



Ewa LEWICKA*

Wpływ składu chemicznego leukogranitów z rejonu Sobótka (Dolny Śląsk) na barwę uzyskanych z nich tworzyw ceramicznych

Streszczenie: Artykuł przedstawia rezultaty kolejnego etapu badań próbek leukogranitów pochodzących ze złóż zlokalizowanych w masywie Strzegom-Sobótka na Dolnym Śląsku: Pagórki Wschodnie, Pagórki Zachodnie, Stary Łom i Strzeblów I. Celem prowadzonych prac jest ustalenie przyczyn zróżnicowania barwy próbek po wypaleniu w 1200°C. Omawiany etap obejmował wykonanie pełnej analizy chemicznej na zawartość pierwiastków głównych i śladowych wszystkich próbek oraz badania metodą spektroskopii mössbauerowskiej dwóch z nich. Analiza składu chemicznego wykazała, że najciemniejszym zabarwieniem charakteryzują się próbki o najwyższych zawartościach składników barwiących: Fe_2O_3 , MnO , Th, U, Ce i Nd oraz V, przy relatywnie niskim udziale TiO_2 . Badania mössbauerowskie ujawniły przewagę ilościową Fe^{2+} nad Fe^{3+} w próbce o ciemniejszej barwie i wysokim udziale Fe_2O_3 , podczas gdy parametry jej widma sugerują, że Fe^{2+} może zajmować pozycję oktaedryczną, co prawdopodobnie jest źródłem zimnego błękitnawego odcienia. W drugiej z analizowanych próbek, o niższej zawartości Fe_2O_3 i relatywnie wysokim udziale TiO_2 , Ce i Nd, dominują natomiast kationy Fe^{3+} przypuszczalnie w koordynacji tetraedrycznej, powodując jej ciepły, czerwony odcień. Powyższe obserwacje i uzyskane wyniki badań skłaniają do stwierdzenia, że pojawienie się określonego zabarwienia próbek po wypaleniu należy wiązać z obecnością jonów metali przejściowych na różnym stopniu utlenienia, niektórych REE i aktywności w strukturze minerałów.

Słowa kluczowe: leukogranity, metale przejściowe, spektroskopia mössbauerowska

The examinations of the influence of chemical composition of leucogranites from the Sobótka Region on the color of the obtained ceramic bodies

Abstract: The article presents the results of successive stage of research of leucogranite samples coming from deposits of leucogranites located in the Strzegom-Sobótka massif in Lower Silesia: Pagórki Wschodnie, Pagórki Zachodnie, Stary Łom, and Strzeblów I. The goal of this examination is establishing the causes of color variation of these

* Dr inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków; e-mail: lewicka@min-pan.krakow.pl

samples after firing at 1200°C. This step encompassed a detailed chemical analysis for main and trace elements contents of all investigated samples as well as Mössbauer studies of two of them. The chemical analysis reveals that the darkest samples are characterized by the highest contents of the following coloring components: Fe₂O₃, MnO, Th, U, Ce, Nd, and V, accompanied by a relatively low amount of TiO₂. The Mössbauer studies demonstrated the quantitative predominance of Fe²⁺ over Fe³⁺ in the sample of relative darker hue with a high content of Fe₂O₃, while its spectra parameters suggest that Fe²⁺ is located in octahedral coordination that can result in cold blue tint. Cations Fe³⁺ (located probably in the tetrahedral position) prevail in the other analyzed sample that contain less Fe₂O₃ and a relatively high content of TiO₂, Ce, and Nd. This probably causes a warm, reddish shade of the sample. The above-mentioned observations and examinations lead to the finding that the color of the analyzed samples after firing originates from ions of transition elements of various valence states, as well as some REE and actinides in the structure of minerals.

Keywords: leucogranites, transition metals, Mössbauer spectroscopy

Wprowadzenie

Przedmiot badań, których wyniki zostaną zaprezentowane w artykule, stanowiło 19 próbek skał pochodzących z czterech złóż zlokalizowanych w masywie granitoidowym Strzegom-Sobótka na Dolnym Śląsku, tj.: Pagórki Wschodnie (PW), Pagórki Zachodnie (PZ), Stary Łom (SL) i Strzeblów I (SI) (rys. 1). Reprezentują one utwory o charakterze leukokra-



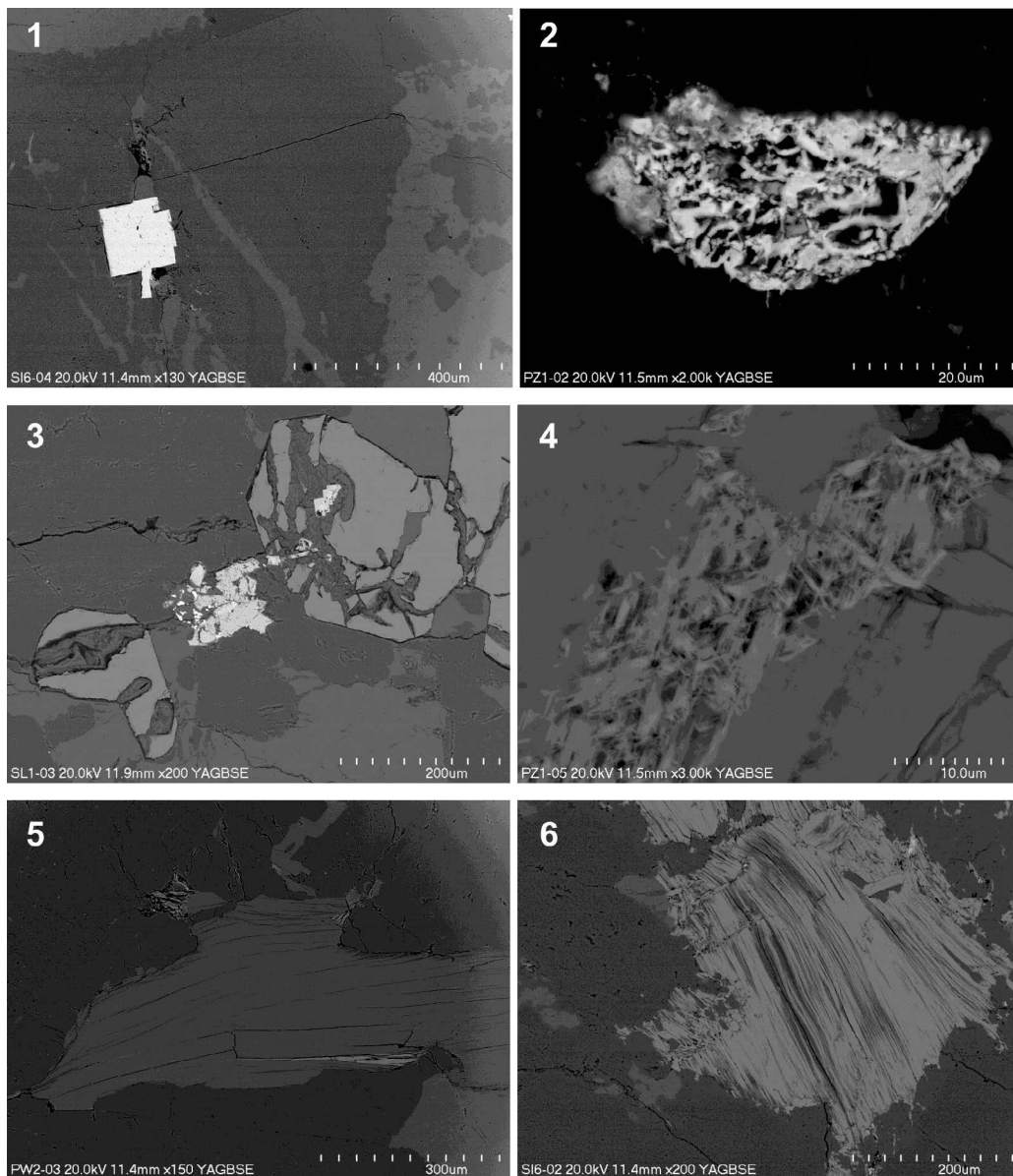
Rys. 1. Wzrobiska na złożach leukogranitów w rejonie Sobótki
1 – Pagórki Wschodnie, 2 – Pagórki Zachodnie, 3 – Stary Łom, 4 – Strzeblów I (fot. SKSM Sp. z o.o.)

Fig. 1. Open-pits on leucogranite deposits in the Sobótka region
1 – Pagórki Wschodnie, 2 – Pagórki Zachodnie, 3 – Stary Łom, 4 – Strzeblów I (phot. SKSM Sp. z o.o.)

tycznym, powstałe w wyniku przeobrażenia (autometamorfozy i metasomatozy) różnych odmian granitu w strefie kontaktowej intruzji magmy granitowej ze skałami otaczającymi, co spowodowało wzbogacenie ich składu mineralnego w skalenie (plagioklasy i pertyt mikroklinowy) i kwarc oraz zubożenie w miki (Nieć 2005). Dzięki temu stanowią one cenny surowiec dla przemysłu ceramicznego (Lewicka 2005).

Z materiału próbkowego pobranego z ociosów wyrobisk na wymienionych złożach (po 4 próbki z kamieniołomów Pagórki Zachodnie i Pagórki Wschodnie, 2 próbki ze Starego Łomu i 9 próbek ze Strzeblowa I) uformowano pastylki, które zostały wypalone w temperaturze 1200°C. Dla wszystkich próbek w stanie surowym wykonano analizę składu chemicznego na zawartość składników głównych i śladowych, a dla dwóch z nich przeprowadzono również badania metodą spektroskopii mössbauerowskiej. Prace te stanowiły kontynuację wcześniejszych studiów form związania i koncentracji pierwiastków i związków barwiących, których celem było ustalenie przyczyn zróżnicowania barwy próbek leukogranitów z rejonu Sobótki po wypaleniu (Lewicka 2013, 2015). Przeprowadzono wówczas m.in. obserwacje mikroskopowe w świetle przechodzącym oraz badania metodą mikroskopii skaningowej SEM-EDS. Wykonano również oznaczenia parametrów barwy próbek po wypaleniu metodą spektrofotometryczną według modelu CIE $L^*a^*b^*$, w którym wartość „L” odnosi się do jasności próbki, „a” odpowiada barwie czerwonej ($a > 0$) lub zielonej ($a < 0$), a „b” – barwie żółtej ($b > 0$) lub niebieskiej ($b < 0$) (Mielicki 1997). Badania skaningowe ujawniły obecność minerałów będących nośnikami pierwiastków barwiących, należących do grupy metali przejściowych: Fe, Ti, Mn, Ni i Cu, a także niektórych pierwiastków ziem rzadkich (Ce, Nd) i aktynowców (Th, U). Spośród wymienionych pierwiastków najsilniejszy wpływ na zabarwienie ma najpowszechniej występujące w przyrodzie żelazo (stanowi około 5% skorupy ziemskiej). Głównymi jego nośnikami stwierdzonymi w badanych próbkach w toku obserwacji mikroskopowych są: chloryty (do 50% Fe_2O_3), w różnym stopniu schlorytyzowany biotyt (do 40% Fe_2O_3), jasne miki – muskowitz, serycyt (do 53,7% Fe_2O_3), rutyl (do 20,5% Fe_2O_3) i granaty żelazowo–manganowe (do 31% Fe_2O_3 i 14,4% MnO), a w mniejszym stopniu: kaolinit (1,0–4,7% Fe_2O_3), skalenie (miejscami do 0,3–0,7% Fe_2O_3), monacyt (do 1,23% Fe), sfaleryt (do 1,83% Fe), ksenotym (do 1,37% Fe_2O_3) oraz cyrkon (do 0,7% Fe_2O_3). Obserwowano również niewielkie ilości własnych minerałów żelaza, tj. pirytu i tytanomagnetytu/magnetytu. Nośnikami innych pierwiastków barwiących stwierdzonymi w próbkach są: chloryty, miki, granaty (Mn), monacyt (Th, U, Ce, Nd), rutyl (Ti, V), cyrkon (U) i ksenotym (Th, REE). Obrazy skaningowe wybranych minerałów wzbogaconych w te pierwiastki przedstawia rysunek 2.

Wyniki pomiarów parametrów barwy próbek po wypaleniu w 1200°C zawiera tabela 1. Na ich podstawie, przy użyciu programu komputerowego Corel Draw, wykonano wizualizację barw próbek, którą prezentuje rysunek 3. Zabieg ten pozwolił na ocenę i porównanie zabarwienia próbek oraz ich konfrontację z wynikami analizy chemicznej.



Rys. 2. Przykłady minerałów będących nośnikami pierwiastków barwiących w próbkach leukogranitów ze złóż w rejonie Sobótka

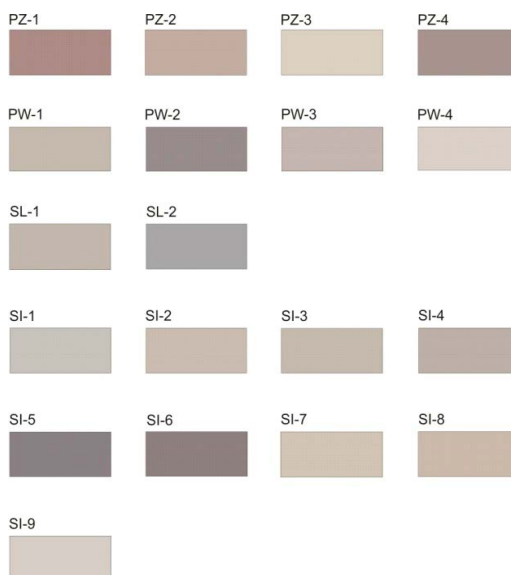
1 – piryt (Strzeblów I), 2 – monacyt (Pagórki Zachodnie), 3 – granaty Fe-Mn z wrostkami cyrkonu i monacytu wysokotorowego (Stary Łom), 4 – rutył (Pagórki Zachodnie), 5 – jasna mika wysokożelazowa (Pagórki Wschodnie), 6 – bogaty w żelazo biotyt (Strzeblów I)

Fig. 2. Examples of minerals containing colouring elements in leucogranites from deposits in the Sobótka Region
 1 – pyrite (Strzeblów I), 2 – monazite (Pagórki Zachodnie), 3 – Fe-Mn garnets with inclusions of zircon and Th-rich monazite (Stary Łom), 4 – rutile (Pagórki Zachodnie), 5 – Fe-rich light mica (Pagórki Wschodnie), 6 – Fe-rich biotite (Strzeblów I)

TABELA 1. Parametry L*a*b* barwy próbek ze złóż w rejonie Sobótki
(PZ – Pagórki Zachodnie, PW – Pagórki Wschodnie, SL – Stary Łom, SI – Strzeblów I)

TABLE 1. L*a*b* colour parameters of samples from deposits in the Sobótka region
(PZ – Pagórki Zachodnie, PW – Pagórki Wschodnie, SL – Stary Łom, SI – Strzeblów I)

Próbka	L*[%]	a*	b*
PZ-1	58,68	8,86	7,32
PZ-2	69,98	5,86	9,27
PZ-3	82,64	0,68	9,60
PZ-4	61,37	6,05	5,59
PW-1	75,39	1,53	6,76
PW-2	57,67	3,52	3,20
PW-3	73,91	2,88	5,66
PW-4	83,26	1,50	6,35
SL-1	74,31	2,03	7,04
SL-2	66,96	1,22	1,83
SI-1	78,44	0,11	6,24
SI-2	75,93	2,90	7,70
SI-3	74,49	1,91	7,26
SI-4	70,99	2,92	6,03
SI-5	53,08	3,89	2,49
SI-6	52,79	4,92	4,07
SI-7	78,50	2,06	8,85
SI-8	75,23	3,88	9,10
SI-9	81,73	0,62	6,37



Rys. 3. Wizualizacja barw próbek na podstawie pomiarów parametrów L*a*b*

Fig. 3. Visualization of the samples colours based on measurements of L*a*b* parameters

1. Wyniki pełnej analizy chemicznej

Analizy chemiczne na zawartość składników głównych i śladowych wykonano w Activation Laboratories – ACTLABS w Ancaster (Ontario, Kanada), przy użyciu metod spektrometrycznych ze wzbudzeniem plazmowym FUS-ICP (*fusion – inductively coupled plasma*) i TD-ICP (*total digestion – inductively coupled plasma*) oraz metodą instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej INAA (*instrumental neutron activation analysis*).

Wyniki analizy składu chemicznego wykazały ilościowy udział w badanych próbkach związków i pierwiastków o właściwościach barwiących, tj.: Fe₂O₃, TiO₂, MnO, Cu, Ni, Th, U, V, Ce i Nd (tab. 2). Udziały innych pierwiastków z grupy metali przejściowych, takich jak: Cr i Co, nie przekraczały progu wykrywalności zastosowanych metod analitycznych.

TABELA 2. Zawartość wybranych związków i pierwiastków barwiących w próbkach ze złóż: Pagórki Zachodnie (PZ), Pagórki Wschodnie (PW), Stary Łom (SL), Strzeblów I (SI)

TABLE 2. Contents of selected colouring compounds and elements in samples of raw material from: Pagórki Zachodnie (PZ), Pagórki Wschodnie (PW), Stary Łom (SL), and Strzeblów I (SI) deposits

Próbka	Fe ₂ O ₃ [%]	TiO ₂ [%]	MnO [%]	Cu [ppm]	Ni [ppm]	V [ppm]	Ce [ppm]	Nd [ppm]	Th [ppm]	U [ppm]
PZ-1	0,43	0,052	<0,01	9	<1	<5	25	12	12,2	5,6
PZ-2	0,33	0,073	<0,01	3	<1	10	40	24	12,8	1,8
PZ-3	0,19	0,095	<0,01	6	<1	5	22	9	12,9	2,5
PZ-4	0,34	0,048	<0,01	3	<1	<5	33	10	20,2	5,1
PW-1	0,30	0,027	0,02	3	1	7	27	<5	15,3	2,4
PW-2	0,65	0,021	0,11	1	<1	<5	19	10	9,4	16,2
PW-3	0,34	0,019	0,03	2	2	5	21	10	9,5	0,9
PW-4	0,22	0,020	<0,01	3	<1	9	21	9	13,6	1,7
SL-1	0,26	0,022	0,02	2	<1	<5	28	7	11,0	2,9
SL-2	0,28	0,019	0,03	3	1	<5	40	24	17,5	2,6
SI-1	0,17	0,053	<0,01	2	3	<5	32	13	14,9	1,1
SI-2	0,25	0,060	<0,01	4	<1	6	24	10	12,6	<0,5
SI-3	0,22	0,048	<0,01	1	5	<5	30	11	18,7	2,7
SI-4	0,31	0,050	<0,01	15	<1	6	29	14	22,3	2,3
SI-5	0,66	0,054	<0,01	2	2	<5	23	10	19,1	3,5
SI-6	0,60	0,056	0,01	6	3	<5	18	5	14,7	7,5
SI-7	0,23	0,049	<0,01	2	2	<5	25	8	14,3	2,6
SI-8	0,31	0,065	<0,01	2	2	9	29	18	21,5	4,9
SI-9	0,15	0,032	<0,01	2	<1	<5	24	<5	9,9	2,4
Próg detekcji	0,01	0,005	0,01	1	1	5	3	5	0,5	0,5

Konfrontacja uzyskanych wyników z wizualizacją barw przedstawioną na rysunku 3 nasuwa spostrzeżenie, że najciemniejsze zabarwienie mają próbki o najwyższych zawartościach Fe_2O_3 , tj.: PW-2 (wykazująca również największy udział MnO i U, przy niskiej zawartości TiO_2) oraz SI-5 i SI-6, w których odnotowano ponadto wzbogacenie w Th. Ciemne barwy próbek PZ-1 i PZ-4, w pewnym stopniu także PZ-2 i SI-8, można natomiast wiązać z dużym udziałem Fe_2O_3 , U, Ce i Nd oraz V (zwłaszcza PZ-2). Z kolei próbki o relatywnie najjaśniejszych odcieniach charakteryzują się najniższą zawartością Fe_2O_3 , czemu towarzyszy niski udział U i MnO. W przypadku niektórych próbek o szarym zabarwieniu, wykazujących równocześnie relatywnie niski udział Fe_2O_3 , np. SL-1, SL-2, czy PW-3, można przypuszczać, że przyczyną ich odcienia jest stosunkowo duża zawartość MnO i Th.

Zakładając, że największy wpływ na parametry barwy próbek po wypaleniu mają tlenki Fe_2O_3 i TiO_2 , podjęto próbę skwantyfikowania ich oddziaływania na barwę próbek, tj. ustalenia związku pomiędzy udziałem tych tlenków, każdego z osobna i łącznie, a wartościami parametrów barwy $L^*a^*b^*$, przy użyciu metody statystycznej DOE (Design of Experiment) (Polański 1984). W tym celu wytypowano próbki o skrajnych zawartościach wymienionych tlenków według schematu: min.-min., min.-maks., maks.-min., maks.-maks., przyporządkowując im wyniki pomiarów parametrów barwy (tab. 3).

Stosując metodologię obliczeń według DOE (www.asq.org/learn.../design-of-experiments) uzyskano wielkości stanowiące matematyczny wymiar wpływu poszczególnych tlenków odrębnie oraz sumarycznie na parametry barwy analizowanych próbek (tab. 4).

TABELA 3. Udział tlenków barwiących i parametry $L^*a^*b^*$ barwy próbek wytypowanych do obliczeń przy użyciu metody DOE

TABLE 3. Content of coloring oxides and color parameters of samples selected to calculations by the DOE method

Próbka	Fe_2O_3 [%]	TiO_2 [%]	L^*	a^*	b^*
SI-9	0,15	0,032	81,73	0,62	6,37
PZ-3	0,19	0,095	82,64	0,68	9,60
PW-2	0,65	0,021	57,67	3,52	3,20
SI-6	0,66	0,054	52,79	4,92	4,07

TABELA 4. Wyniki obliczeń wpływu Fe_2O_3 i TiO_2 na parametry barwy wypalonych próbek metodą DOE

TABLE 4. Results of calculations of the effect of Fe_2O_3 and TiO_2 on color parameters by the DOE method

	Fe_2O_3	TiO_2	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$
L^*	-26,96	-1,99	-2,90
a^*	3,57	0,73	0,67
b^*	-4,35	2,05	-1,18

Na podstawie uzyskanych wyników obliczeń można wysnuć przypuszczenie, że Fe_2O_3 – odpowiedzialny za czerwony odcień próbek ($a^* > 0$) – w negatywny sposób silnie oddziałuje na jasność próbek (L^*), co powoduje pojawienie się niebieskawego zabarwienia ($b^* < 0$), natomiast wpływ TiO_2 , z którego obecnością można wiązać żółty odcień próbek ($b^* > 0$), na te parametry jest znacznie słabszy. W wyniku interakcji tych tlenków ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) następuje osłabienie oddziaływania Fe_2O_3 na jasność próbek oraz zmiana wartości parametrów a^* i b^* (tab. 4).

2. Wyniki badań mössbauerowskich

Wpływ na barwę substancji mineralnych ma nie tylko udział pierwiastków barwiących, ale także wartościowość ich jonów. Spośród nich największe znaczenie mają kationy żelaza (Sikora 1974). Dla dwóch próbek, istotnie różniących się udziałem Fe_2O_3 i barwą po wypaleniu, tj.: PW-2 i PZ-2, wykonano badania metodą spektroskopii mössbauerowskiej. Ich celem było ustalenie relacji żelaza dwu- do trójwartościowego w próbkach, a także powiązania stanu walencyjnego tych kationów z odcieniem próbek po wypaleniu. Pomiarów dokonano w Laboratorium Spektroskopii Mössbauerowskiej Uniwersytetu Pedagogicznego w Krakowie. Rejestrację widm przeprowadzono techniką transmisyjną przy użyciu spektroskopu RENON MsAa-3 w temperaturze pokojowej. Jako źródło promieniowania zastosowano izotop ^{57}Co (Rh).

Badania mössbauerowskie próbki PW-2 wykazały ponad dwukrotną przewagę względnego udziału Fe^{2+} (69%) nad Fe^{3+} (31%) (tab. 5). Próbka ta charakteryzuje się dużym udziałem Fe_2O_3 (0,65%) i ciemną barwą, co potwierdza niska wartość parametru L^* (57,7). W jej widmie wyróżniono łącznie cztery składowe niemagnetyczne, pochodzące od wymienionych kationów, dla których charakterystyczne są dublety linii absorpcyjnych (rys. 4). Mogą być one związane z obecnością jonów żelaza w strukturze chlorytu (Fe^{2+}) oraz miki/biotytu i hematytu (Fe^{3+}), na co wskazują wartości parametrów oddziaływań nadsztywnych, tj. przesunięcia izomerycznego i rozszczepienia kwadrupolowego (tab. 3, por.: Stevens i in. 2005). W przypadku drugiej z badanych próbek – PZ-2, zawierającej 0,33% Fe_2O_3 – dominuje kation Fe^{3+} (78%), podczas gdy kation Fe^{2+} stanowi 22%. W widmie tej próbki wyróżniono po jednej składowej niemagnetycznej pochodzącej odpowiednio od kationów Fe^{2+} i Fe^{3+} . Kationy Fe^{2+} mogą być wbudowane w strukturę chlorytu lub kaolinitu, a Fe^{3+} – pirytu względnie granatu. Wartość przesunięcia izomerycznego dla Fe^{2+} w próbce PZ-2 ($IS = 1,11$) odpowiada pozycji oktaedrycznej określonej dla tego kationu w substancjach krystalicznych (Bancroft 1973). W przypadku kationów Fe^{3+} w obu próbkach wartość przesunięcia izomerycznego (0,30–0,35) może wskazywać na tetraedryczną koordynację tego jonu w sieci krystalicznej (Steffen i in. 1984, Spiering i Seifert 1985).

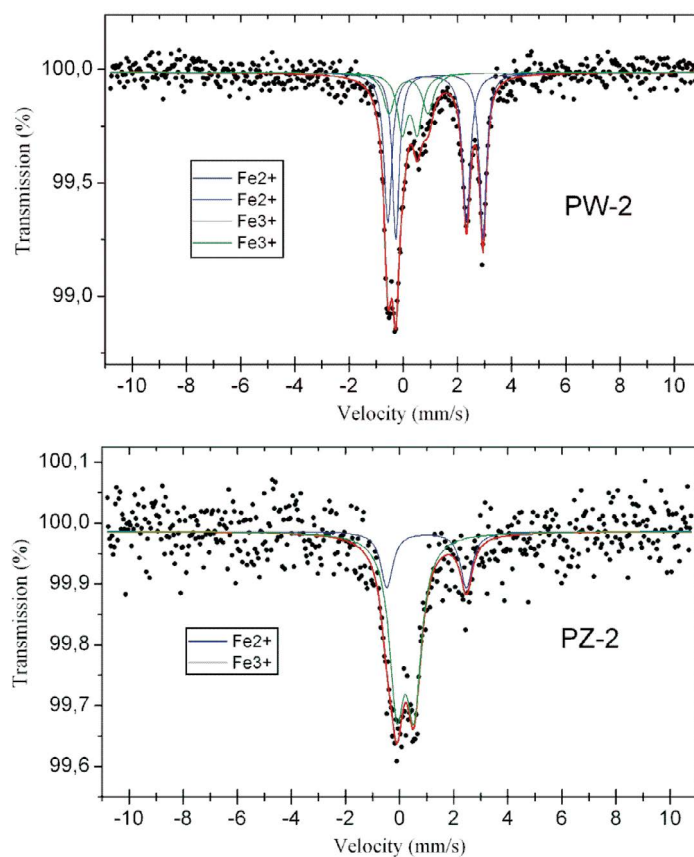
Można z powyższego wnioskować, że duży udział Fe^{2+} w próbce wpływa na znaczne obniżenie wartości parametrów barwy a^* i b^* , w mniejszym stopniu – jasności L^* . Z drugiej strony, na proporcję $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ może oddziaływać obecność TiO_2 . W toku badań nad stanami równowagi Ti-nośnych stopów krzemianowych (Alberto i in. 1992) stwierdzono bowiem, że obecność jonu Ti^{4+} sprzyja przejściu elektronowemu, które zachodzi za pośrednictwem atomu tlenu, tj.: $\text{Fe}^{2+}\text{-O-Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}\text{-O-Ti}^{3+}$. Zjawisko to opisano jako *titania effect* (Weaver 1976; Chyandrasekhar i Ramaswamy 2002). Zbieżny z powyższym wydaje się fakt,

TABELA 5. Parametry mössbauerowskie widm próbek PW-2 i PZ-2

TABLE 5. Parameters of Mössbauer spectra of PW-2 and PZ-2 samples

Próbka	Wartościowość	IS [mm/s]	QS [mm/s]	W [% at.]
PW-2	Fe ²⁺	1,44 ± 0,01	3,22 ± 0,01	34
		0,99 ± 0,01	2,90 ± 0,03	35
	Fe ³⁺	0,30 ± 0,05	1,4 ± 0,2	14
		0,35 ± 0,02	0,5 ± 0,1	17
PZ-2	Fe ²⁺	1,11 ± 0,04	2,9 ± 0,1	22
	Fe ³⁺	0,32 ± 0,02	0,64 ± 0,03	78

IS – przesunięcie izomeryczne w odniesieniu do wzorca α -Fe, QS – rozszczepienie kwadrupolowe, W – względny udział żelaza na określonym stopniu utlenienia



Rys. 4. Widma mössbauerowskie próbek PW-2 i PZ-2

Fig. 4. Mössbauer spectra of PW-2 and PZ-2 samples

że próbka PZ-2, w której dominują kationy Fe^{3+} , zawiera znacznie więcej TiO_2 (0,07%) niż próbka PW-2 (0,02% TiO_2), w której zaznacza się przewaga kationów Fe^{2+} (tab. 5).

Podsumowanie i wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że barwę analizowanych próbek po wypaleniu należy wiązać z obecnością jonów metali przejściowych, niektórych REE i aktynowców w strukturze minerałów, wchodzących w ich skład. Mechanizm powstawania barw minerałów, będących nośnikami jonów pierwiastków grup przejściowych, wyjaśnia teoria pola krystalicznego (Nassau 1978) lub stanowiąca jej rozwinięcie teoria pola ligandów (Dziubak 2012). Badania składu chemicznego ujawniły znaczne zróżnicowanie w próbkach udziału zwłaszcza Fe i Ti, a także: V, Mn, Ni, Cu, Ce, Nd, Th i U. Pierwiastki te mają silne właściwości barwiące. Żelazo, w zależności od stopnia utlenienia, wywołuje czerwone czy czerwono-brązowe (Fe^{3+}) lub zielonkawobłękitne (Fe^{2+}) zabarwienie, tytan – żółte, związki manganu – fioletowe, brązowe lub czarne, domieszka ceru – jasnoniebieskie lub żółte, neodymu – różowo-czerwone, toru – czarne, a uranu – czarne bądź żółto-czerwone (Bolewski i in. 1991), natomiast wanad w zależności od wartościowości wywołuje barwę czarną (V^{2+} i V^{3+}), ciemnoniebieską (V^{4+}) lub odcienie od pomarańczowego do ciemnobrązowego (V^{5+}) (Dziubak 2012). Obliczenia przeprowadzone przy użyciu metody statystycznej DOE potwierdziły decydujący wpływ Fe_2O_3 na parametry barwy badanych próbek po wypaleniu, którego oddziaływanie jest w znacznym stopniu modyfikowane (osłabiane) obecnością TiO_2 .

Oprócz stanu walencyjnego wpływ na barwę ma koordynacja jonu, tj. jego pozycja i otoczenie w sieci krystalicznej minerału. Zagadnienie to najlepiej poznano dla struktur, w których obecne są kationy żelaza. Przeprowadzone badania (vide Sikora 1974) wykazały, że obecność Fe^{3+} w pozycji tetraedrycznej znacznie silniej wpływa na zabarwienie minerału, niż jego położenie w pozycji oktaedrycznej. Nawet niewielka ilość Fe^{3+} w pozycjach tetraedrycznych może powodować barwę intensywnie czerwono-brunatną, natomiast lokalizacja wyłącznie w pozycji oktaedrycznej – zieloną. Minerale, w których Fe^{2+} występuje w pozycji oktaedrycznej (LK = 6) wykazują zabarwienie w odcieniach zieleni i błękitu.

Kluczowych informacji na temat form występowania żelaza, jego wartościowości oraz proporcji kationów Fe^{2+} do Fe^{3+} dostarczyły badania dwóch wytypowanych próbek (PW-2 i PZ-2), przeprowadzone metodą spektroskopii mössbauerowskiej. W próbce PW-2, charakteryzującej się jednymi z najwyższych zawartości Fe_2O_3 , MnO i U spośród wszystkich badanych próbek (odpowiednio 0,65 i 0,11% oraz 16,2 ppm), metoda ta ujawniła przewagę ilościową Fe^{2+} nad Fe^{3+} , co jest przypuszczalnie – obok relatywnie dużego udziału wymienionych pierwiastków – źródłem jej ciemnoszarego odcienia (rys. 3). Parametry mössbauerowskie widma tej próbki wskazują, że jon Fe^{2+} może obsadzać pozycję oktaedryczną. W próbce PZ-2 natomiast kation Fe^{3+} przeważa ilościowo nad Fe^{2+} , zaś wartość przesunięcia izomerycznego sugeruje jego tetraedryczną koordynację. Analiza chemiczna tej próbki wykazała, że obok przeciętnej zawartości Fe_2O_3 (0,33%), charakteryzuje się ona relatywnie wysokim udziałem TiO_2 – 0,073% (Ti^{4+} sprzyja stabilizacji kationu Fe na trzecim stopniu utlenienia), oraz Ce i Nd (odpowiednio 40 i 24 ppm). Ciepły, czerwony odcień tej próbki można zatem wiązać z koncentracją w niej wymienionych pierwiastków.

Ustalenie przyczyn i mechanizmów pojawiania się określonego zabarwienia badanych próbek skał skaleniowo-kwarcowych w wyniku obróbki termicznej, a zwłaszcza udziału w nich pierwiastków i związków barwiących oraz ich interakcji, ma zasadnicze znaczenie dla zapewnienia stałości i powtarzalności parametrów surowców skaleniowych. Znajomość i możliwość kontrolowania cech technologicznych (w szczególności składu chemicznego i mineralnego) odgrywa istotną rolę w doborze składników zestawu surowcowego do produkcji wyrobów ceramicznych o pożądanym walorach estetycznych, a zwłaszcza barwie.

Praca została zrealizowana w ramach działalności statutowej IGSMiE PAN.

Literatura

- Alberto i in. 1992 – Alberto, H.V., Gil, J.M., Ayres DeCampos, N. i Mysen, B.O. 1992. Equilibria of iron in Ti-bearing calcium silicate quenched glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, s. 39–50.
- Bancroft, G.M. 1973. *Mössbauer Spectroscopy*. Londyn: McGraw Hill.
- Bolewski i in. 1991 – Bolewski, A., Budkiewicz, M. i Wyszomirski, P. 1991. *Surowce ceramiczne*. Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne, 397 s.
- Chyandrasekhar, S. i Ramaswamy, S. 2002. Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products. *Applied Clay Science* 21, s. 133–142.
- Dziubak, C. 2012. Fizykochemiczne podstawy syntezy ceramicznych pigmentów cyrkonowych. Kraków: *Ceramika/Ceramics* 112, 179 s.
- Lewicka, E. 2015. Barwa po wypaleniu a skład mineralny kopalin skaleniowych z rejonu Sobótki. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 29(1), s. 35–51.
- Lewicka, E. 2013. Badanie wpływu domieszek żelaza na parametry barwy kopalin skaleniowo-kwarcowych po wypaleniu. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 31(1), s. 81–94.
- Lewicka, E. 2005. Gospodarka surowcami skaleniowymi. [W:] *Surowce mineralne Polski. Surowce skalne. Surowce krzemionkowe i skaleniowe* red. R. Ney. Kraków: Wyd. IGSMiE PAN, s. 139–155.
- Mielicki, J. 1997. *Zarys wiadomości o barwie*. Łódź: Fund. Rozw. Pol. Kolor.
- Nassau, K. 1978. The origins of color in minerals. *American Mineralogist* 63, s. 219–229. Mineralogical Society of America.
- Nieć, M. 2005. Złóża kopalin skaleniowych. [W:] *Surowce mineralne Polski. Surowce skalne. Surowce krzemionkowe i skaleniowe* [red. R. Ney]. Kraków: Wyd. IGSMiE PAN, s. 101–110.
- Polański, Z. 1984. Planowanie doświadczeń w technice. Warszawa: PWN.
- Sikora, W. 1974. Żelazo w kaolinach pierwotnych Dolnego Śląska. *Prace Mineralogiczne* 39. Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne, 76 s.
- Spiering, B. i Seifert, F. A. 1985. Iron in silicate glasses of granitic composition: a Mössbauer spectroscopic study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Springer-Verlag, s. 63–73.
- Steffen i in. 1984 – Steffen, G., Seifert, F.A. i Amthauer, G. 1984. Ferric iron in sapphirine: A Mössbauer spectroscopic study. *American Mineralogist* 69, s. 339–349. Mineralogical Society of America.
- Stevens i in. 2005 – Stevens, J.G., Khasanov, A.M., Miller, J.W., Pollak, H. i Li, Z. 2005. *Mössbauer Mineral Handbook*. Asheville (North Carolina): Mössbauer Effect Data Center. 636 s.
- Weaver, C.E. 1976. The nature of TiO₂ in kaolinite. *Clays and Clay Minerals* 24, s. 215–218.

