

Próba klasyfikacji łupków Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego na podstawie zawartości węglanów, minerałów ilastych, węgla organicznego oraz miedzi

Jan Drzymala^{*}, Piotr Karwowski^{*}, Kamil Borowski^{*},
Paulina M. Pązik^{*,**}, Przemysław B. Kowalczuk^{*,***}

^{*} Politechnika Wrocławska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, jan.drzymala@pwr.edu.pl

^{**} University of Exeter, Camborne School of Mines

^{***} Norwegian University of Science and Technology, Department of Geoscience and Petroleum

Streszczenie

Wykorzystując dane dotyczące składu chemicznego łupków, a w szczególności zawartości w nich CO₂ w postaci węglanów, Al₂O₃ w formie minerałów ilastych, miedzi metalicznej obecnej w minerałach siarczkowych, a także C_{org} w postaci substancji organicznej, dokonano klasyfikacji, w formie graficzno-chemicznej, łupków cechsztyńskich z obszaru Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Do sporządzenia klasyfikacji wykorzystano obecnie istniejące podziały, które ujednotaczono i uzupełniono. W proponowanej klasyfikacji szczególną rolę przypisano zawartości węglanów charakteryzowanej na podstawie ilości dwutlenku węgla. Na bazie sporządzonej klasyfikacji opisano szereg łupków, które do tej pory były wielokrotnie badane i opisywane w literaturze, zwłaszcza pod kątem ich flotacji spienaczami. Proponowana w tej pracy klasyfikacja dzieli łupki na dolomityczne, dolomityczno-ilaste, ilasto-dolomityczne oraz ilaste. Każda z tych odmian może być nisko, średnio i wysokowęglowa oraz nisko, średnio i wysokomiedziową. Przedstawiona klasyfikacja łupków otwiera wiele nowych możliwości badawczych i praktycznych, prowadzących do lepszego poznania ich właściwości, zwłaszcza flotacyjnych.

Wprowadzenie

Występujące na terenie Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM) łupki cechsztyńskie znane są w literaturze światowej jako Kupferschiefer (Vaughan i inni, 1989). Łupki są przedmiotem zainteresowania naukowców i praktyków od niepamiętnych czasów (Agricola, 1950; 2000; Ptaszyńska et al., 2016). Obszar występowania Kupferschiefer jest bardzo rozległy i pokrywa się z zarysem morza cechsztyńskiego, obejmującego znaczny obszar Polski i Niemiec, aż po Litwę na północnym wschodzie i Anglię na północnym zachodzie (Vaughan i inni, 1989).

Łupki cechsztyńskie są bardzo zróżnicowane co do składu i budowy. Podstawowe składniki Kupferschiefer to dolomit, minerały ilaste, substancja organiczna i minerały metali (Tomaszewski, 1985). Łupek zawiera także kwarc w ilości 20–24% (Konstantynowicz, 1959) lub 20–40% (Salski, 1968). Według Tomaszewskiego (1985) dolomit występuje w postaci drobnych ziaren ułożonych w cienkie smużki, a substancja ilasta jest rozproszona wśród ziaren dolomitowych tworząc cienkie falisto-równoległe smużki między laminami dolomitowymi. Trzecim ważnym składnikiem łupka jest substancja organiczna, a czwartym minerały siarczkowe. Tomaszewski (1985) klasyfikuje łupki w oparciu o obserwacje, że tworzą one szereg form przejściowych w kierunku stropu od łupka ilastego, występującego

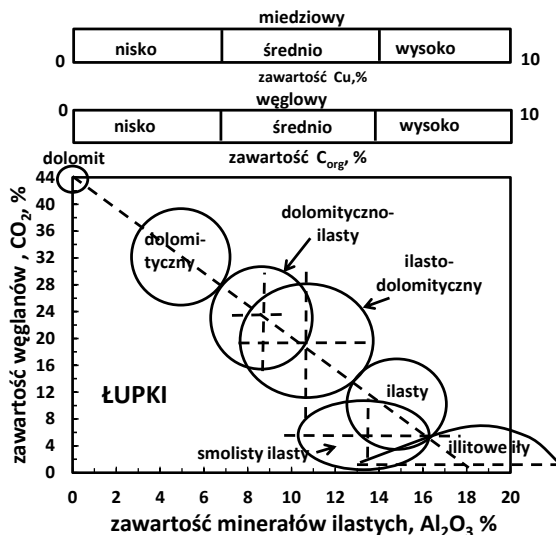
zaraz nad piaskowcami, do łupka dolomitycznego. Ten podział to łupek ilasty, dolomityczno-ilasty, ilasto dolomityczny i dolomityczny. Według Salskiego (1968) profil serii łupków dolnocechsztyńskich jest następujący: dolomit (zwykle silnie zailony), laminowany dolomit ilasty, łupek ilasto-dolomityczno-bitumiczny, łupek ilasto-dolomityczny o podzielności płytkowej, łupek ilasto-bitumiczny (smolisty) o budowie blaszkowej, warstwa dolomitu szarego, piaskowiec białego spągowca. Z kolei według Kijewskiego i Leszczyńskiego (2010) łupki występujące w LGOM można podzielić na łupki czarne lub ciemnoszare ilasto-bitumiczne zwane smolącymi, ilasto-dolomityczne, dolomityczne oraz łupki margliste. Łupki smolące mają największą procentową zawartość miedzi, przeliczoną na pierwiastkową, która według Kijewskiego i Leszczyńskiego (2010) dochodzi niekiedy nawet do 10%

Z tego pobieżnego przeglądu prac o łupkach wynika, że względu na znaczące zróżnicowanie właściwości łupka, stosowane dotąd jego klasyfikacje nie są uniwersalne i spójne, oraz że podział na klasy zależy od tego jakiemu celowi ma to służyć.

Łupek jest użytecznym składnikiem polskich rud miedzi, podczas gdy obecność w nich substancji węglowej powoduje problemy przemysłowe. Jedną z metod, która może się okazać użyteczna do ich wydzielenia, jest preflotacja, polegająca na flotacji rudy miedzi zawierającej łupek w obecności tylko spieniaczy. Ponieważ zawartość węgla organicznego (C_{org}) w łupkach jest bardzo zróżnicowana, musi to mieć wpływ na ich flotowalność w obecności spieniaczy. Istnieje zatem pilna potrzeba podziału łupka na rodzaje, tak aby można było badać, a potem przewidywać procesy przemysłowe wzbogacania rud w oparciu o zawartości różnych rodzajów łupków. Jest łatwe do przewidzenia, że flotacja łupka smolistego będzie znacznie łatwiejszą niż na przykład łupka dolomitycznego. Dlatego celem tej pracy jest stworzenie wieloparametrowej, ale i z konieczności zgrubnej, klasyfikacji łupka, która będzie użyteczna przede wszystkim pod kątem zdolności łupka do flotacji za pomocą wyłącznie spieniaczy.

Klasyfikacja łupka

Wiedząc, że najważniejszymi składnikami łupków są węglany, minerały ilaste, węgiel organiczny i minerały miedzi, można pokusić się o zgrubną graficzną klasyfikację łupków na podstawie tych właśnie składników. Klasyfikację taką przedstawiono na rys. 1. Klasyfikacja ta opiera się na istniejących już podziałach, które zostały oparte na zawartości węglanów oraz wzbogacone w ilość miedzi i węgla organicznego C_{org} w łupku. Kalibracji stworzonej klasyfikacji dokonano wykorzystując dane o składzie chemicznym, a dokładniej procentowej zawartości CO_2 i Al_2O_3 , wybranych łupków (Salski, 1968) i frakcji ilastej gleb zawierających głównie illit (Cieśla i Dąbkowska-Naskręt; 1983). Na rysunku 1. dane Cieśli i Dąbkowskiej-Naskręt (1983) zaznaczono liniami przerywanymi. Proponowana klasyfikacja, podobnie jak czyni to wielu autorów (Salski, 1968; Tomaszewski, 1985; Kijewski i Leszczyński, 2010) dzieli łupki przede wszystkim na ilaste, ilasto-dolomityczne, dolomityczno-ilaste oraz dolomityczne. W proponowanym w tej pracy ujęciu łupki zyskują dodatkowe określenie, w zależności od zawartości węgla organicznego i miedzi. Zatem łupki zawierające substancje organiczne i minerały Cu mogą być dodatkowo nisko, średnio i wysokowęglowe oraz słabo, średnio i wysokomiedziowe. Pełną proponowaną uproszczoną klasyfikację łupków podano także w tabeli 1.



Rys. 1. Graficzno-chemiczna klasyfikacja miedziowo- i węglonośnych łupków oparta na zawartości C_{org} , Cu, CO_2 oraz Al_2O_3 . Mineralogicznie czysty illit ($K_{0,65}Al_2O[Al_{0,65}Si_{3,35}O_{10}(OH)_2]$, Manecki, 2004) zawiera 30,15% Al_2O_3 , gliny illitowe posiadają od 13 do 23 (średnio 18%) Al_2O_3 (Cieśla i Dąbkowska-Naskręt, 1983), czysty dolomit zawiera 44% CO_2 . Kalibracji klasyfikacji (linie przerywane reprezentują zawartości) i podział łupka dokonano z wykorzystaniem danych Salskiego (1968)

Tabela 1. Klasyfikacja łupków cechsztyńskich ze względu na zawartość w nich minerałów ilastych w postaci Al_2O_3 , węglanów w postaci CO_2 oraz zawartość C_{org} i Cu

ŁUPEK ze względu na zawartość minerałów ilastych i węglanów w przeliczeniu odpowiednio na Al_2O_3 i CO_2	ŁUPEK Dalszy podział ze względu na zawartość minerałów miedzi w przeliczeniu na miedź (Cu)	ŁUPEK Równoległy do Cu dalszy podział ze względem na zawartość substancji organicznej w przeliczeniu na węgiel organiczny (C_{org})
Ilasty	– niskomiedziowy (0–3,33% Cu) – średniomiedziowy (3,34–6,66% Cu) – wysokomiedziowy (6,67–10% Cu)	– niskowęglowy (0–3,33% C_{org}) – średniowęglowy (3,34–6,66% C_{org}) – wysokowęglowy (6,67–10% C_{org})
Ilasto-dolomityczny	– niskomiedziowy (0–3,33% Cu) – średniomiedziowy (3,34–6,66% Cu) – wysokomiedziowy (6,67–10% Cu)	– niskowęglowy (0–3,33% C_{org}) – średniowęglowy (3,34–6,66% C_{org}) – wysokowęglowy (6,67–10% C_{org})
Dolomityczno-ilasty	– niskomiedziowy (0–3,33% Cu) – średniomiedziowy (3,34–6,66% Cu) – wysokomiedziowy (6,67–10% Cu)	– niskowęglowy (0–3,33% C_{org}) – średniowęglowy (3,34–6,66% C_{org}) – wysokowęglowy (6,67–10% C_{org})
Dolomityczny	– niskomiedziowy (0–3,33% Cu) – średniomiedziowy (3,34–6,66% Cu) – wysokomiedziowy (6,67–10% Cu)	– niskowęglowy (0–3,33% C_{org}) – średniowęglowy (3,34–6,66% C_{org}) – wysokowęglowy (6,67–10% C_{org})

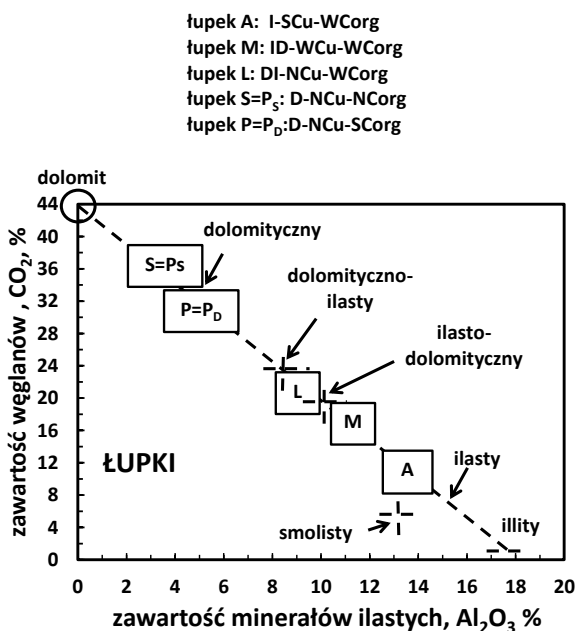
Identyfikacja wybranych łupków cechsztyńskich

Istnieje wiele prac, w których badano łupki dla określenia i opisu ich naturalnej hydrofobowości oraz flotowalności (Drzymała i Kowalczyk, 2014; Kowalczyk i Drzymała, 2016). Ponieważ łupki te mają bardzo zróżnicowany skład, ich właściwości, zwłaszcza

flotacyjne, są także bardzo różne. Najczęściej badane łupki są określane jakimś symbolem i opisem słownym, co jest mało precyzyjne. Zaproponowana klasyfikacja łupków LGOM pozwala zatem na bardziej precyzyjne ich przypisywanie do danej grupy i porównywanie. W celu przypisania danego łupka do jednej z proponowanej klas, formalnie należy znać zawartości Cu, C_{org} oraz węglanów, a także minerałów ilastych (illitu). Jednakże, ze względu na liniową zależność pomiędzy ilością CO_2 a Al_2O_3 (rys. 1), możliwa jest nieco uproszczona, ciągle mając sens, klasyfikacja łupków oparta tylko na zawartościach węglanów.

Przypisanie klasy łupkom, które były już badane pod kątem flotowalności i hydrofobowości, ale nie wykonano dla nich pełnej analizy mineralogicznej i chemicznej, można dokonać wykorzystując zaproponowanej w tej pracy klasyfikacji. Dokonano tego dla łupków określanych w publikacjach jako A, M (Bakalarz, 2014), P_D , P_S , L (Kurkiewicz, 2017) oraz P (Nowak, 2017). Zawartość węgla organicznego C_{org} (TOC) łupków oznaczono w Laboratorium Przeróbki Kopalni Politechniki Wrocławskiej z wykorzystaniem analizatora węgla i siarki firmy ELTRA, model CS-580. Zawartość CO_2 określono metodą wyznaczania tak zwanego Z_{max} (maksymalna ilość kwasu potrzebna na 100% rozkład węglanów) w reakcji łupka z kwasem siarkowym, opisaną przez Kowalczyka i Chmielewski (2016). Ilość miedzi determinowano metodą fluorescencji rentgenowskiej XRF przy użyciu spektrometru rentgenowskiego EDXRF PANalytical Epsilon 3X wraz z oprogramowaniem EPSILON 3 Software LTU. W załączniku 1. podano rentgenogramy rozpatrywanych łupków i ich opis.

Na rysunku 2. przedstawiono charakterystykę wybranych łupków cechsztyńskich, natomiast wyniki przypisania do typu przedstawiono w tabeli 2. Z tabeli 2. wynika, że istnieje możliwość klasyfikacji łupków LGOM opierając się na trzech parametrach chemicznych, to jest zawartości CO_2 , Cu i C_{org} .



Rys. 2. Charakterystyka wybranych łupków cechsztyńskich

Tabela 2. Charakterystyka i klasyfikacja rozpatrywanych łupków

Symbol łupka	Cu,%	C _{org} ,%	Z _{max} , g/kg	CO ₂ , %	Rodzaj łupka
A	6,29*	9,86*	256	11,49	Łupek ilasty wysokowęglowy i wysokomiedziowy
M	7,11*	8,26*	364	16,34	Łupek ilasto-dolomityczny wysokowęglowy i wysokomiedziowy
P, P _D	0,831	5,34	686	30,80	Łupek dolomityczno-ilasty średniowęglowy i niskomiedziowy
P _s ; S	0,575; 0,590	0,57; 0,53	841; 736	37,76; 33,04	Łupek dolomityczny niskowęglowy i niskomiedziowy
L	1,13	7,45	451	20,25	Łupek ilasto-dolomityczny wysokowęglowy i średniomiedziowy

* Bakalarz (2014)

Podsumowanie

Informacja o składzie chemicznym łupka cechsztyńskiego może być przydatna do dokonania jego klasyfikacji, wykorzystując zawartości węglanów, minerałów ilastych oraz miedzi i węgla organicznego C_{org}. Klasyfikacja łupków otwiera wiele nowych możliwości badawczych i praktycznych, prowadzących do lepszego poznania ich właściwości i określenia, na przykład, sposobów wzbogacania łupków metodą flotacyjną.

Podziękowania

Autorzy dziękują profesorowi M. Wołczyrowi z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu za cenne uwagi oraz widma rentgenowskie łupków. Praca powstała dzięki finansowemu wsparciu zlecenia Prace Statutowe Politechniki Wrocławskiej 0401/0124/16.

Literatura

- AGRICOLA, G., *De Re Metallica*, 1950 (przekład wydania łacińskiego roku z 1556 na język angielski, Herbert C. Hoover i Lou H. Hoover, 1950, Dover Publications Inc. Wersja elektroniczna: <https://ia800209.us.archive.org/5/items/deremetallica50agri/deremetallica50agri.pdf>, 638 stron.
- AGRICOLA, G., *De Re Metallica*, 2000 (przekład na język polski, Jerzy Agricola, *O górnictwie i hutnictwie*), Jelenia Góra, Muzeum Karkonoskie, 528 stron.
- BAKALARZ A., 2014, *Charakterystyka chemiczna i mineralogiczna wybranych łupków pochodzących z LGOM*, 2014. [W:] *Łupek miedzionośny*, Drzymała J., Kowalczyk P.B. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 13–18.
- CIEŚLA, W., DĄBKOWSKA-NASKRĘT, H., 1983. *Skład Chemiczny frakcji ilastej gleb wytwarzanych z glin zwalowych moren dennych niziny wielkopolskiej*, *Roczniki Gleboznawcze*, 34 (3), 37–54.
- DRZYMAŁA, J., KOWALCZYK, P.B., (red.), 2014, *Łupek miedzionośny*, WGGG PWr, Wrocław.
- KIJEWSKI P., LESZCZYŃSKI R., 2010. *Węgiel organiczny w rudach miedzi – znaczenie i problemy*. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk, 79, 131–146.
- KONSTANTYNOWICZ, E., 1959, *Złoża rud miedzi w strefie przedsudeckiej*, *Rudy i Metale Nieżelazne*, 4(1), 4–10.
- KOWALCZYK P.B., DRZYMAŁA J. (red.), 2016, *Łupek miedzionośny II*, WGGG PWr, Wrocław.
- KOWALCZYK, P.B., CHMIELEWSKI T., 2016, *Przemiany mineralogiczne w procesach nieutleniającego i atmosferycznego ługowania frakcji łupkowej rudy miedzi*, [W:] *Łupek*

- miedzionośny II, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 97–104 <http://dx.doi.org/10.5277/lupek1612>.
- KURKIEWICZ, S., 2017, *Flotometryczna hydrofobowość łupka miedzionośnego w obecności soli*, praca inżynierska, opiekun T. Ratajczak, WGGG, Politechnika Wrocławska.
- MANECKI, A., 2004, *Encyklopedia minerałów*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.
- NOWAK, J., 2017, *Flotacja łupka miedzionośnego w obecności dekstryn*, opiekun J. Drzymała WGGG, Politechnika Wrocławska.
- PTASZYŃSKA A., MASTALERZ M., HUPKA J., 2016, *Właściwości i heterogeniczność skały łupkowej*, [W:] *Łupek miedzionośny II*, Kowalczyk P.B., Drzymała J. (red.), WGGG PWr, Wrocław, 2016, 7–29.
- SALSKI, W., 1968, *Charakterystyka litologiczna i drobne struktury łupków miedzionośnych monokliny przedsudeckiej*, *Kwartalnik Geologiczny*, 12(4), 856–872.
- TOMASZEWSKI, J.B., 1985, *Problemy racjonalnego wykorzystania rud miedziowo-polimetalicznych ze złoży monokliny przesudeckiej*, *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 17, 131–141.
- VAUGHAN, D. J., SWEENEY, M., FRIEDRICH, G., DIEDEL, R., HARANCZYK, C., 1989, *The Kupferschiefer: an overview with an appraisal of the different types of mineralization*, *Economic Geology*, 84, 1003–1027.

Załącznik 1. Rentgenogramy badanych łupków oraz ich omówienie

- P Dominują dolomit, kalcyt i kwarc. Jest nieco galeny i blendy cynkowej.
- M Dominują dolomit, galena i kwarc.
- A Dominują dolomit i kwarc. Nieco galeny i kalcytu.
- L Najbardziej złożona próbka. Występują w niej wszystkie możliwe w tej serii fazy: dużo kwarcu, dużo dolomitu, sporo galeny, mniej kalcytu i blendy cynkowej
- P_S Próbka składa się głównie z kalcytu i dolomitu. Kwarcu jest bardzo mało.
- P_D Dominuje dolomit z powiększonymi parametrami sieci (ankeryt). Innych faz jest znacznie mniej: widać nieco kwarcu, galeny i kalcytu.

