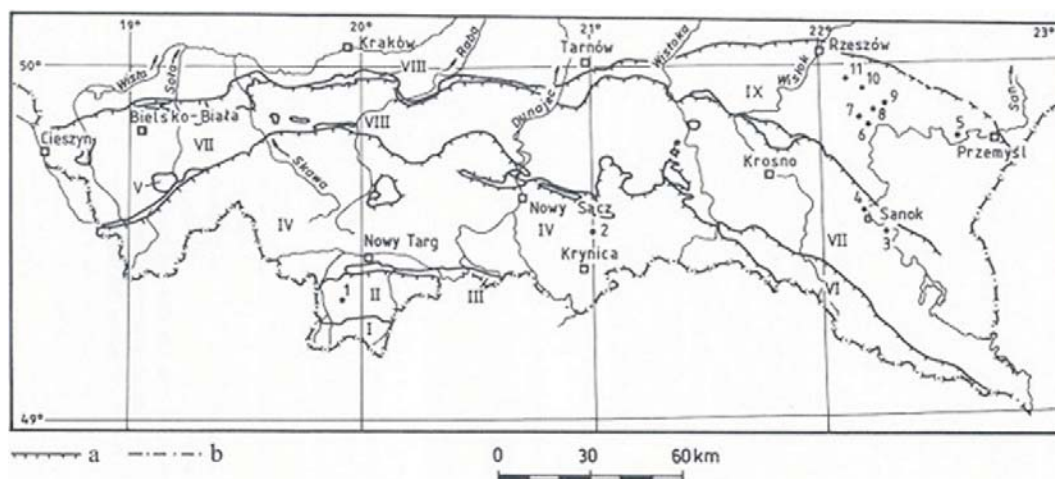
* Mgr inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków;
e-mail: wojpan@agh.edu.pl

** Prof. dr hab. inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków;
Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa, Tarnów

*** Mgr inż., GME Consulting Ryszard Myszkowski, Kraków

miąższość przeławień bentonitów wysokiej jakości jest na tyle duża, aby można uznać je za interesujące z ekonomicznego punktu widzenia. Przykładem obiecującej w tym aspekcie kopaliny jest surowiec pochodzący ze złoża w Polanach koło Grybowa (Wieser 2008). Nie podjęto jednak wydobywania bentonitu w tej miejscowości ze względu na trudne warunki geologiczne i dostępność do eksploatacji. Z drugiej strony, na uwagę zasługują występujące w Karpatach fliszowych osady o składzie mineralnym cechującym się znacznym udziałem zarówno minerałów ilastych z grupy smektytu, jak i zeolitów oraz minerałów krzemionkowych. Tworzą one formację łupków pstrych o miąższości od 75 do 125 m, w granicach której znajduje się złożo Dylągówka–Zapady. W górnej jej części występuje około 30–40 metrowy pakiet łupków ilastych barwy ceglano-czerwonej oraz jasnozielonej (Myszka 2013). Pierwsza z tych odmian została scharakteryzowana przez Wiesera (1969, 2008) oraz Franusa i in. (2000) i zaliczona do iłowców klinoptilolitowo-montmorillonitowych polskich Karpat fliszowych.

Howce klinoptilolitowo-montmorillonitowe po raz pierwszy stwierdzono w otworze Szklary IG-1 oraz w miejscowości Futoma, a pionierskie ich badania przedstawiono w pracy Wiesera (1969). Zostały one zakwalifikowane do dolnoeocenijskich ceglano-czerwonobrunatnych iłowców, których wystąpienia zostały także stwierdzone na Pogórzu



Rys. 1. Mapa rozmieszczenia bentonitów i skał pokrewnych w Karpatach fliszowych Polski

a – granice nasunięć; b – granice państwowe; I – Karpaty centralne (Tatry); II – flisz podhalański; III – pieniński pas skałkowy; IV – jednostka magurska; V – jednostka przedmagurska; VI – jednostka dukielska; VII – jednostka śląska; VIII – jednostka podśląska; IX – jednostka skolska. 1 – Ratułów; 2 – Polany; 3 – Zagórz; 6 – Ulanica; 7 – Futoma; 8 – Szklary; 9 – Hadle Szklarskie; 10 – Dylągówka; 11 – Brzezówka (Wieser 2008, nieco zmienione)

Fig. 1. The distribution of bentonites and related rocks in the Polish Flysch Carpathians

a – overthrust; b – national borders; I – Inner Carpathians (Tatra Mountains), II – Podhale flysch; III – Pieniny Clippen Belt; IV – Magura unit; V – Fore-Magura unit; VI – Dukla unit; VII – Silesian unit; VIII – Subsilesian unit; IX – Skole unit; 1 – Ratułów; 2 – Polany; 3 – Zagórz; 6 – Ulanica; 7 – Futoma; 8 – Szklary; 9 – Hadle Szklarskie; 10 – Dylągówka; 11 – Brzezówka (Wieser 2008, slightly adjusted)

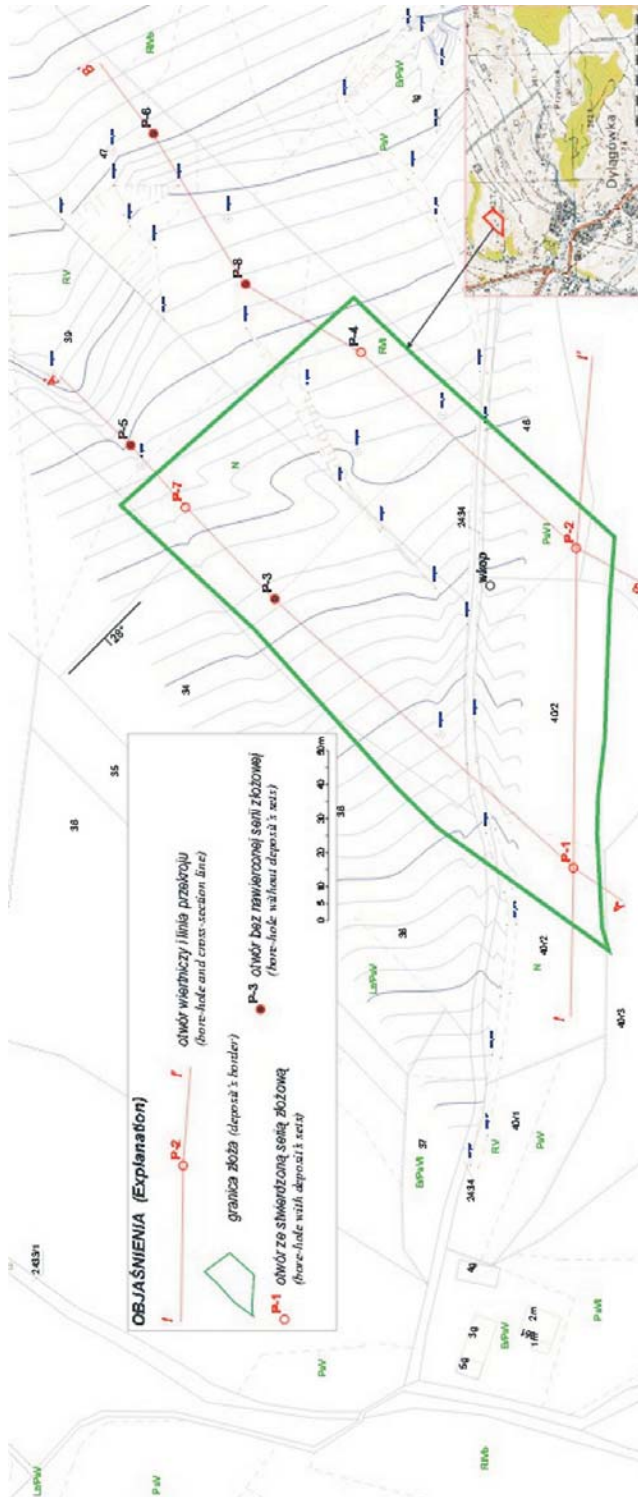
Dynowskim m.in. w rejonie Ulanicy, Hołubli, Dylągówki, Hadli Szklarskich (Wieser 1969), a także Trójcy, Jureczkowej, Brzezówki, Hyżnego, Huciska Jawornickiego i Woli Rafałowskiej (Rajchel 1990). Powstały one na skutek procesów hydrolitycznych w osadzie piroklastycznym na dnie zbiornika głębokowodnego i charakteryzują się wysokim udziałem montmorillonitu i klinoptilolitu. Ten drugi minerał powstał w wyniku wzmożonego pobierania opalu – z bogatego w tę fazę mineralną osadu – przez radiolarie i inne organizmy krzemionkowe do budowy szkieletów i pancerzyków. W procesach hydrolizy powstał wtedy klinoptilolit przy nadmiarze krzemionki opalowej, zaś przy jej niedoborze inny zeolit, phillipsyt, z czasem przeobrażający się w klinoptilolit.

Druga z odmian górnego pakietu łupków pstrych (jasnozielona), którą po przeprowadzeniu podstawowych badań autorzy niniejszej pracy zaliczyli do łożców krzemionkowo-montmorillonitowych, jest rzadziej opisywana w literaturze. Genezę ich powstania podał Wieser (1994) i została ona przedstawiona wyżej. Opalowa krzemionka i montmorillonit zostały nagromadzone na skutek procesów hydrolitycznych w osadach piroklastycznych. W odniesieniu do substancji krzemionkowej tego typu Sohling i in. (2009), a także Emmerich i in. (2010), używają takich pojęć jak: amorficzna krzemionka lub żel krzemionkowy. Tak więc na dyfraktogramach rentgenowskich charakteryzowanego przez autorów tych prac surowca ilasto-krzemionkowego z bliżej nieokreślonego złoża zlokalizowanego w rejonie Morza Śródziemnego, a także surowca analizowanego przez autorów niniejszej pracy, można zaobserwować charakterystyczny dla opalu-A rozmyty refleks 4 Å. Jego obecność w próbce wielofazowej wskazuje również na znaczny udział tego minerału, gdyż jego wykrywalność w analizie rentgenograficznej jest bardzo mała i wynosi, według Pawloskiego (1985), 40%.

Nietypowa, zróżnicowana kompozycja faz mineralnych w tego rodzaju surowcach sugeruje odmienne ich właściwości technologiczne. Celem niniejszej pracy jest określenie składu fazowego, chemicznego oraz ziarnowego kopaliny pochodzącej z różnych głębokości złoża Dylągówka–Zapady. Wykonano również badania właściwości sorpcyjnych w aspekcie oznaczenia powierzchni właściwej oraz sorpcji błękitu metylenowego i trietylenotetraaminy miedzi (II), mające na celu oszacowanie zawartości montmorillonitu.

1. Charakterystyka złoża

Obszar złoża znajduje się na terenie miejscowości Dylągówka w gminie Hyżne – powiat rzeszowski, województwo podkarpackie. Położony jest on w północnej części wsi, w przysiółku Zapady. Geograficznie rejon Dylągówki należy do Podkarpacia i zaliczany jest do Pogórza Dynowskiego. Struktura morfologiczna obszaru ma charakter wyrównanej powierzchni wyżynnej osiągającej wysokości 350–450 m n.p.m., natomiast w rejonie złoża rzędne mieszczą się w przedziale 300–340 m n.p.m. Teren złoża jest stokiem opadającym ku południowemu zachodowi (Myszka 2013). Badany obszar (rys. 2) rozpoznany został osmioma wierceniami rozmieszczonymi w nieregularnej siatce, zapewniającej pokrycie

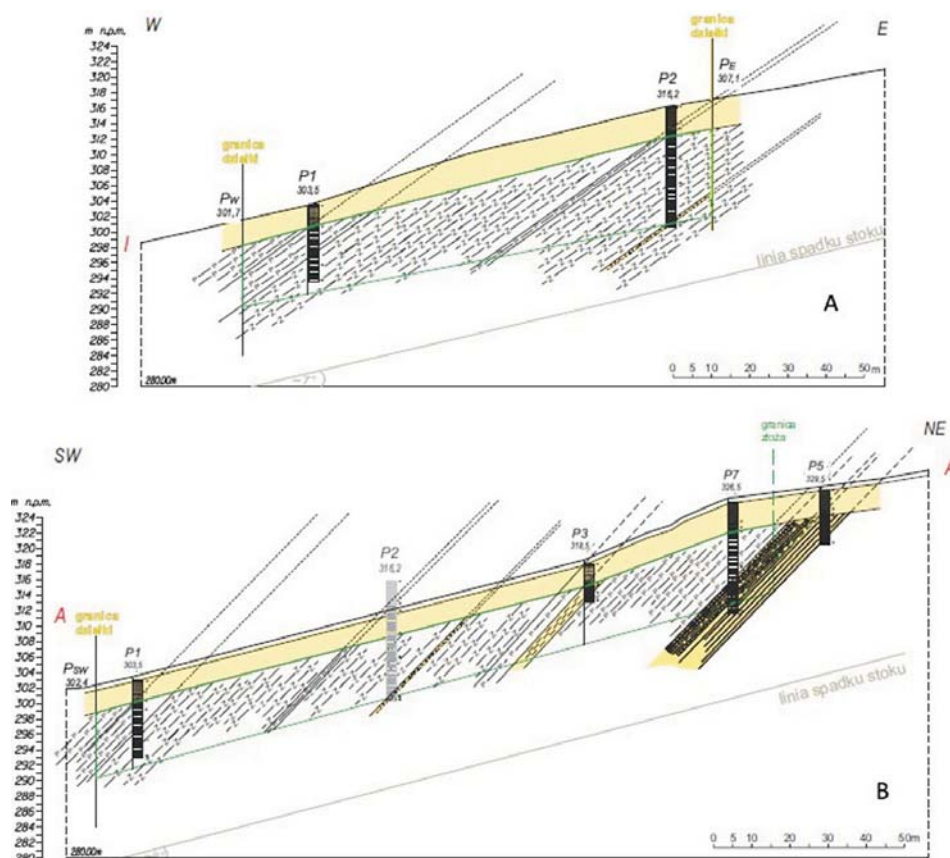


Rys. 2. Mapa dokumentacyjna złoża Dylągówka-Zapady (Myszka 2013, zmienione)

Fig. 2. The documentary map of the Dylągówka-Zapady deposit (Myszka 2013, adjusted)

całego złoża otworami. Spośród tych wyrobisk pięć uznano za pozytywne i na ich podstawie wytyczono granice złoża. Profile i miąższości poszczególnych warstw pozwalają na stwierdzenie, iż złożo w granicach rozpoznania cechują stabilne warunki geologiczne, z których wynika wysokie prawdopodobieństwo kontynuacji zasięgu serii złożowej w kierunkach NW i SE.

Na obszarze złożowym występuje – oprócz kopaliny właściwej – nadkład, który złożony jest z cienkiej pokrywy glebowej o grubości 10–20 cm, a przede wszystkim ze zwietrzelin łupków ilastych (pstrych) (ich miąższość waha się od 2,7 do 4,9 m) o barwie zielono-ceglastej oraz zielono-niebieskiej. Te ostatnie z uwagi na wysoką zawartość smektytu i jednorodność mogą stanowić atrakcyjny surowiec mineralny pod względem różnych zastosowań. W spągu złoża występują natomiast łupki ilaste, które są podobne do złożowych lub pakiety osadów klastycznych (piaskowce, piaski). Zalegają one na głębokościach od około 11 do około 15 m pod poziomem terenu.



Rys. 3. Przekroje geologiczne przez złożo Dylągówka-Zapady w części A – południowej, B – północno-zachodniej (Myszka 2013)

Fig. 3. Geological cross-sections of Dylągówka-Zapady deposit in its southern (A) and north-western (B) parts (Myszka 2013)

Złoże właściwe stanowią w większości łupki bentonitowe pstre zielone, które występują naprzemiennie z odmianą ceglastą w całej rozciągłości złoże (rys. 3). Kopaliny te charakteryzują się przeciętną zawartością minerałów grupy smektytu (montmorillonit) rzędu 45%, natomiast zawartość zanieczyszczeń klastycznych jest niewielka i wynosi średnio 2%. Z tego względu złoże zostało uznane jako monokopalinowe (Myszka 2013). Bilansowe zasoby geologiczne tej kopaliny szacowane są na około 172,5 tys. ton (wg stanu na 31.12.2012). Należy nadmienić, że w profilu złoże występują też drobne przeławiczenia łupków ilastych i piaskowców, które nie mają jednak zasadniczego wpływu na właściwości technologiczne kopaliny.

2. Metodyka badań

Do oceny właściwości surowcowych kopaliny ze złoże Dylągówka–Zapady przeznaczono reprezentatywne próbki pochodzące z różnych głębokości otworu wiertniczego P1 (rys. 4). Charakteryzowały się one odmienną barwą: próbka A – ceglasczerwona (kopalina zalega na głębokości 0,2–1,7 m), B – szaroniebieską (4–8 m), C – oliwkową (8–10 m).

Profil geologiczny	Głębok. [m ppt]	Miąższość [m]	Opis litologiczny	Wydzielony kompleks	Stratygrafia	
	4	5	6	7	8	9
A	0,2	0,2	Gleba brązowa, piaszczysta, gliniasta	N-2,9	Q	
	1,7	1,5	Zwierzelina gliniasta łupków zielono-ceglastych, z fragmentami łupków brązowoczarnych			
	2,9	1,2	Zwierzelina/koluwium gliniaste łupków zielononiebieskich smugowanych na czarnobrązowo, warstewki łupków ceglastych z przemazami zielonozłotymi			
B	4,0	1,1	Zwierzelina łupki pstre, ceglaste i zielone, grubołupekowa podzielnosc, gniazda czystego, drobnego, białego piasku	Z-7,1	Tr	
	8,0	4,0	Łupki pstre, ceglaste ze smugami zielonych, grubołupekowa podzielnosc, kruche. Na odcinku od 6,0 do 7,0 m nieco bardziej spoiste, łupki ceglaste i zielone w podobnych proporcjach. Dolny odcinek rdzenia (7 - 8 m) z dominacją łupków zielononiebieskich z brązowymi smugami			
C	10,0	2,0	Łupki zielononiebieskie, kruche, suche, grubołupekowe		(g. paleocen - eocen)	

Rys. 4. Profil geologiczny złoże Dylągówka–Zapady w otworze P1 (Myszka 2013, zmienione).

Symbole A, B, C oznaczają wydzielone warstwy, z których zostały pobrane próbki do badań

Fig. 4. Geological profile of the Dylągówka–Zapady deposit in borehole P1 (Myszka 2013, adjusted).

Symbols A, B and C designate the layers sampled

Próbki reprezentowały odmienne makroskopowo odmiany łupków pstrych (próbki B i C), a także odrębną geologicznie warstwę, stanowiącą nadkład złoża reprezentowany przez zwietrzelinę łupków ceglanych (próbka A).

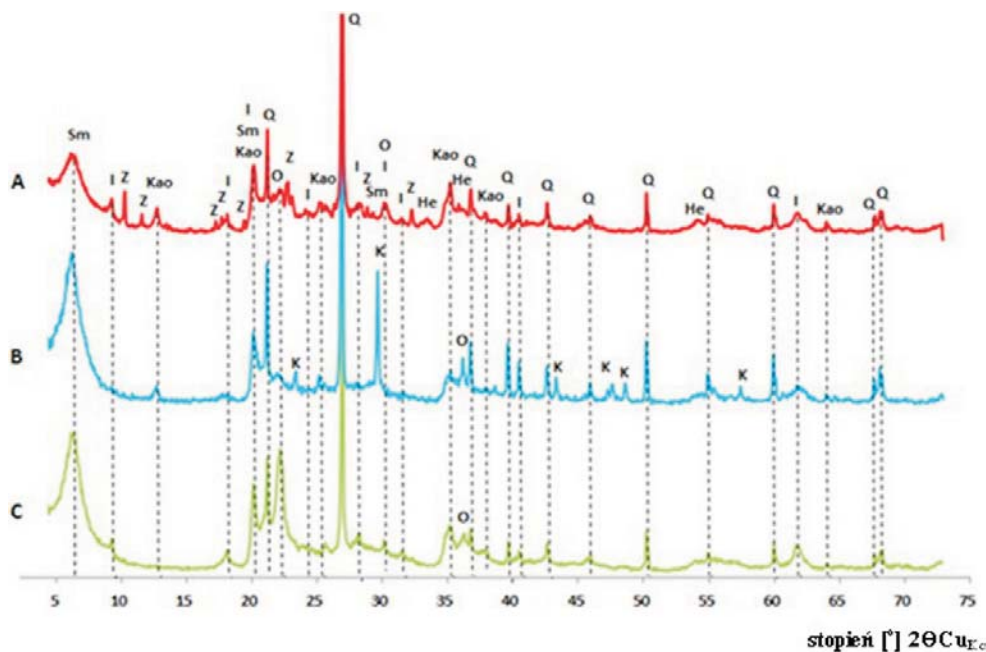
Wstępna ocena surowcowa złoża została oparta na badaniach fazowych (analiza rentgenograficzna, termiczna, spektroskopowa w podczerwieni), a także analizie chemicznej w zakresie pierwiastków głównych i śladowych. Badania te zostały uzupełnione wykonaniem analiz granulometrycznych, a także analizy SEM, umożliwiającej dokonanie oceny wielkości ziaren smektytu oraz niektórych właściwości sorpcyjnych. Na podstawie tych ostatnich oznaczono powierzchnię właściwą metodą BET oraz dokonano spektrofotometrycznych pomiarów sorpcji błękitu metylenowego (wg BN-77/4024-16) i trietylenotetraaminy miedzi (II) (wg Meiera i Kahra 1999).

W celu przygotowania materiału do analizy fazowej i chemicznej zwięzłe próbki kopaliny zostały wysuszone na powietrzu i następnie rozdrobnione. Polegało to na mechanicznym rozbiciu grubych brył, rozdrobnieniu próbek przy użyciu młynka oraz ich utarci u w móżdżerku ręcznym do uziarnienia poniżej 0,063 mm. Przygotowanie próbek do oznaczenia zawartości montmorillonitu metodami sorpcyjnymi polegało jedynie na ich zmiełeniu. Analizę rozkładu wielkości ziaren jak i oznaczenie powierzchni właściwej wykonano natomiast na wyjściowej, nieutartej próbce przy użyciu odpowiednio rentgenowskiego analizatora SediGraph 5100 w pierwszym przypadku i analizatora Nova 1200e – w drugim. W celu przeprowadzenia analizy granulometrycznej sporządzono zawiesinę materiału skalnego w 0,5% wodnym roztworze pirofosforanu sodu (po uprzednim usunięciu frakcji powyżej 2 mm), co ułatwia zdyspergowanie agregatów ziaren smektytu.

3. Wyniki badań i ich omówienie

Analiza XRD (rys. 5) wykazała, że we wszystkich badanych próbkach występują takie fazy krzemianowe jak smektyt, kwarc i opał. Najbardziej zróżnicowanym składem mineralnym charakteryzuje się próbka A pobrana z górnej części odwiertu P1 bezpośrednio pod warstwą gleby. Jedynie w tej próbce występują zeolity (klinoptilolit) z czym wiąże się wyraźnie mniejszy udział opału i smektytu. W górnej partii złoża występują także inne – poza smektytem – minerały ilaste. Związane jest to przypuszczalnie z procesami transformacji smektytu pod wpływem migrujących roztworów wodnych o zróżnicowanym składzie chemicznym, które zachodziły na dnie zbiornika wodnego. Zgodnie z poglądem Stocha (1974) przebiegały one zapewne na etapie wczesnej diagenety osadu. Charakterystyczna czerwona barwa próbki z najwyższego poziomu związana jest z występowaniem drobnoziarnistego hematytu.

W niższej części złoża skała nie wykazuje już tak dużego zróżnicowania pod względem składu mineralnego. Ma ona w większym stopniu charakter smektytowo-krzemionkowy. Warto podkreślić, że najprawdopodobniej zmianie ulega charakter krzemionki. W obu próbkach B i C obserwuje się podniesienie tła dyfraktogramów rentgenowskich w za-



Rys. 5. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek kopaliny ilasto-krzemionkowej, pochodzących z górnej (A), środkowej (B) i dolnej (C) części profilu złoża Dylągówka-Zapady (odwiert P1). Stosowane symbole: He – hematyt, I – illit, K – kalcyt, Kao – kaolinit, O – opal (odmiany CT wzgl. C), Q – kwarc, Sm – smektyt, Z – zeolit (klinoptilolit)

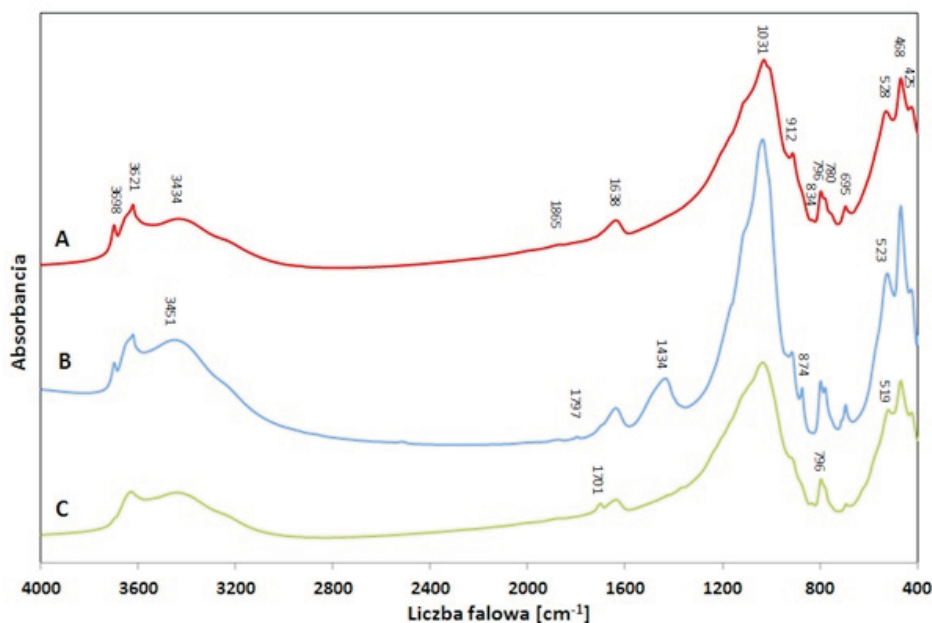
Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the clayey-siliceous samples from the upper (A), middle (B), and lower (C) parts of the Dylągówka-Zapady deposit (borehole P1).

Symbols: He – hematite, K – calcite, Kao – kaolinite, O – opal (CT or C), Q – quartz, Sm – smectite, Z – zeolite

kresie kątowym $2\Theta_{\text{CuK}\alpha} \approx 18\text{--}24^\circ$, które sugeruje obecność opalu-A (Flörke i in. 1991). Należy jednak zwrócić uwagę na wyraźny refleks $\sim 4 \text{ \AA}$ ($2\Theta_{\text{CuK}\alpha} \approx 22,5^\circ$), a także $2,5 \text{ \AA}$ ($2\Theta_{\text{CuK}\alpha} \approx 36^\circ$) na dyfraktogramie próbki C, pochodzącej z najniższej części złoża. Refleksy te związane są z obecnością częściowo uporządkowanych odmian minerałów grupy SiO_2 , tj. opalu-CT względnie opalu-C. Dokładna identyfikacja nie jest w tym przypadku możliwa, ponieważ charakterystyczny efekt podniesienia tła dla opalu jest zakłócony występowaniem linii dyfrakcyjnej $4,24 \text{ \AA}$ kwarcu i wspólnego refleksu dla minerałów ilastych ($\approx 4,50 \text{ \AA}$).

Różnice w składzie mineralnym łupków pstrych stanowiących podstawowy składnik omawianego złoża przejawiają się m.in. zmiennymi relacjami między minerałami ilastymi. Kaolinit współwystępuje ze smektytem w środkowej partii złoża (próbka B), natomiast niewielki udział illitu cechuje dolną jego część (próbka C). Ponadto, w próbce B na dyfraktogramach rentgenowskich pojawiają się refleksy związane z występowaniem minerału węglanowego – kalcytu.

W analizie IR (rys. 6) o obecności faz krzemionkowych świadczy m.in. pasmo absorpcji z maksimum około 790 cm^{-1} . Pasma pochodzące od drobin H_2O (ok. 1640 cm^{-1}) i grup OH

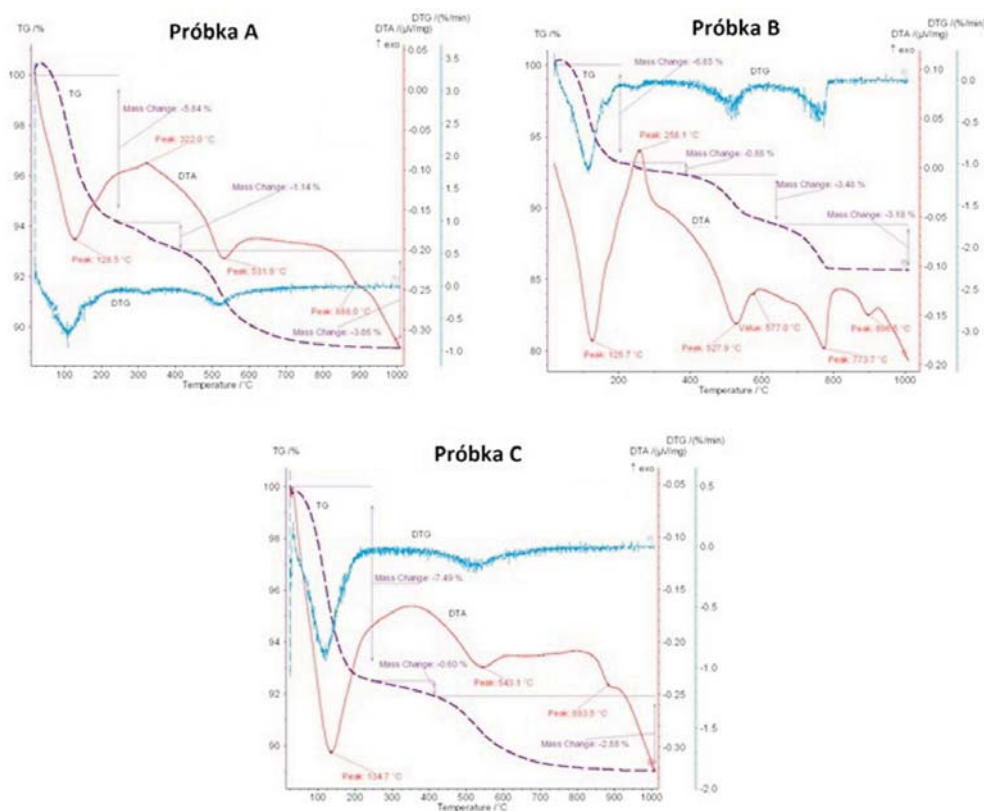


Rys. 6. Widma IR próbek kopaliny ilasto-krzemionkowej pochodzących z górnej (A), środkowej (B) i dolnej (C) części profilu złoża Dylągówka-Zapady (odwiert P1)

Fig. 6. IR spectra of the clayey-siliceous samples from the upper (A), middle (B), and lower (C) parts of the Dylągówka-Zapady deposit (borehole P1)

(ok. 3400 cm^{-1}) związane są z ich przyłączaniem się do powierzchni wewnętrznych minerałów ilastych, w szczególności smektytów (Kubisz i Żabiński 1988). Ich intensywność – zwłaszcza w przypadku dwóch pierwszych pasm – jest największa dla próbki B. Analiza spektroskopowa w podczerwieni nie pozwala jednak na jednoznaczną identyfikację minerałów ilastych i zeolitów, oraz na potwierdzenie obecności opalu. Związane jest to m.in. z nakładaniem się pasm absorpcyjnych faz krzemianowych, które w wielu przypadkach są identyczne dla kilku minerałów. Przykładem tego może być najbardziej intensywne pasmo 1031 cm^{-1} , które jest charakterystyczne zarówno dla opalu jak i montmorillonitu. Spektroskopia w podczerwieni potwierdziła natomiast jednoznacznie obecność kalcytu w próbce B, o czym świadczy wyraźne pasmo absorpcji 1434 cm^{-1} .

Analiza termiczna (DTA, TG, DTG) (rys. 7) potwierdziła, że podstawowym składnikiem mineralnym próbek pochodzących z Dylągówki jest smektyt. Świadczy o tym występowanie na krzywych DTA wszystkich próbek trzech efektów endotermicznych: $125\text{--}135^\circ\text{C}$; $525\text{--}545^\circ\text{C}$; $880\text{--}900^\circ\text{C}$. Szczególnie drugi z tych efektów dostarcza przesłanek dotyczących charakteru tego minerału. Jego stosunkowo niski zakres temperaturowy sugeruje występowanie w badanym materiale próbkowym słabo wykrystalizowanych blaszek smektytu o bardzo drobnym uziarnieniu z uwagi na znaczne obniżenie temperatury dehydroksylacji w porównaniu z lepiej wykształconymi formami tego minerału (Langier-Kuźniarowa



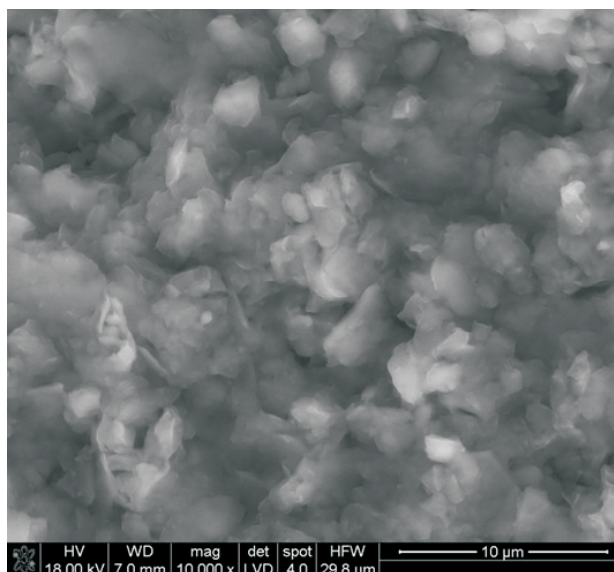
Rys. 7. Analiza termiczna (DTA, TG, DTG) próbek kopaliny ilasto-krzemionkowej pochodzących z górnej (A), środkowej (B) i dolnej (C) części profilu złoża Dylągówka-Zapady (odwiert P1)

Fig. 7. Curves of thermal analyses (DTA, TG, DTG) of the clayey-siliceous samples from the upper (A), middle (B), and lower (C) parts of the Dylągówka-Zapady deposit (borehole P1)

1967). Potwierdza to mikrofotografia SEM próbki A (rys. 8), na której widoczne są drobne, często zagregatyzowane osobniki smektytu. Najczęściej wielkość pojedynczych osobników tego minerału dochodzi do $0,3 \mu\text{m}$, zaś rozmiary ich agregatów – składających się ziaren o blaszkowej zwykle morfologii – osiągają średnicę około $2 \mu\text{m}$.

Efekty egzotermiczne, występujące w temperaturach z zakresu $260\text{--}320^\circ\text{C}$, związane są zapewne z przejściem opalu w cristobalit, co potwierdzają przeprowadzone równoległe do analizy termicznej badania rentgenograficzne próbek przetrzymanych w temperaturach odpowiadających maksimum tych efektów. Duży przedział temperaturowy tej przemiany może być związany z występowaniem w badanych próbkach różnych odmian krzemionki lub ze zróżnicowanym uziarnieniem opalu.

Efekty endotermiczne o ekstremach w temperaturach 577 i 774°C – występujące na termogramie próbki B – związane są natomiast z podwyższoną zawartością odpowiednio kwarcu i kalcytu. Rozkład termiczny tej drugiej fazy nastąpił w stosunkowo niskiej



Rys. 8. Mikrofotografia SEM próbki kopaliny ilasto-krzemionkowej pochodzącej z górnej (A) części profilu złoża Dylągówka–Zapady (odwiert P1)

Fig. 8. SEM microphotograph of the clayey-siliceous sample from the upper (A) part of the Dylągówka–Zapady deposit (borehole P1)

temperaturze, zdecydowanie niższej w porównaniu z czystym kalcytem (ok. 900°C). Jest to spowodowane dużym rozcieńczeniem kalcytu w badanej próbce (Langier-Kuźniarowa 1967), w wyniku którego obniżenie temperatury efektu endotermicznego może dochodzić nawet do 200°C (Stoch 1988).

Skład chemiczny analizowanych próbek – w odniesieniu do składników głównych (tab. 1) – zdominowany jest przede wszystkim przez SiO_2 , którego obecność wiąże się przede wszystkim z minerałami ilastymi i opalem, w mniejszym zaś stopniu – z kwarcem i występującym w górnej części złoża klinoptilolitem. Na podstawie stosunkowo dużej zawartości tlenków wapnia i magnezu można przypuszczać, że przeważający w badanych próbkach minerał ilasty reprezentowany przez smektyt ma charakter wapniowo-magnezowy. Wysoki udział tlenku wapnia w próbce B potwierdza zaś obecność kalcytu w tej partii złoża. Znaczący udział tlenku potasu w próbkach A i C wiąże się prawdopodobnie z występowaniem w nich zeolitu (klinoptilolit), a także illitu. Refleksy tego minerału widoczne są na dyfraktogramie rentgenowskim próbki A, natomiast ich brak w odniesieniu do próbki C może być spowodowany zbyt niską wykrywalnością tej fazy w analizie rentgenograficznej.

W górnej części złoża obserwuje się spadek zawartości SiO_2 i równoczesny wzrost udziału Al_2O_3 i Fe_2O_3 . Wiąże się to m.in. z obecnością drobnoziarnistego hematytu nadającego próbce A pochodzącej z górnej części profilu charakterystyczną ceglastoczerwoną barwę oraz z chemizmem montmorillonitu i klinoptilolitu.

Tabela 1. Analiza chemiczna [% mas.] badanych próbek kopaliny ilasto-krzemionkowej z górnej (A), środkowej (B) i dolnej (C) części profilu złoża Dylągówka–Zapady (odwiert P1) w zakresie składników głównych

Table 1. Chemical composition [wt. %] of main components of the clayey-siliceous samples from the upper (A), middle (B), and lower (C) parts of the Dylągówka–Zapady deposit (borehole P1)

Próbka	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Strata prażenia	Suma
A	58,08	15,45	7,02	0,65	0,90	1,66	0,09	0,37	2,57	0,09	11,02	97,91
B	58,26	12,64	4,11	0,71	5,02	1,29	0,01	0,46	0,67	0,04	16,68	99,88
C	66,71	12,21	4,82	0,52	0,86	2,05	0,10	0,28	2,11	0,09	10,67	100,40

Interesujące rezultaty zaobserwowano w analizie chemicznej w zakresie pierwiastków śladowych (tab. 2). W próbce A stwierdza się podwyższony udział takich pierwiastków, jak wanad, miedź, rubid i bar. W większości ich zawartość przekracza przedział średniego udziału tych składników śladowych w osadach ilastych (Kabata-Pendias i Pendias 1993). Częściowo można to tłumaczyć podstawieniami izomorficznymi jonów Rb⁺ i V³⁺ w miejsce odpowiednio K⁺ i Fe³⁺ w strukturach zeolitu i hematytu, z uwagi na podobieństwo wielkości promieni jonowych. Podwyższony natomiast udział miedzi i baru wiąże się zapewne z procesami sorpcji tych jonów na zeolitach (Franus i Wdowin 2010; Adamczyk i in. 2011).

Oznaczenia zawartości smektytu (montmorillonitu) metodami sorpcji błękitu metylenowego (wg BN-77/4024-16) i trietylenotetraaminy miedzi (II) (Meier i Kahr 1999) wykazały niewielką rozbieżność w wartościach uzyskanych wyników. Z tabel 2 i 3 wynika, że wraz ze wzrostem zawartości miedzi w wyjściowej próbce maleje sorpcja TETA Cu (II), co może mieć pewien wpływ na otrzymane wyniki. Szacuje się, że zmienność zawartości smektytu w próbkach pochodzących ze złoża Dylągówka–Zapady oceniona metodą TETA Cu(II) mieści się w przedziale 30–49% (tab. 3), przy czym najwyższą zawartością tego minerału charakteryzuje się kopalina pochodząca z głębokości 4–8 m (próbka B).

Z uwagi na procesy sorpcji miedzi na zeolitach pewniejszą techniką oznaczenia zawartości smektytu wydaje się w tym przypadku metoda z wykorzystaniem błękitu metylenowego. Daje ona mniejszy rozrzut wyników w przypadku analizowanych próbek, a oszacowana zawartość smektytu w badanych partiach złoża mieści się w granicach 28–43%.

Wysoka zawartość smektytu stwierdzona sorpcyjnymi metodami chemicznymi znajduje też odzwierciedlenie w wynikach oznaczenia składu ziarnowego (rys. 8–9). Droбноziarnisty charakter badanych próbek wiąże się głównie z obecnością minerałów grupy smektytu, które tworzą zazwyczaj ziarna poniżej 0,5 μm. Najmniejszą medianę (0,3 μm) wykazuje próbka B, charakteryzująca się również największym udziałem smektytu, zaś największą – próbka C (1,6 μm). Należy ponadto nadmienić, że materiał skalny pobrany z najniższej części badanego profilu (próbka C) zawiera największy udział ziaren powyżej 100 μm. Biorąc pod uwagę niemal taki sam udział w próbkach C i A najdrobniejszych ziaren (poniżej 0,2 μm)

można stwierdzić, że oznaczenie zawartości smektytu dało prawidłowe wyniki. Udział tego minerału w skrajnych partiach złoża jest bowiem bardzo zbliżony.

Wyniki oznaczenia powierzchni właściwej w badanym materiale próbkowym są następujące: próbka A – 48,4 m²/g, próbka B – 51,4 m²/g, próbka C – 65,5 m²/g.

Tabela 2. Analiza chemiczna [ppm] badanych próbek kopaliny ilasto-krzemionkowej z górnej (A), środkowej (B) i dolnej (C) części profilu złoża Dylągówka–Zapady (odwiert P1) w odniesieniu do pierwiastków śladowych

Table 2. Trace element composition [ppm] of the clayey-siliceous samples from the upper (A), middle (B), and lower (C) parts of the Dylągówka–Zapady deposit (borehole P1)

Składnik	Liczba atomowa	Próbka			Średnia zawartość w osadach ilastych*	Składnik	Liczba atomowa	Próbka			Średnia zawartość w osadach ilastych*
		A	B	C				A	B	C	
Be	4	3	2	3	2–6	Cs	55	11,3	8,4	7,1	5–10
S [%]	16	0,008	0,793	0,009	b.d.**	Ba	56	833	122	231	500–800
Sc	21	14,3	11,4	11,7	12–15	La	57	32,7	48,8	26,7	30–90
V	23	160	119	125	80–130	Ce	58	<3	67	60	55–80
Cr	24	113	113	91	80–120	Nd	60	46	32	16	24–35
Co	27	26	10	18	14–20	Sm	62	5,3	5,3	4,3	6–6,5
Ni	28	87	39	71	40–90	Eu	63	1,2	0,7	0,8	1–1,8
Cu	29	236	12	70	40–60	Tb	65	1,4	<0,5	<0,5	0,0–1,1
Zn	30	103	92	95	80–120	Yb	70	2,7	2,9	2,1	2,6–3,6
As	33	24	2	7	13	Lu	71	0,43	0,24	0,33	0,7
Se	34	<3	<3	<3	0,4–0,6	Hf	72	2,5	6,1	2,6	2,8–6
Br	35	<1	<1	<1	5–10	Ta	73	<1	<1	<1	0,5–1,5
Rb	37	210	90	130	120–200	W	74	<3	<3	<3	1,8–2
Sr	38	279	116	116	300–450	Ir [ppb]	77	<5	<5	<5	b.d.
Y	39	24	26	18	25–35	Au [ppb]	79	<5	<5	14	3–4
Zr	40	113	156	101	160–200	Hg	80	<1	<1	<1	0,2–0,4
Mo	42	4	<2	<2	2–2,6	Pb	82	24	13	19	20–40
Ag	47	<0,5	<0,5	<0,5	70	Bi	83	<2	<2	<2	0,05–0,4
Cd	48	<0,5	<0,5	<0,5	0,3	Th	90	10,5	11,3	9,3	9,6–12
Sb	51	0,9	0,7	0,9	1,2–2,0	U	92	2,3	3,9	2,1	3–4

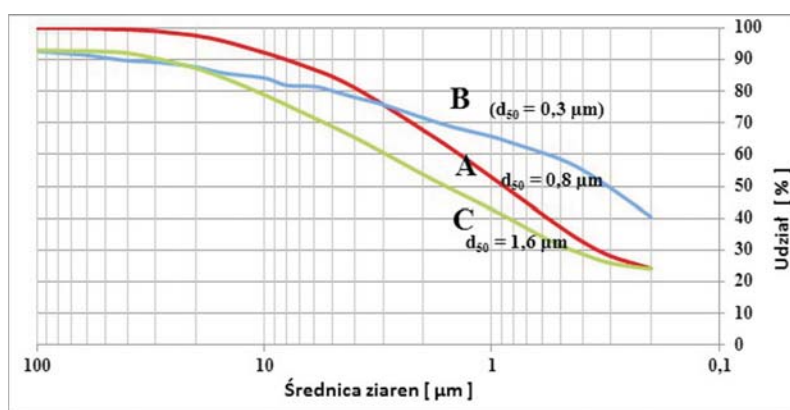
* Według Kabaty-Pendias i Pendiasa (1993)

** b.d. – brak danych.

Tabela 3. Wyniki oznaczenia zawartości smektytu (montmorillonitu) w próbkach kopaliny ilasto-krzemionkowej pochodzących z górnej (A), środkowej (B) i dolnej (C) części profilu złoża Dylągówka–Zapady (odwiert P1)

Table 3. Smectite (montmorillonite) contents in the clayey-siliceous samples from the upper (A), middle (B), and lower (C) parts of the Dylągówka–Zapady deposit (borehole P1)

Próbk a	Zawartość smektytu [%] oznaczona metodą sorpcji	
	bękitu metylenowego	TETA Cu(II)
A	28	30
B	43	49
C	33	33



Rys. 9. Krzywe kumulacyjne analizy składu ziarnowego próbek kopaliny ilasto-krzemionkowej pochodzących z górnej (A), środkowej (B) i dolnej (C) części profilu złoża Dylągówka–Zapady (odwiert P1)

Fig. 9. Cumulative curves of grain-size distribution of the clayey-siliceous samples from the upper (A), middle (B) and lower (C) parts of the Dylągówka–Zapady deposit (borehole P1)

Odpowiadają one sorbentom mineralnym średniej jakości, a ich przeróbka stwarza perspektywy otrzymania materiałów wysokiej klasy.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwoliły na szczegółową analizę składu fazowego i chemicznego próbek pochodzących ze złoża Dylągówka–Zapady na Pogórzu Dynowskim. Dominującymi minerałami w próbkach pobranych z różnych głębokości tego złoża są smektyty i opal. Pozwala to zakwalifikować analizowaną kopalinę do grupy surowców ilasto-krzemionkowych, odznaczających się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi. Zostało to potwierdzone badaniami tych właściwości w odniesieniu do sorpcji roztworu bękitu

metylenowego oraz trietylenotetraaminy miedzi (II). Opierając się na sorpcji tego pierwszego związku przyjęto, że zawartość minerałów grupy smektytu mieści się w zakresie 28–43%.

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że największą różnorodnością składu mineralnego charakteryzuje się próbka pochodząca z górnej części złoża, która stanowi zwietrzelinę łupków pstrych barwy ceglasczerwonej. W próbce tej stwierdzono również występowanie innego minerału wykazującego właściwości sorpcyjne, tj. klinoptilolitu. Sugeruje to możliwość racjonalnego wykorzystania zasobów złoża Dylągówka–Zapady oraz zwietrzeliny stanowiącej jego nadkład, co powinno być połączone z selektywnym składowaniem odmian charakteryzujących się odmiennymi właściwościami technologicznymi i zdolnościami sorpcyjnymi.

Autorzy pracy pragną złożyć podziękowania Panu mgr. inż. Antoniemu Kukulce (Spółka „Dunajec” A. Kukulka i Syn, Zbylitowska Góra k/Tarnowa) za udostępnienie próbek do badań i pomoc w ich realizacji, a także Panu prof. dr. hab. inż. Maciejowi Sitarzowi (AGH Kraków) za umożliwienie wykonania analiz spektroskopowych w podczerwieni.

Praca została wykonana w roku 2013 w ramach działalności statutowej Katedry Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych WIMiC AGH (umowa nr 11.11.160.603)

LITERATURA

- Adamczyk i in. 2011 – Adamczyk, Z., Gruchociak, E., Loska, K. i Nowińska, K. 2011. Sorpcja metali ciężkich na syntetycznym zeolicie typu NaP1. *Górnictwo i Geologia* 6 (3), s. 5–12.
- BN-77/4024-16 Odlewnicze materiały formierskie, Bentonit. Oznaczenie zawartości montmorillonitu.
- Borzęcki, P. i Rzepa, G. 2012. Możliwości wykorzystania kopalni towarzyszących z wybranych złóż surowców skalnych Polski jako komponentów do budowy przesłon hydroizolacyjnych. *Górnictwo Odkrywkowe* 53 (1–2), s. 104–108.
- Emmerich i in. 2010 – Emmerich, K., Steudel, A., Schuhmann, R., Weidler, P.G., Ruf, F. i Sohling, U. 2010. Mineralogical and physicochemical characterization of a natural bleaching earth containing sepiolite suitable for fast filtration and bioseparation. *Clay Minerals* 45, pp. 477–488.
- Flörke i in. 1991 – Flörke, O.W., Graetsch, H., Martin, B., Röller, K. i Wirth, R. 1991. Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen* 163, pp. 19–42.
- Franus i in. 2000 – Franus, W., Manecki, A. i Wieser, T. 2000. Rancieite from clinoptilolite-montmorillonite claystones of the Scole Unit (the Polish Flysch Carpathians). *Mineralogia Polonica* 32 (1), pp. 48–59.
- Franus, W. i Wdowin, M. 2011. Removal of ammonium ions by selected natural and synthetic zeolites. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 26 (4), pp. 133–148.
- Gaśniński, A. i Sałaciński, R. 2011. Właściwości sorpcyjne pliczeńskich iłów z KWB „Bełchatów” do neutralizacji kationów metali ciężkich. *Szkło i Ceramika* 62 (5), s. 13–18.
- Janotka i in. 1996 – Janotka, I., Frankovská, Baslík, R. i Streško, V. 1996. Bentonite-based materials for environmental protection. *Geologica Carpathica – series clays* 5 (1–2), pp. 43–48.
- Kabata-Pendias, A. i Pendias, H. 1993. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 363 s.
- Koch, D. 2002. Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. *Applied Clay Science* 21, pp. 1–11.

- Kotlarczyk i in. 1986 – Kotlarczyk, J., Brożek, M. i Michalski, M. 1986. Diatomity polskich Karpat – występowanie, jakość, przeróbka i zastosowanie. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 2 (3–4), s. 497–523.
- Kubisz, J. i Żabiński, W. 1988. Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni. [W:] Bolewski A., Żabiński W. red. 1988. *Metody badań mineralów i skał*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne, s. 489–515.
- Langier-Kuźniarowa, A. 1967. *Termogramy mineralów ilastych*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne, 315 s.
- Pawloski, G.A. 1985. Quantitative determination of mineral content of geological samples by X-Ray diffraction. *American Mineralogist* 70, pp. 663–667.
- Meier, L.P. i Kahr, G. 1999. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetraamine. *Clays and Clay Minerals* 47 (3), pp. 386–388.
- Mozgawa, W. i Bajda, T. 2005. Spectroscopic study of heavy metals sorption on clinoptilolite. *Physics and Chemistry of Minerals* 31, s. 706–713.
- Myszka, R. 2013. *Dokumentacja geologiczna złoża łupków bentonitowych „Dylągówka-Zapady” w kat. C₁*. Kraków, GME Consulting Ryszard Myszka, 22 s. Materiały niepublikowane.
- Pawloski, G.A. 1985. Quantitative determination of mineral content of geological samples by X-Ray diffraction. *American Mineralogist* 70, pp. 663–667.
- Rajchel, J. 1990. Litostratygrafia osadów górnego paleocenu i eocenu jednostki skolskiej. Kraków, Zeszyty Naukowe AGH, *Geologia* 48, s. 1–113.
- Sohling i in. 2009 – Sohling, U., Ruf, F., Schurz, K., Emmerich, K., Steudel, A., Schuhmann, R., Weidler, P., Ralla, K., Riechers, D., Kasper, C. i Scheper, T. 2009. Natural mixture of silica and smectite as a new clayey material for industrial applications. *Clay Minerals* 44, pp. 525–537.
- Stoch, L. 1974. *Minerały ilaste*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne, s. 342–351.
- Stoch, L. 1988. Metody termiczne. [W:] Bolewski A., Żabiński W. (red.). *Metody badań mineralów i skał*. Warszawa, Wydawnictwa Geologiczne, s. 352–444.
- Wieser, T. 1969 – Clinoptilolite from Lower Eocene Variegated Shales of the external Flysch Carpathians, *Bull. Akad. Pol. Sci.* 17, pp. 123–129.
- Wieser, T. 1994. Zeolity – kopaliny XXI wieku. *Przegląd Geologiczny* 42 (6), s. 477–482.
- Wieser, T., 2008. Bentonity i iłowce klinoptilolitowo-montmorillonitowe Karpat fliszowych Polski. [W:] Kłapyta Z., Żabiński W. (red.). *Sorbenty mineralne Polski*. Kraków, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, s. 54–64.

CHARAKTERYSTYKA SUROWCOWA KOPALINY ILASTO-KRZEMIONKOWEJ ZE ZŁOŻA DYŁĄGÓWKA-ZAPADY (POLSKIE KARPATY FLISZOWE)

Słowa kluczowe

surowiec ilasto-krzemionkowy, Karpaty fliszowe, smektyty, montmorillonit, opal

Streszczenie

Badaniom zostały poddane trzy próbki z nieeksploatowanego dotąd złoża Dylągówka-Zapady. Charakterystyka surowcowa tych próbek, pochodzących z różnych głębokości złoża, polegała na określeniu ich składu fazowego (przy użyciu takich metod jak: analiza rentgenograficzna, spektroskopia w podczerwieni oraz analiza termiczna), składu chemicznego, ziarnowego oraz określenia właściwości sorpcyjnych. Badania te wykazały, że kopalina w przekroju pionowym złoża wykazuje zmienny skład chemiczny i mineralny, aczkolwiek generalnie jest zasobna w minerały grupy smektytu (montmorillonit). Zawartość tego minerału ilastego mieści się w przedziale 28–43%. Kolejną fazą

mineralną, która ma istotny wpływ na właściwości technologiczne omawianej kopaliny jest opal. Obecność tej fazy krzemionkowej została potwierdzona analizą rentgenograficzną i termiczną. Stwierdzono, że w próbkach pobranych z różnych głębokości złoża występuje zarówno opal-A jak i opal-CT. Ponadto, w próbce pobranej z nadkładu złoża, stwierdzono także obecność innego minerału wykazującego właściwości sorpcyjne, tj. zeolitu (klinoptilolit). Z występowaniem w badanej kopalinie podwyższonej ilości smektytów, opalu i zeolitów, wiąże się jej wybitna drobnoziarnistość i dobre właściwości sorpcyjne, co predysponuje ją do wykorzystania jako sorbentu różnego rodzaju zanieczyszczeń.

**CHARACTERISTICS OF THE CLAYEY-SILICEOUS ROCK FROM THE DYŁĄGÓWKA-ZAPADY DEPOSIT
(POLISH FLYSCH CARPATHIANS) AS A MINERAL RAW MATERIAL**

Key words

clayey-siliceous raw material, Polish Flysch Carpathians, smectite, montmorillonite, opal

Abstract

Examinations were carried out on three samples from the as yet unexploited Dylągówka–Zapady shale deposit. The samples represent various horizons of the deposit, from which the following characteristic features were determined: phase composition (using XRD analysis, infrared spectroscopy IS, and thermal analysis), chemical composition, grain-size distribution, and sorption properties. The results prove that the shales show vertical variability with respect to their chemical and mineral compositions, being generally rich in the minerals of the smectite group (montmorillonite). The content of this mineral ranges from 28 to 43%. The next mineral phase that significantly affects the technological properties of the prospective commodity is opal. This siliceous compound was identified with the XRD and DTA methods as two phases, i.e., opal-A and opal-CT. Additionally, in a sample collected from the overburden of the deposit, another mineral with sorption properties, i.e., clinoptilolite (group of zeolites), has been identified. The presence of higher amounts of smectite, opal, and zeolite results in the considerably fine grain size of the rocks as well as good sorption properties, being a potential sorbent of contaminants of various kinds.

