

CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNA I MINERALOGICZNA WYBRANYCH ŁUPKÓW POCHODZĄCYCH Z LEGNICKO-GŁOGOWSKIEGO OKRĘGU MIEDZIOWEGO

Alicja BAKALARZ

Politechnika Wroclawska, alicja.bakalarz@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących składu chemicznego oraz mineralogicznego próbek frakcji łupkowej rudy pochodzącej z dwóch różnych rejonów Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM) i eksploatowanej przez KGHM Polska Miedź S.A. Łupki pochodziły z rejonu Rudna oraz Polkowice. Szczegółowy skład mineralogiczny łupka z rejonu Rudnej określono za pomocą zautomatyzowanego systemu analiz mineralogicznych. Na podstawie analiz chemicznych, mineralogicznych oraz rentgenograficznych potwierdzono fakt, że w zależności od miejsca pochodzenia łupka, jego skład różni się zawartością miedzi, węgla organicznego oraz składem mineralogicznym.

WPROWADZENIE

Rudy miedzi z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego są zróżnicowane pod względem ilościowego udziału odmian rudy, składu petrograficznego oraz zawartości miedzi i pierwiastków towarzyszących. Wyróżnia się trzy odmiany litologiczne rudy: piaskowcową, łupkową i węglanową. Ze względu na wysoką zawartość miedzi (od kilku do kilkunastu procent), a także cennych pierwiastków towarzyszących, ruda łupkowa jest uznawana za najważniejszą spośród warstw litologicznych tworzących złożę (Łuszczkiewicz i in., 2006). Odmiana łupkowa zbudowana jest z czterech głównych składników petrograficznych: minerałów ilastych (~45%), węglanów (głównie dolomitu, ~40%), substancji organicznej (~6,9%) oraz kwarcu (~3,5%). W rudzie łupkowej wydzielono trzy główne odmiany: łupek ilasto-dolomitowy, dolomityczno-ilasty oraz ilasto-organiczny, będących w stosunku wagowym dwóch pierwszych do trzeciej jak 9:1. Wyższa zawartość miedzi występuje w łupkach ilastych (smolistych), które stanowią około 10% całości łupka, natomiast łupki dolomityczne (około 90% całości) zawierają znacznie mniejszą jej ilość (Kucha i Mayer, 2007). W składzie łupka dolomitycznego dominuje dolomit (~60%) a minerały ilaste stanowią około 30%. Pozostała część to substancja organiczna (~5%) i minerały siarczkowe miedzi (~5%). Łupek smolisty, natomiast, ma w swoim składzie głównie minerały ilaste (~70%), substancję organiczną (10%), około 5% węglanów i kwarcu. Pozostała część (10–15%) stanowią minerały siarczkowe miedzi. Ciemny kolor łupka ilasto-organicznego związany jest z obecnością substancji organicznej. W stosunku do pozostałych odmian, ruda łupkowa zawiera najwyższe zawartości miedzi i pierwiastków towarzyszących (Pb, Ag, Re, Se, Zn Co, Ni, As, Mo) (Salamon, 1976). Minerale miedzionośne występują jako ziarna o rozmiarze średnio 5–40 μm (Spalińska i in., 2007). Miąższość łupków waha się od 0,1 do 1,3 m, a zawartość miedzi

średnio wynosi 8%, czasami sięgając do kilkunastu procent (Konstantynowicz-Zielińska, 1990; Kucha i Mayer, 2007).

W poszczególnych Zakładach Wzbogacania Rud KGHM Polska Miedź S.A. zawartość rudy łupkowej w nadawie kierowanej do procesu flotacji różni się. Stanowi ona około 5,5, 5,9 i 8,1% nadawy do flotacji odpowiednio w O/ZWR: Rudna, Polkowice i Lubin (Łuszczkiewicz, 2000).

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

ANALIZY CHEMICZNE

Analizom chemicznym poddano łącznie 4 próbki rudy łupkowej: A, 1 i 2 pochodzące z obszaru ZG Rudna oraz próbka oznaczona jako M pochodząca z ZG Polkowice-Sieroszowice. Ponieważ każdą z próbek łupka otrzymano w postaci kilkunastocentymetrowych brył, przed wykonaniem analiz chemicznych próbki rud poddano kruszeniu w kruszarce szczękowej do uziarnienia poniżej 1 mm, a następnie, po pobraniu próbki uśrednionej o masie około 15 g, rozcierano ją w moździerzu agatowym do uziarnienia poniżej 0,100 mm. Tak przygotowane próbki na końcu przesiewano na sicie o wielkości oczka 0,100 mm.

Analizy chemiczne wykonano w akredytowanym laboratorium Centrum Badań Jakości Sp. z o.o. w Lubinie. Oznaczenie miedzi wykonano metodą miareczkowania jodometrycznego, a węgla organicznego metodą spektrometryczną IR. Dodatkowo dla łupka A oznaczono zawartości następujących pierwiastków: żelaza, srebra, ołowiu, manganu, niklu, kobaltu, cynku, siarki (wszystkie metodą spektrometrii emisyjnej ICP-OES) oraz węgiel ogólny (wysokotemperaturowe spalanie z detekcją IR).

W tabeli 1. zebrano dane dotyczące poszczególnych próbek rudy łupkowej oraz wyniki oznaczeń chemicznych miedzi oraz węgla organicznego. W tabeli 2. zebrano oznaczenia pozostałych pierwiastków dla próbki łupka A.

Tabela 1.
Opis próbek frakcji łupkowej rudy oraz wyniki analiz chemicznych Cu i C_{org}

| Nr lub oznaczenie próbki łupka | Miejsce pobrania | Rok pobrania | Zawartość pierwiastka, % | |
|--------------------------------------|-------------------------------|--------------|--------------------------|---|
| | | | Miedź, Cu | Węgiel organiczny, C _{org} |
| A | ZG Rudna | 2012 | 6,28 | 9,86 |
| 1 | ZG Rudna | 2013 | 2,29 | 9,04 |
| 2 | ZG Rudna | 2013 | 4,76 | 8,57 |
| M | ZG Polkowice- Sieroszowice | 2014 | 7,11 | 8,26 |

Tabela 2.
Wyniki oznaczeń wybranych pierwiastków w łupku A

| Fe, % | Ag, ppm | Pb, % | Mn, ppm | Ni, ppm | Co, ppm | Zn, ppm | S, % | C _{org} % |
|-------|---------|-------|---------|---------|---------|---------|------|--------------------|
| 2,62 | 534 | 1,95 | 1438 | 221 | 131 | 1859 | 3,93 | 13,02 |

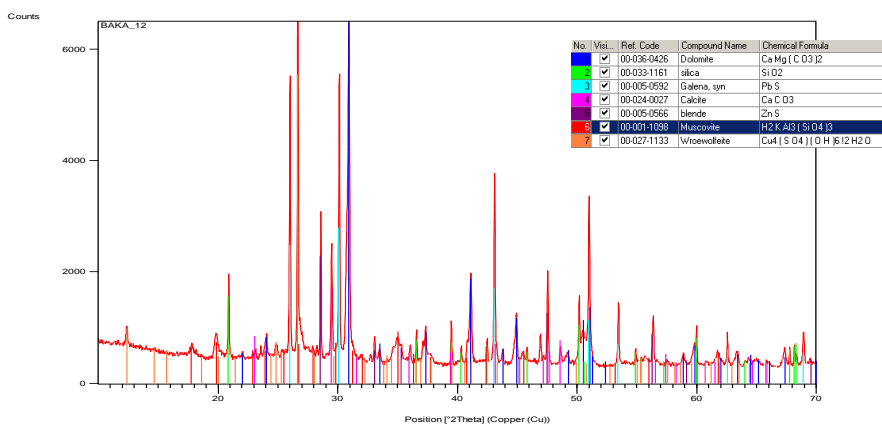
Jak wynika z wykonanych analiz chemicznych (tabela 1.), w zależności od miejsca jak i czasu pobrania, łupki różnią się między sobą zawartościami dwóch głównych składników jakim jest miedź i węgiel organiczny. Zawartość miedzi waha się w granicach od 2,26 do 7,11%. Mniejsze różnice zanotowano dla węgla organicznego: 8,26–9,86%.

Analizując zawartości wybranych pierwiastków w łupku A (tabela 2.), stwierdzono dosyć wysokie zawartości węgla ogólnego, siarki, żelaza, ołowiu, srebra, cynku, manganu i niklu. Analizując dane literaturowe dotyczące średnich zawartości pierwiastków w łupkach miedzionośnych (Konstantynowicz-Zielińska, 1990) można zauważyć znaczące różnice w zawartościach analizowanych składników.

BADANIE RENTGENOGRAFICZNE

Dla próbek łupka oznaczonych jako A i M wykonano badania rentgenograficzne. Analizy dyfraktometryczne wykonano w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN im. Włodzimierza Trzebiatowskiego we Wrocławiu. Pomiarów wykonano za pomocą dyfraktometru X'Pert Pro firmy PANalytical przy użyciu lampy miedzianej ($\lambda=0,15418$ nm) w geometrii odbiciowej Bragga-Brentano z liniowym licznikiem półprzewodnikowym PIXcel. Procedurę wyszukiwania faz krystalicznych z bazy danych proszkowych przeprowadzono za pomocą programu HighScore Plus w oparciu o bazę danych ICDD PDF-2 (wersja z roku 1997).

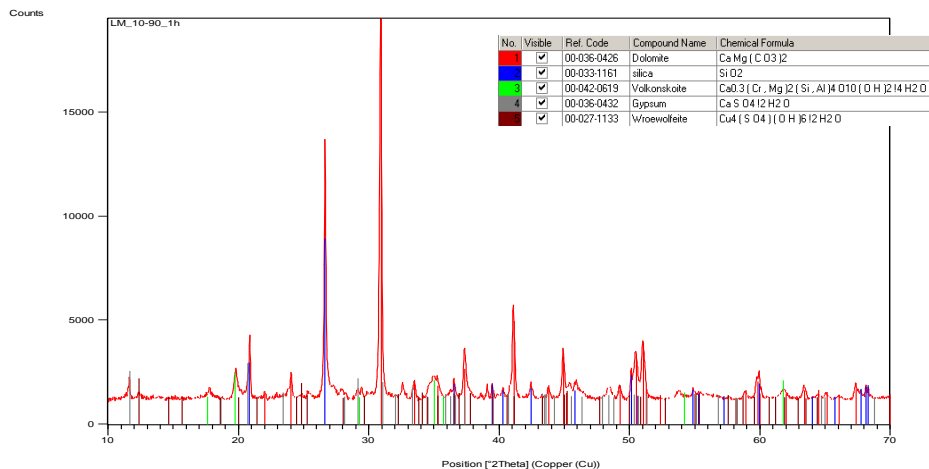
Wyniki, w postaci dyfraktogramów, przedstawiono na rys. 1 i 2.



Rysunek 1.

Dyfraktogram rentgenowski próbki rudy łupkowej A; — dolomit (36-0426), — krzemionka (33-1161), — galena (05-0592), — kalcyt (24-0027), — blenda cynkowa (05-0566), — muskowitz (01-1098), — wroewolfeit $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (27-1133)

Porównanie dyfraktogramów próbek A i M pokazuje, że głównymi fazami krystalicznymi występującymi w obu próbkach są dolomit i krzemionka. Próbka A zawiera również duże ilości galeny i kalcytu, których nie ma w próbce M. Fazy mniejszościowe w próbce A to blenda cynkowa, muskowitz i wroewolfeit, natomiast w próbce M volkonskoit, gips i wroewolfeit. O ile identyfikacja faz większościowych nie wydaje się budzić wątpliwości, o tyle przypisanie pików dyfrakcyjnych do odpowiednich mniejszościowych faz krystalicznych nie musi być całkowicie jednoznaczne, ze względu na nierozróżnialność izomorficznych struktur krystalicznych o zbliżonych parametrach sieci krystalicznej.



Rysunek 2.

Dyfraktogram rentgenowski próbki rudy łupkowej M; — dołomit (36-0426), — krzemionka (33-1161), — volkonskoit $\text{Ca}_{0,3}(\text{Cr}, \text{Mg})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (42-0619), — gips (36-0432), — wroewolfeit $\text{Cu}_4(\text{S O}_4)_6(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (27-1133)

ANALIZA MINERALOGICZNA

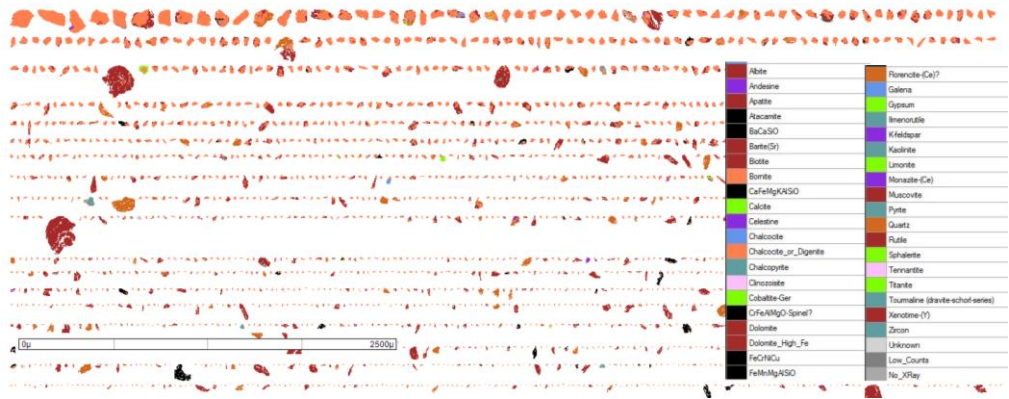
Szczegółowej analizie mineralogicznej poddano próbkę A. Badanie zostało wykonane za pomocą zautomatyzowanego systemu analiz mineralogicznych *Mineral Liberation Analysis* (MLA) z użyciem Modelu 650 o rozdzielczości 1,2 μm . Wyniki analiz zestawiono w tabeli 3., a na rys. 3. i 4. pokazano przykładowe zdjęcia minerałów siarczkowych obecnych w analizowanej próbce, uszeregowanych według rosnącej powierzchni przekroju.

Tabela 3.

Skład mineralogiczny próbki łupka A, dla której rzeczywista zawartość minerałów siarczkowych wynosi 18,53% oraz rozkład minerałów siarczkowych przy założeniu, że sumaryczna zawartość wszystkich siarczków stanowi 100%

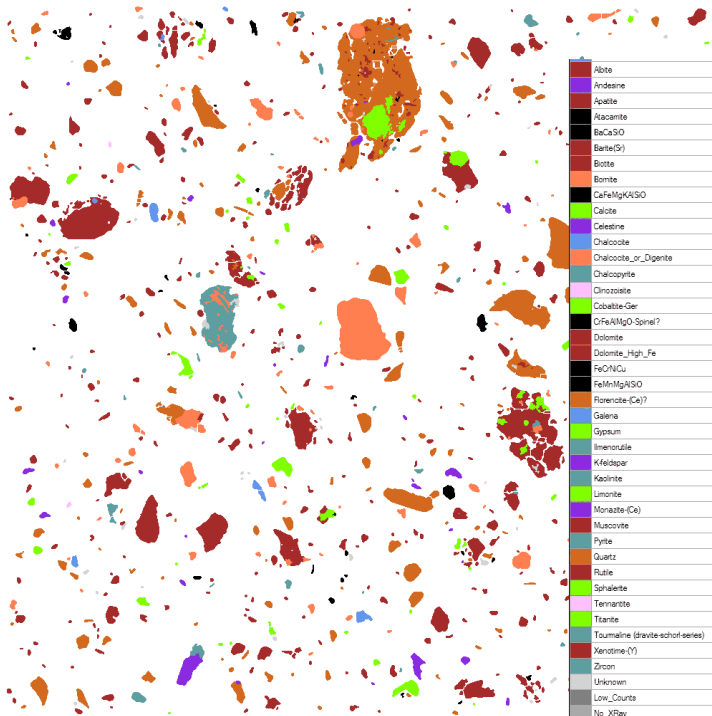
| minerał | zawartość, % | rozkład minerałów siarczkowych, % |
|---------------------|--------------|-----------------------------------|
| bornit | 14,80 | 79,87 |
| kwarc | 10,11 | - |
| dołomit | 7,55 | - |
| skalenie | 6,39 | - |
| piryt | 1,82 | 9,82 |
| chalkopiryt | 0,89 | 4,80 |
| galena | 0,48 | 2,59 |
| kubanit | 0,29 | 1,57 |
| sfaleryt | 0,16 | 0,86 |
| chalkozyn+digenit | 0,06 | 0,32 |
| tennantyt | 0,02 | 0,11 |
| covellin | 0,01 | 0,05 |
| inne glinokrzemiany | 49,34 | - |
| pozostałe* | 8,08 | - |

* głównie kalcyt, apatyt i limonit



Rysunek 3.

Przykład obrazu MLA ziarn bornitu uszeregowanych według rosnącej powierzchni przekroju w próbce łupka A



Rysunek 4.

Przykład obrazu MLA ziarn minerałów obecnych w próbce łupka A

Ponad połowę łupka A stanowią minerały z grupy glinokrzemianów. Ponadto łupek ten zawiera spore ilości dolomitu i kwarcu. Spośród minerałów siarczkowych łupek A zawiera najwięcej bornitu (blisko 15%) oraz mniejsze ilości chalkopirytu i galeny. Jako pozostałe minerały oznaczono, między innymi, kalcyt, apatyt i limonit.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, że skład chemiczny łupków znacząco zależy od miejsca ich pochodzenia, o czym świadczą zróżnicowane zawartości miedzi oraz węgla organicznego w badanych próbkach łupków, wynoszące odpowiednio 2,29–7,11% i 8,26–9,86%. Próbki łupków pobrane w tych samym rejonie również charakteryzuje różny skład chemiczny. W wyniku analizy głównych faz krystalicznych próbek łupków pochodzących z rejonu ZG Polkowice-Sieroszowice oraz Rudna stwierdzono, że próbki te posiadają takie same główne fazy krystaliczne (dolomit i krzemionka), a próbka A z rejonu Rudnej zawiera dodatkowo galenę i kalcyt. Analiza wykonana za pomocą zautomatyzowanego systemu analiz mineralogicznych MLA pokazała, że badany łupek A pochodzący z obszaru ZG Rudna w swoim składzie zawiera blisko 50% glinokrzemianów, ponad 10% kwarcu oraz sumarycznie ponad 18% minerałów siarczkowych, głównie bornitu, pirytu, chalkopirytu i galeny.

Ze względu na złożony charakter oraz znaczne zróżnicowanie w składzie chemicznym, a tym samym i mineralogicznym, wszelkie prace oraz badania związane z zastosowaniem/użyciem łupków pochodzących z Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego wymagają wykonania wcześniejszych dokładnych badań składu chemicznego oraz mineralogicznego.

PODZIĘKOWANIA

Podziękowania kieruję do Prof. dr. hab. Marka Wołczyra z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN im. Włodzimierza Trzebiatowskiego we Wrocławiu za wykonanie badań rentgenograficznych próbek łupków oraz konsultacje naukowe. Dziękuję dr inż. Magdalenie Duchnowskiej za udostępnienie wyników analiz chemicznych łupka M.

Praca była częściowo realizowana w ramach zlecenia statutowego Politechniki Wrocławskiej nr S40082 oraz S40166.

LITERATURA

- Konstantynowicz-Zielińska J., 1990, *Petrografia i geneza łupków miedzionośnych monokliny przedsudeckiej*. Rudy i Metale Nieżelazne. 35, 5–6, 128–133.
- Kucha H., Mayer W., 2007, *Geochemia*. W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, KGHM Cuprum Sp. z o.o. CBR, Lubin, 197–207.
- Łuszczkiewicz A., 2000, *Wykorzystanie frakcji czarnych łupków miedzionośnych z rud z rejonu lubińsko-głogowskiego*. W: Współczesne problemy przeróbki rud miedzi w Polsce, Wyd. Komitet Górnictwa PAN i KGHM Polska Miedź S.A., Polkowice, 137–156.
- Łuszczkiewicz A., Konopacka Ż., Drzymała J., 2006, *Flotacja czarnych łupków z lubińskich rud miedzi*. BIOPROCOP'06, Materiały konferencji: Perspektywy zastosowania technologii bioługowania do przerobu rud miedzi zawierających łupki, Lubin, 29–47.
- Salamon W., 1976, *Metale szlachetne w czarnych łupkach Monokliny Przedsudeckiej*. Rudy i Metale Nieżelazne, 21, 12, 472–477.
- Spalińska B., Stec R., Sztaba K., 2007, *Miejsce i rola przeróbki rudy w kompleksie technologicznym KGHM Polska Miedź S.A.* W: Monografia KGHM Polska Miedź S.A., Praca zbiorowa pod redakcją A. Piestrzyńskiego, KGHM Cuprum Sp. z o.o. CBR, Lubin, 463–472.