

WSTĘPNE BADANIA GEOCHEMII TALU I ARSENU W RUDACH Zn-Pb GÓRNEGO ŚLĄSKA

The preliminary research of the geochemistry of thallium and arsenic in the Upper Silesian Zn-Pb ore district

Henryk KUCHA & Bernadeta RAJCHEL

*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,
Katedra Geologii Ogólnej, Ochrony Środowiska i Geoturystyki;
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;
e-mail: brajchel@agh.edu.pl, kucha@geol.agh.edu.pl*

Abstract: Upper Silesian Zn-Pb deposits contain toxic elements, such as: thallium and arsenic. Basing on data from literature (Harańczyk 1965), factor analysis was performed for: Ag, As, Cd, Fe, Mn, Pb, S, Tl, Zn. This analysis showed that ores have to be present new minerals, which contain arsenic and thallium. Following detailed mineralogical research defined a new oxysulphide mineral – $(\text{Fe}_{1.8}\text{Pb}_{0.1}\text{Zn}_{0.1})_2\text{S}_{10}\text{O}_5$.

Key words: arsenic, thallium, oxysulphides, factor analysis, geochemistry, Zn-Pb ore

Słowa kluczowe: arsen, tal, oksy siarczki, analiza czynnikowa, geochemia, ruda Zn-Pb

WPROWADZENIE

Problematyka geochemiczna pierwiastków śladowych w złożach rud Zn-Pb Górnego Śląska była już wielokrotnie przedmiotem licznych prac naukowych. Badaniem arsenu i talu w blendzie skorupowej w 1935 roku zajęli się Graton i Harcourt, natomiast w 1940 roku Stoiber stwierdził, że region górnośląski należy do prowincji talonośnych. Podobnym tematem zajmowali się również Neuhaus (1942), Kutina (1953), Schroll (od 1953), Żabiński (1960), Harańczyk (1962), Chu-Tuan-Nha i Kubisz (1973). Do późniejszych opracowań należy zaliczyć prace takich autorów jak Sass-Gustkiewicz, Heijlen, Muchez, Banks, Schneider, Cabała, Keppens, Kucha.

Nośnikami talu w rudach Zn-Pb są siarczki żelaza i sfaleryt. Wysokie koncentracje arsenu prowadzą niekiedy do wydzielenia w blendzie skorupowej siarkosoli – jordanitu ($\text{Pb}_5\text{As}_2\text{S}_8$) i gratonitu ($\text{Pb}_5\text{As}_4\text{S}_{15}$), zawierających pokaźne ilości talu (średnia z 6 oznaczeń – 1.4% Tl) (Paulo *et al.* 2002). Wysokie koncentracje arsenu (1.6%) zaobserwowano również w markasytcie z kopalni Pomorzany (Mayer & Sass-Gustkiewicz 1998).

Nośnikami talu i arsenu w rudach Zn-Pb są również tzw. oksysiarczki – związki o wiele bardziej złożone od bardzo dobrze rozpoznanego sfalerytu, markasytu, pirytu czy galeny. Oksysiarczki to nowa grupa minerałów zawierająca w swoim składzie chemicznym żelazo, tlen, siarkę oraz szereg pierwiastków występujących w mniejszych ilościach. W przypadku złóż górnośląskich pierwiastkami tymi są ołów, arsen i tal (Kucha & Rajchel 2006, Kucha 2005). Dotychczas oksysiarczki były pomijane w opisach mineralogicznych ze względu na niewłaściwą technikę przygotowania preparatów polerowanych z użyciem wody. Powodowało to rozpuszczanie wyżej wymienionych minerałów.

W celu określenia dokładnej geochemii Tl i As w rudach cynkowo-ołowiowych wcześniej przeprowadzono statystyczną analizę czynnikową bazującą na danych Harańczyka (1965), która jest przedmiotem niniejszej publikacji.

METODYKA

Dla ustalenia ilościowych zależności pomiędzy pierwiastkami w rudach oraz w odpadach przeprowadzono statystyczną analizę czynnikową. Jako dane wyjściowe posłużyły wyniki badań Harańczyka (1965). Oznaczył on koncentracje pierwiastków za pomocą spektrografu ISP-22, a identyfikacji linii spektralnych dokonał na spektroprojektorze PS-18 przy 20-krotnym powiększeniu. Analizę czynnikową wykonano przy użyciu programu statystycznego „Statgraphics Plus 5.0”.

Wykonano również podstawową interpretację statystyczną danych: wartość minimalną, wartość maksymalną, średnią arytmetyczną, odchylenie standardowe.

WYNIKI I DYSKUSJA

Harańczyk (1965) zaprezentował wyniki analizy chemicznej rud Zn-Pb z wyłączeniem koncentracji głównych pierwiastków tworzących dany minerał. W celu przeprowadzenia analizy czynnikowej do poszczególnych minerałów dodano, uwzględniając warunki stechiometryczne, koncentracje pierwiastków głównych, aby łączna ilość wszystkich pierwiastków wynosiła 100%. Skutkiem tego jest brak informacji na temat koncentracji w zanalizowanej rudzie tlenu ważnego ze względu na możliwą obecność oksysiarczków.

Analizę czynnikową wykonano dla poszczególnych siarczków przyjmując jako zmienne następujące pierwiastki.

I tak, dla:

- sfalerytu** – Zn, S, Cd, Ag, Fe, Pb, As, Tl;
- galeny** – Pb, S, Ag, Zn, Fe, Sb, Mn, As, Tl;
- markasytu** – Fe, S, Pb, Mn, Zn, As, Tl;
- pirytu** – Fe, S, Pb, Mn, Zn, As, Tl.

Ze względu na ograniczoną ilość stron niniejszej publikacji, koncentracje pierwiastków śladowych w głównych minerałach rudnych – sfalerycie, galenie, markasyście, pirycie są dostępne do wglądu w źródłowej literaturze (Harańczyk 1965) lub u autorów publikacji w formie skróconej i stabelaryzowanej.

Sfaleryt

Tabela (Table) 1

Podstawowa charakterystyka statystyczna pierwiastków w sfalerycie
Basic statistics for elements in sphalerite

Zmienna <i>Variable</i>	Średnia <i>Average</i>	Minimum <i>Minimum</i>	Maksimum <i>Maximum</i>	Odchylenie standardowe <i>Standard deviation</i>
Zn (%)	64.6	56.4	67.0	2.2
S (%)	31.7	27.9	32.7	1.1
Cd (ppm)	4 739	500	25 000	3 843
Ag (ppm)	175	2.0	1 000	251
Fe (ppm)	20 309	250	150 000	28 158
Pb (ppm)	8 015	1.5	50 000	8 854
As (ppm)	2 305	0.01	30 000	5 608
Tl (ppm)	355	0.01	4 000	759

Zestawienie wyników analizy czynnikowej:

- Zmienne [ppm]: Zn, S, Cd, Ag, Fe, Pb, As, Tl;
- Liczba obserwacji: 94;
- Rotacja czynnikowa: Varimax znormalizowana;
- Metoda wyodrębnienia: czynniki główne;
- Liczba wyodrębnionych czynników: 2.

Tabela (Table) 2a

Podstawowe parametry analizy czynnikowej dla wprowadzonych danych, sfaleryt
Factor Analysis for sphalerite data set

Liczba czynnika <i>Factor number</i>	Wartość własna <i>Eigenvalue</i>	% całkowitej wariancji <i>% of variance</i>	Łącznie % <i>Cumulative %</i>
1	3.2150	53.577	53.577
2	1.5170	25.277	78.854
3	1.0260	17.100	95.955
4	0.1620	2.706	98.661
5	0.0740	1.232	99.893
6	0.0060	0.101	99.994
7	0.0004	0.006	100.000
8	0.0000	0.000	100.000
9	0.0000	0.000	100.000

Tabela (Table) 2b

Ładunki czynnikowe po rotacji Varimax, sfaleryt
Factor Loading Matrix After Varimax Rotation for sphalerite data set

Zmienna <i>Variable</i>	Czynnik 1 <i>Factor 1</i>	Czynnik 2 <i>Factor 2</i>	Zmienna <i>Variable</i>	Czynnik 1 <i>Factor 1</i>	Czynnik 2 <i>Factor 2</i>
Zn	0.92583	-0.36560	Fe	-0.95064	0.13329
S	0.92606	-0.38755	Pb	-0.30805	0.50094
Cd	0.16652	-0.27154	As	-0.24276	0.86932
Ag	0.21014	-0.21190	Tl	-0.11681	0.97093

Sfaleryt, jeden z głównych minerałów złóż rud Zn-Pb, zawiera w swoim składzie średnio 64.6% wag. Zn, 31.7% wag. S, 0.47% wag. Cd oraz 0.02% wag. Ag (Tab. 1). Pierwiastki w siarczku cynku podzielone są na dwie mikroparagenetyczne grupy (Harańczyk 1965): wurcytu, zawierającą As (do 3% wag.) i Tl (do 0.4% wag.), oraz sfalerytu, zawierającą Ag (do 0.1% wag.) i Cd (do 1.5% wag.). Wzrost koncentracji pierwiastków jednej grupy związany jest ze spadkiem koncentracji pierwiastków drugiej grupy. Przeprowadzona analiza czynnikowa wyodrębniła dwa czynniki (Tab. 2a, 2b). Pierwszy z nich to sfaleryt, w którego fazie krystalicznej występuje około 92.6% Zn, 92.6% S, 0.17% Cd i 0.2% Ag. Żelazo, ołów, arsen i tal akumulują się w sfalerycie jako domieszki. Spadek koncentracji cynku w sfalerycie powoduje wzrost zawartości żelaza (Tab. 2b). Drugi wyodrębniony czynnik, posiadający 97.1% Tl, 86.9% As, 50.1% Pb, and 13.3% Fe, może świadczyć o obecności wrostków minerałów śladowych, takich jak: lorandyt – $TlAs_2S_2$, hutchinsonit – $(Pb, Tl)_2As_5S_9$ i raguinit – $TlFeS_2$, choć do tej pory ich nie rozpoznano lub/i o obecności oksysiarczków zawierających tal i arsen (jako nowej grupy minerałów). Dodatkowo ważna jest tutaj korelacja widoczna pomiędzy arsenem i talem.

Galena

Tabela (Table) 3

Podstawowa charakterystyka statystyczna pierwiastków w galenie

Basic statistics for elements in galena

Zmienna <i>Variable</i>	Średnia <i>Average</i>	Minimum <i>Minimum</i>	Maksimum <i>Maximum</i>	Odchylenie standardowe <i>Standard deviation</i>
Pb (%)	85.7	77.30	87.0	1.6
S (%)	13.3	12.00	13.4	0.2
Ag (ppm)	215.0	0.00	1 500.0	321.0
Zn (ppm)	6 417.0	0.01	100 000.0	14 311.0
Fe (ppm)	3 262.0	10.00	100 000.0	10 022.0
Sb (ppm)	239.0	0.00	4 000.0	465.0
Mn (ppm)	53.0	0.00	400.0	75.0
As (ppm)	575.0	0.01	8 000.0	1 117.0
Tl (ppm)	51.0	0.01	2 000.0	200.0

Zestawienie wyników analizy czynnikowej:

- Zmienne [ppm]: Pb, S, Ag, Zn, Fe, Sb, Mn, As, Tl;
- Liczba obserwacji: 78;
- Rotacja czynnikowa: Varimax znormalizowana;
- Metoda wyodrębnienia: czynniki główne;
- Liczba wyodrębnionych czynników: 3.

Galena w swoim składzie zawiera średnio 85.7% wag. Pb oraz 13.3% wag. S (Tab. 3). Analiza czynnikowa wyodrębniła trzy czynniki (Tab. 4a, 4b). Pierwszy wskazuje na obecność galeny z domieszką srebra i antymonu, drugi – minerałów związanych z arsenem, talem i żelazem, natomiast ostatni (zawierający Fe i Mn) świadczy prawdopodobnie o występowaniu wrostków getytu. Cynk nie wiąże się z żadnym wyodrębnionym czynnikiem. Drugi czynnik stanowią pierwiastki takie jak: As (94.6%), Tl (82.0%) oraz Fe (13.4%) występujące w postaci minerałów śladowych talu i arsenu (lorandyt – $TlAs_2S_2$, raguinit – $TlFeS_2$, ellisyt – Tl_3AsS_3) lub/i jako oksysiarczki Fe (As, Tl). Widoczna jest korelacja pomiędzy As i Tl oraz Fe i Mn. Wzrost koncentracji Tl i As w galenie powoduje spadek zawartości Ag.

Tabela (Table) 4a

Podstawowe parametry analizy czynnikowej dla wprowadzonych danych, galena
Factor Analysis for galena data set

Liczba czynnika <i>Factor number</i>	Wartość własna <i>Eigenvalue</i>	% całkowitej wariancji <i>% of variance</i>	Łącznie % <i>Cumulative %</i>
1	3.2150	53.577	53.577
2	1.5170	25.277	78.854
3	1.0260	17.100	95.955
4	0.1620	2.706	98.661
5	0.0740	1.232	99.893
6	0.0060	0.101	99.994
7	0.0004	0.006	100.000
8	0.0000	0.000	100.000
9	0.0000	0.000	100.000

Tabela (Table) 4b

Ładunki czynnikowe po rotacji Varimax, galena
Factor Loading Matrix After Varimax Rotation galena data set

Zmienna <i>Variable</i>	Czynnik 1 <i>Factor 1</i>	Czynnik 2 <i>Factor 2</i>	Zmienna <i>Variable</i>
Pb	0.96042	-0.13792	-0.10539
S	0.98863	-0.12397	-0.09132
Ag	0.02689	-0.13655	0.21442
Zn	-1.00229	0.01959	-0.09177
Fe	-0.18495	0.13444	0.86387
Sb	0.09625	-0.02012	0.24809
Mn	-0.24107	-0.00295	0.43890
As	-0.01349	0.94553	-0.10964
Tl	-0.15719	0.82006	0.03564

Markasyt

Tabela (Table) 5

Podstawowa charakterystyka statystyczna pierwiastków w markasycie
Basic statistics for elements in marcasite

Zmienna <i>Variable</i>	Średnia <i>Average</i>	Minimum <i>Minimum</i>	Maksimum <i>Maximum</i>	Odchylenie standardowe <i>Standard deviation</i>
Fe (%)	45.6	41.7	46.7	1.2
S (%)	52.3	47.5	53.6	1.5
Pb (ppm)	22 360.0	100	11 000.0	2 521.0
Mn (ppm)	62.0	0.0	250.0	50.0
Zn (ppm)	16 549.0	100	100 000.0	25 611.0
As (ppm)	2 374.0	0.01	19 000.0	3 845.0
Tl (ppm)	265.0	0.01	1 800.0	383.0

Zestawienie wyników analizy czynnikowej:

- Zmienne [ppm]: Fe, S, Pb, Mn, Zn, As, Tl;
- Liczba obserwacji: 37;
- Rotacja czynnikowa: Varimax znormalizowana;
- Metoda wyodrębnienia: czynniki główne;
- Liczba wyodrębnionych czynników: 2.

Tabela (Table) 6a

Podstawowe parametry analizy czynnikowej dla wprowadzonych danych, markasyt

Factor Analysis for marcasite data set

Liczba czynnika <i>Factor number</i>	Wartość własna <i>Eigenvalue</i>	% całkowitej wariancji <i>% of variance</i>	Łącznie % <i>Cumulative %</i>
1	3.444	74.242	74.242
2	1.004	21.641	95.883
3	0.141	3.038	98.921
4	0.050	1.079	100.000
5	0.000	0.000	100.000
6	0.000	0.000	100.000
7	0.000	0.000	100.000

Tabela (Table) 6b

Ładunki czynnikowe po rotacji Varimax, markasyt

Factor Loading Matrix After Varimax Rotation for marcasite data set

Zmienna <i>Variable</i>	Czynnik 1 <i>Factor 1</i>	Czynnik 2 <i>Factor 2</i>	Zmienna <i>Variable</i>	Czynnik 1 <i>Factor 1</i>	Czynnik 2 <i>Factor 2</i>
Fe	0.98511	-0.12515	Zn	-1.01300	-0.08309
S	0.98511	-0.12515	As	0.05596	0.41058
Pb	-0.58316	0.72423	Tl	0.01750	0.62954
Mn	-0.02717	0.09453			

Piryt

Tabela (Table) 7

Podstawowa charakterystyka statystyczna pierwiastków w pirycie

Basic statistics for elements in pyrite

Zmienna <i>Variable</i>	Średnia <i>Average</i>	Minimum <i>Minimum</i>	Maksimum <i>Maximum</i>	Odchylenie standardowe <i>Standard deviation</i>
Fe (%)	44.7	40.3	46.5	1.8
S (%)	51.3	46.3	53.4	2.1
Pb (ppm)	3 595.0	900.0	10 000.0	2 478.0
Mn (ppm)	46.0	0.0	150.0	41.0
Zn (ppm)	23 995.0	400.0	100 000.0	32 292.0
As (ppm)	11 297.0	1.6	30 000.0	10 544.0
Tl (ppm)	1 308.0	50.0	4 500.0	1 246.0

- Zestawienie wyników analizy czynnikowej:
- Zmienne [ppm]: Fe, S, Pb, Mn, Zn, As, Tl;
 - Liczba obserwacji: 21;
 - Rotacja czynnikowa: Varimax znormalizowana;
 - Metoda wyodrębnienia: czynniki główne;
 - Liczba wyodrębnionych czynników: 2.

Tabela (Table) 8a

Podstawowe parametry analizy czynnikowej dla wprowadzonych danych, piryt
Factor Analysis for pyrite data set

Liczba czynnika <i>Factor number</i>	Wartość własna <i>Eigenvalue</i>	% całkowitej wariancji <i>% of variance</i>	Łącznie % <i>Cumulative %</i>
1	4.309	75.467	75.467
2	1.287	22.547	98.014
3	0.075	1.314	99.328
4	0.022	0.388	99.716
5	0.016	0.284	100.000
6	0.000	0.000	100.000
7	0.000	0.000	100.000

Tabela (Table) 8b

Ładunki czynnikowe po rotacji Varimax, piryt
Factor Loading Matrix After Varimax Rotation for pyrite data set

Zmienna <i>Variable</i>	Czynnik 1 <i>Factor 1</i>	Czynnik 2 <i>Factor 2</i>
Fe	0.85394	-0.53570
S	0.85393	-0.53570
Pb	-0.49361	0.55579
Mn	-0.66761	-0.15244
Zn	-0.95481	0.23812
As	0.12661	0.88292
Tl	0.06566	0.88008

Siarczki żelaza w swoim składzie zawierają zbliżone ilości Fe: markasyt średnio 45.6% wag., piryt – 44.7% wag. (Tab. 5 i 7). Niedobór żelaza w tych minerałach związany jest ze wzrostem koncentracji Pb, As i Tl. Przeprowadzona analiza czynnikowa wyodrębniła po dwa czynniki dla każdego z siarczków żelaza (Tab. 6a, 6b, 8a, 8b). Wyodrębniony pierwszy czynnik stanowi główny analizowany minerał, odpowiednio markasyt (Tab. 6b) i piryt (Tab. 8b). Drugi czynnik wyszczególnił grupę pierwiastków takich jak: ołów, arsen i tal. Pierwiastki te mogą występować w siarczkach żelaza jako minerały śladowe: lorandyt – $TlAsS_2$ i hutchinsonit – $(Pb,Tl)_2As_5S_9$, lecz bardziej prawdopodobna jest akumulacja Pb, As i Tl w postaci oksy-siarczków Fe. Cynk w pirytyście występuje jako domieszka.

W wyniku dokładniejszych badań stwierdzono nowy minerał o uproszczonym wzorze chemicznym $(Fe_{1.8}Pb_{0.1}Zn_{0.1})_2S_1O_5$ i następujących parametrach komórki elementarnej (Å): $a_0=9.050\pm 0.014$, $b_0=9.577\pm 0.097$, $c_0=5.980\pm 0.059$; kąty: $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ – układ ortorombowy (Rajchel 2008).

PODSUMOWANIE

Po wykonaniu analizy czynnikowej zaobserwowano, że oprócz głównych minerałów (wyodrębnionych przez pierwsze czynniki) w rudach Zn-Pb występuje nowa grupa minerałów, tzn. oksysiarczki (drugi czynnik). W tej nowej grupie minerałów gromadzą się niebezpieczne dla środowiska pierwiastki, takie jak: arsen i tal oraz ołów. Trwają badania geochemiczne nad szczegółową identyfikacją oksysiarczków, poprzez dokumentację nowych minerałów oksysiarczkowych, wraz z próbą charakterystyki własności tych minerałów.

Praca była prezentowana na Sesji Naukowej organizowanej przez Katedrę Mineralogii, Petrografii i Geochemii pt. „90 lat Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii w AGH”.

LITERATURA

- Chu-Tuan-Nha & Kubisz J., 1973. Cechy typomorficzne siarczków Zn, Pb i Fe ze złóż śląsko-krakowskich. *Prace Mineralogiczne Polskiej Akademii Nauk*, Warszawa, 32, 1–61.
- Graton L.G., Harcourt G.A., 1935. Spectrographic evidence on origin of ores of Mississippi Valley type. *Economic Geology*, 30, 7, 800–824
- Harańczyk Cz., 1962. Mineralogia kruszców śląsko-krakowskich złóż cynku i ołowiu. *Prace Mineralogiczne Polskiej Akademii Nauk*, Warszawa, 8, 1–96.
- Harańczyk Cz., 1965. Geochemia kruszców śląsko-krakowskich złóż rud cynku i ołowiu. *Prace Mineralogiczne Polskiej Akademii Nauk*, Warszawa, 30, 1–111.
- Kucha H., 2005. Oxysulphides, smithsonite-siderite and Fe-free smithsonite as indicators of conditions of formation of primary and supergene non-sulfide Zn-Pb deposits, Upper Silesia, Poland. *Workshop Nonsulfide Zn-Pb Deposits-Iglesias*, 21–23 April 2005, 24–25.
- Kucha H. & Rajchel B., 2006. Crystallochemistry of oxysulphides and their influence on mobility of Zn, Pb, As and Tl, Upper Silesian Zn-Pb deposits, Poland. *Mineralia Slovaca*, 4, 6–7.
- Kutina J., 1953. Mikroskopischer und spektroskopischer Beitrag zur Frage der Entstehung Kolloidalstrukturen von Zinkblende und Wurtzit. *Geologie*, 1, 6.
- Mayer W. & Sass-Gustkiewicz M., 1998. Geochemical characterization of sulphide minerals from the Olkusz lead-zinc ore cluster, Upper Silesia (Poland), based on laser ablation data. *Mineralogia Polonica*, 29, 2, 87–105.
- Neuhaus A., 1942. Über die Arsenführung der dichten Schwefelkiese (Melnikowit-Pyrite-Gelpyrite) von Wiesloch (Baden) und Deutsch-Bleischarley O/S. *Erzmetall*, 39.
- Paulo A., Lis J. & Pasieczna A., 2002. Tal pod koniec XX wieku. *Przegląd Geologiczny*, 5, 403–407.
- Rajchel B., 2008. *Geochemia Tl, As, Cd, Pb w rudach oraz odpadach hutniczych Zn-Pb Górnej Śląska*. Rozprawa doktorska, BG AGH, 1–158.
- Stoiber R.E., 1940. Minor elements in sphalerite. *Economic Geology*, 35, 4, 501–519.
- Żabiński W., 1960. Charakterystyka mineralogiczna strefy utlenienia śląsko-krakowskich złóż kruszców cynku i ołowiu. *Prace Geologiczne Polskiej Akademii Nauk*, Warszawa, 1, 1–126.