

Sbor. geol. věd	Technologie, geochemie, 24	Str. 143—152	2 obr.	4 tab.	— příl.	Praha 1989 ISSN 0036—5300
--------------------	-------------------------------	-----------------	-----------	-----------	------------	------------------------------

## Těžké minerály – závažný zdroj znečištění sklářských písků

### Heavy minerals – a consequential source of undesirable impurities in glass sands

Ivan Prachař<sup>1</sup>

Předloženo 20. července 1987

1 : 50 000  
02-42  
03-34

*Quartz sand  
Heavy minerals  
Chemical analysis  
Bohemia*

Prachař, I. (1989): Těžké minerály — závažný zdroj znečištění sklářských písků. — Sbor. geol. věd, Technol. Geochem., 24, 143—152. Praha.

V ý t a h: Těžké minerály jsou jednou z forem nežádoucích příměsí, které znečišťují sklářské písky. Křemenné pískovce ze Střelče a ze Srní, které patří k našim nejlepším surovinám sklářských písků, obsahují v průměru 0,021 až 0,071 hmot. % těžkých minerálů. Podstatné množství těžkých minerálů je vázáno na jemnější frakce pískovců a obsahy těžkých minerálů kulminují ve frakci 0,25—0,125 mm. Těžké minerály zanášejí do suroviny nejen podstatné množství TiO<sub>2</sub> a oxidů železa, ale i další stopové prvky jako např. Zr, Cr, Zn, V, Sn apod. Chování vybraných prvků v závislosti na zrnitosti asociace těžkých minerálů sleduje obrázek 2.

<sup>1</sup> Ústav geologie a geotechniky ČSAV, V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8

#### Úvod

Křemenné písky a pískovce jsou stále častěji využívány jako zdroj křemenné suroviny pro sklářský průmysl. Technologický postup úpravy křemenných písků se musí vyrovnat s novými formami nežádoucích příměsí. K hlavním typům nežádoucích příměsí přítomných v křemenných píscích patří: a) ionty vázané v mřížce křemene a minerály uzavřené v křemenném zrně, b) povlaky na zrnech křemene, výplně trhlin v zrnech a jílová hmota v pórech mezi zrny křemene, c) těžké minerály a d) ostatní příměsí (živce, slídy, karbonáty a úlomky hornin).

Jedním ze závažných zdrojů znečištění sklářských písků jsou těžké minerály. „Těžkými minerály“ rozumíme široké společenství minerálů, jejichž hustota je vyšší než 2 900 kg.m<sup>-3</sup> (P e t r á n e k, 1955). Předsta-

vují pozůstatky velmi odolných mafických a akcesorických minerálů původních hornin. Na sledovaných lokalitách, Střelči u Jičína a Srní u České Lípy, je asociace těžkých minerálů velmi podobná. Tvoří ji především turmalín, pseudorutil a zirkon, doprovázené podřadným množstvím rutilu, anatasu, spinelidů, staurolitu, granátu, monazitu a akcesorickým množstvím pyritu, korundu, topasu, kassiteritu a Ce-florencitu.

Z obou lokalit bylo sledováno několik typických vzorků přírodní suroviny z bílošedých, středně zrnitých poloh (ST-1, 2, 3; SN-1, 2, 4), žlutavých, středně zrnitých poloh (ST-6, 7, 8; SN-3) a z vložek konglomerátového charakteru ve středně zrnitých polohách pískovců (ST-4; SN-5). Mimo to byly odebrány vzorky bílošedých pískovců o hmotnosti přibližně 15 kg, ze kterých byly na koncentračních stolech odděleny těžké minerály k chemickým analýzám a k podrobnějšímu studiu jednotlivých těžkých minerálů. Výsledky studia těchto vzorků jsou prezentovány pod označením ST-I a SN-I.

### Výsledky studia asociace těžkých minerálů

Průměrné obsahy těžkých minerálů v křemenných pískách a pískovcích, které se používají pro sklářské účely, se pohybují v rozmezí 0,05—0,20 hmot. %. Bližší údaje poskytuje následující přehled, ve kterém jsou v procentech uvedeny obsahy těžkých minerálů v pískách z nejdůležitějších evropských ložisek sklářských písků: Moll (Belgie) — 0,025—0,07, Hohenbocka (NDR) — 0,03, Weferlingen (NDR) — 0,12, Frechen (NSR)

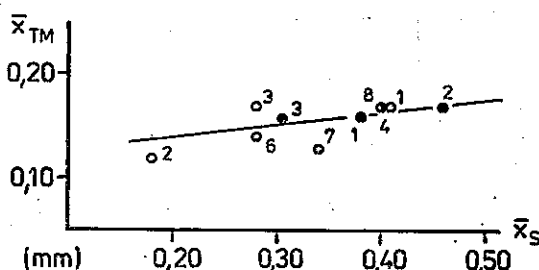
Tabulka 1

Obsahy těžkých minerálů v pískovcích ze Střelče a Srní  
(převzaté údaje, v hmot. %)

autor	průměrný obsah	rozmezí hodnot
ložisko Střelč		
J. Jeřábek (1968)	0,110	0,100—0,141
F. Huml et al. (1965)	0,077	0,059—0,097
A. Nedomlel et al. (1976)	0,040	neuveveno
ložisko Srní (Provodín)		
J. Jeřábek (1968) — Provodín	0,082	0,068—0,087
— Srní	0,075	0,072—0,078
F. Huml et al. (1965) — Provodín	0,070	0,042—0,100
A. Nedomlel (1974) — (Srní-Kraví hora)		
— V/287	0,059	0,032—0,087
— V/289	0,071	0,042—0,121
J. Traxler et al. (1964) — Srní	—	0,040—0,110

— 0,08, Fontainebleau (Francie) — 0,05, Heerlen (Holandsko) — 0,054 a Biała Góra (PLR) — 0,25 (Blankenburg, 1978).

Na sledovaných lokalitách byly autory, kteří se dosud zabývali těžkými minerály, nalezeny obsahy v rozmezí 0,032—0,141 hmot. % (srov. tab. 1). Ve vzorcích studovaných v této práci byl nalezen obsah těžkých minerálů v rozmezí 0,021—0,071 hmot. % (viz tab. 2/a). Obsah těžkých minerálů v pískovcích vzrůstá od hrubších frakcí k jemnějším a kulminuje ve frakci 0,25—0,125 mm (viz tab. 2/b). V tomto rozmezí se nachází i hodnota průměrné velikosti zrna těžkých minerálů, která je na ložisku Srní rovna 0,17 mm a na ložisku Střeleč 0,15 mm. Hodnoty průměrné velikosti zrna v jednotlivých vzorcích (viz tab. 2/c) korelují se střední velikostí zrna mateřského pískovce (viz tab. 2/d; srov. obr. 1). Obsahy



1. Vztah mezi střední velikostí zrna frakce těžkých minerálů a střední velikostí zrna mateřského pískovce

Diagram byl sestaven z hodnot uvedených v tabulce 2/c—d. Čísla odpovídají označení vzorků v tabulce 2 (plně kroužky — vz. SN, prázdné — vz. ST)

těžkých minerálů přepočtené na hmotnost odpovídající frakce mateřského pískovce (viz tab. 2/e) vzrůstají směrem k jemnějším frakcím a kulminují ve frakci 0,125—0,063 mm.

Asociace těžkých minerálů z obou lokalit se skládá z turmalínu, pseudorutilu, zirkonu, rutilu, anatasu, spinelidů, staurolitu, granátu, monazitu, pyritu, kassiteritu, korundu, topasu a Ce-florencitu. Nejhojněji je mezi těžkými minerály zastoupen turmalín, pseudorutil a leukoxen. Téměř veškerý turmalín je tvořen členy dravit-skorylové řady s vyrovnaným poměrem  $Fe^{2+} : Mg^{2+}$ . Podřadně byly zjištěny odrůdy s podstatnou převahou skorylové nebo dravitové složky,  $Fe^{3+}$ -turmalíny, uvity a vanadem bohaté turmalíny. Turmalín zanáší do suroviny především Fe, Mg, Al a B, vanadem bohaté odrůdy navíc vanad. Pseudorutil a leukoxen jsou spolu s rutilem a anatasem hlavními nositeli titanu a částečně i železa. Ostatní minerály jsou zdrojem např. zirkonia (zirkon), cínu (kassiterit), zinku (gahnit a staurolit), chromu (chrompicotit a granát — pyrop), fosforu (monazit) a fosforu, stroncia a barya (Ce-florencit). Zastoupení jednotlivých oxidů v asociaci těžkých minerálů je uvedeno v tabulce 4,

Tabulka 2

Granulometrická charakteristika frakce těžkých minerálů z pískovců ze Střečce a Srní

vzorek frakce (mm)	ST-1	ST-2	ST-3	ST-4	ST-6	ST-7	ST-8	SN-1	SN-2	SN-3	SN-4	SN-5
	a) celkový obsah frakce těžkých minerálů v pískovcích (hmot. %)											
	0,068	0,068	0,054	0,037	0,065	0,033	0,067	0,032	0,021	0,049	0,046	0,071
	b) rozdělení těžkých minerálů do zrnitostních frakcí (hmot. %)											
0,5—0,25	15,19	—	13,96	10,57	8,52	5,02	9,87	6,47	18,86	10,98	15,07	30,48
0,25—0,125	66,71	46,79	65,26	54,63	53,85	45,52	73,21	72,27	58,10	67,39	64,84	54,98
0,125—0,063	18,10	53,21	20,78	34,81	37,64	49,46	16,92	21,26	23,04	21,63	20,09	14,53
	c) střední velikost zrna frakce těžkých minerálů (mm)											
	0,17	0,12	0,17	0,15	0,14	0,13	0,17	0,16	0,17	0,16	0,17	0,20
	d) střední velikost zrna mateřského pískovce (mm)											
	0,41	0,18	0,26	0,63	0,25	0,34	0,40	0,38	0,46	0,31	0,40	0,62
	e) obsah těžkých minerálů přepočtený na hmotnost příslušné frakce mateřského pískovce (hmot. %)											
0,5—0,25	0,027	—	0,017	0,020	0,009	0,004	0,015	0,004	0,009	0,013	0,015	0,055
0,25—0,125	0,315	0,053	0,103	0,155	0,188	0,057	0,283	0,150	0,114	0,092	0,201	0,556
0,125—0,063	0,498	0,356	0,263	0,326	1,084	0,500	0,519	0,651	0,324	0,447	0,607	0,534

skladbu asociace těžkých minerálů, vypočtenou z těchto dat (chemické analýzy vzorků ST-I a SN-I), přibližuje tabulka 3.

Tabulka 3

Zastoupení jednotlivých těžkých minerálů  
v těžké frakci pískovců ze Střelče a Srní

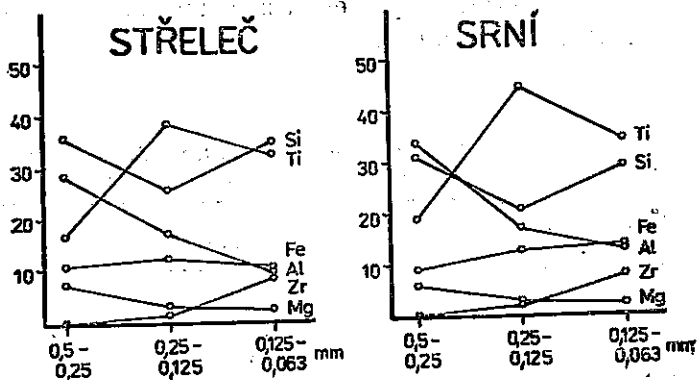
minerál	Střelče vz. ST-I/hm.	Srní vz. SN-I/hm
turmalín	35,2	38,9
zirkon	16,1	7,0
„Fe-Ti“*	10,8	20,9
„TiO <sub>2</sub> “*	32,4	27,9
granát	1,4	1,4
staurolit	2,1	3,0
Cr-spinel	0,3	0,4
Zn-spinel	0,1	0,2
kassiterit	0,1	0,1
fosfáty	0,3	0,2
volný křemen	1,2	—

Hodnoty vypočteny z chemických analýz těžké frakce uvedených v tab. 4 \* jelikož nebylo možné rozpočítat obsahy rutilu, anatasu a leukoxenu, byly obsahy minerálů titanu promítnuty do hodnot „Fe-Ti“ a „TiO<sub>2</sub>“. Hodnota „Fe-Ti“ je složena z obsahu zbylého FeO + alikvotního obsahu TiO<sub>2</sub> v poměru 1:1 (ilmenit) a obsahu zbylého Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + alikvotního obsahu TiO<sub>2</sub> v poměru 1:3 (pseudorutil). Hodnota „TiO<sub>2</sub>“ představuje zbylý TiO<sub>2</sub>

Rozložení těžkých minerálů v jednotlivých zrnitostních frakcích bylo sledováno rtg.-fázovými analýzami a opticky. Turmalín a pseudorutil převládají ve frakci 0,5—0,25 mm a jsou hojně rovněž ve frakci 0,25—0,125 mm. Současně s nimi se v této frakci vyskytují rutil, anatas, staurolit, granát a zelený spinel. Ve frakci 0,125—0,063 mm již obsah turmalínu a pseudorutilu ustupuje prudce narůstajícímu obsahu zirkonu. Společně se zirkonem se ve frakci 0,125—0,063 mm vyskytují anatas, rutil a monazit. Frakce pod 0,063 mm již turmalín a pseudorutil neobsahuje a je v podstatě tvořena pouze zirkonem, rutilem a monazitem. Chování vybraných prvků ve sledovaných zrnitostních frakcích osvětluje obrázek 2.

Průběh obsahu Al, Mg a Si ukazuje na postupné ubývání turmalínu směrem k jemnějším frakcím. Vzrůst obsahu Si ve frakci 0,125—0,063 mm spolu s nárůstem obsahu zirkonia již odráží kulminaci zirkonu ve frakcích pod 0,125 mm. Průběh obsahu titanu zpočátku vyjadřuje vzrůst obsahu pseudorutilu a kulminaci jeho obsahu ve frakci 0,25—0,125 mm. Vyšší obsah titanu ve frakci 0,125—0,063 mm je odrazem hojného zastoupení rutilu a anatasu, které se koncentrují ve frakcích pod 0,125 mm. Stabilní obsahy železa ukazují na rovnoměrné rozložení všech jeho hlavních nositelů — turmalínu v hrubších frakcích a pseudorutilu v jemnějších frakcích asociace.

Chemismus asociace těžkých minerálů dokumentuje širokou škálu



2. Průběh obsahů vybraných prvků v jednotlivých zrnitostních frakcích těžkých minerálů z pískovců ze Střelče a ze Srní. Elektronovou mikrosondou (analytik O. Navrátil) byla analyzována boraxová skla zhotovená z jednotlivých zrnitostních frakcí těžkých minerálů tavením s boraxem. Výsledky analýz, po vyloučení obsahu sodíku, byly přepočteny na sumu molekulárních kvocientů = 100

Tabulka 4

Chemické složení frakce těžkých minerálů ze Střelče a Srní

oxid	Střelče vz. ST-I (hmot. %)	Srní vz. SN-I (hmot. %)
SiO <sub>2</sub>	19,73	16,18
TiO <sub>2</sub>	38,16	40,32
ZrO <sub>2</sub>	12,30	5,52
SnO <sub>2</sub>	<0,10	<0,10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,23	0,10
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,088	0,091
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,49	3,86
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,21	16,57
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,191	0,200
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,40	3,93
FeO	6,04	8,46
MnO	0,22	0,32
ZnO	0,027	0,049
MgO	1,51	2,02
CaO	0,21	0,34
SrO	0,007	0,006
BaO	<0,007	0,008
Na <sub>2</sub> O	0,46	0,62
K <sub>2</sub> O	0,07	0,07
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	1,48	0,70
suma	100,030	99,464

Klasická chemická analýza, analytici: I. Hrejsová, S. Köllnerová a P. Povondra

iontů, které těžké minerály zanášejí do suroviny (viz tab. 4). Frakce těžkých minerálů se vyznačuje neobvykle vysokým obsahem  $\text{TiO}_2$ , způsobeným hojným zastoupením minerálů titanu (pseudorutilu, leukoxenu, rutilu a anatasu) v asociaci těžkých minerálů. Těžké minerály jsou rovněž zdrojem podstatného množství  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (FeO), který je zanášen do suroviny vedle minerálů titanu z velké části hojně rozšířeným turmalínem. Vedle minerálů nesoucích barvicí oxidy jsou těžké minerály i nositeli těžkotavitelných minerálů, zirkonu a chromspinelidů, které mohou ve skle tvořit tzv. „kaménky“.

## Závěr

Jednou z velmi závažných nežádoucích příměsí, které mohou znečišťovat sklářské písky, jsou těžké minerály. Přestože je obsah těžkých minerálů v pískovcích zdánlivě nízký (0,021—0,071, max. 0,141 hmot. %), jsou těžké minerály jedním z hlavních nositelů železa, titanu, chromu, zirkonia a dalších prvků. Většina granulometrických a chemických analýz ukázala, že množství těžkých minerálů vzrůstá směrem k jemnějším frakcím, které jsou jimi nejvíce znečištěny. Chemismus zrnitostních frakcí těžkých minerálů je především odrazem distribuce jednotlivých těžkých minerálů. Nejhrubší frakce těžkých minerálů jsou obohaceny zejména turmalínem a pseudorutilem. V jemnějších frakcích naopak dominují zirkon, rutil a anatas.

Vliv obsahu těžkých minerálů na kvalitu sklářských písků není třeba zdůrazňovat. Účinnějším odstraněním těžkých minerálů ze suroviny nebo volbou jejich hrubozrnnějších frakcí by se mohlo dosáhnout vyšší kvality výsledného produktu. Na druhé straně je možné odstraňované těžké minerály využít jako zdroj vzácných prvků, které obsahují.

*K tisku doporučil J. Jeřábek*

## Literatura

- Blankenburg, H. J. (1978): Quarzrohstoffe. — Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig.
- Huml, F. - Hrdina, M. - Jeřábek, J. - Jandák, J. (1965): Optimalizace technologického režimu úpravy sklářských písků pomocí koncentračních stolů. — MS Ústav nerost. surovin. Kutná Hora.
- Jeřábek, J. (1968): Elektromagnetická separace těžkých minerálů sklářských písků a jevy leukoxenizace. — Věst. Ústř. Úst. geol., 43, 15—22. Praha.
- Nedomlel, A. (1974): Srní - Kraví hora. Surovina sklářský a slévárenský písek. — MS Geofond. Praha.

- Nedomlel, A. - Čtyroký, V. et al. (1976): Střeleč — sklářské a slévárenské píský. — MS Geofond. Praha.
- Petránek, J. (1955): Těžké minerály. — Věst. Ústř. Úst. geol., 30, 253—272. Praha.
- Traxler, J. - Huml, F. - Svoboda, J. (1964): Křemičité píský ze Srní u České Lípy. — Sbor. geol. Věd, Technol. Geochem., 4, 139—157. Praha.



## **Heavy minerals – a consequential source of undesirable impurities in glass sands**

*(Summary of the Czech text)*

Ivan Prachař

Received July 20, 1987

Glass sands produced by the dressing of quartz sands and sandstones may be contaminated by several types of undesirable impurities. These impurities could be classified as: 1) impurities in the crystal structure of quartz and the minerals embedded into quartz grains, 2) coatings on the quartz grain surfaces, 3) heavy minerals, and 4) other minerals e.g. carbonates, feldspars, micas and organic matter. Heavy minerals appear as a consequential source of the dyeing oxides and difficultly fusible minerals.

The heavy minerals from quartz sandstones from Střeleč and Srní, the Czechoslovak foremost deposits of glass sands, were studied by means of X-ray methods and chemical analyses. In general, the heavy mineral content ranges from 0.021 to 0.071 mass %. The typical heavy mineral assemblage consists of tourmaline, pseudorutile, zircon, rutile, anatase, staurolite, garnet, both Cr-rich and Zn-rich spinel, monazite, florencite and some other accessory minerals. The prevailing minerals are: tourmaline, pseudorutile, and zircon.

Grain-size analyses of heavy mineral assemblages indicate the heavy mineral enrichment of fine-grained fraction (table 2). The heavy mineral assemblages enrich the glass sands in Ti, Fe, Al, Mg, Zr and B as well as in the trace amount of Sn, V, Zn, Cr, Mn, Sr, Ba, Ca and Na (table 4).

The behaviour of selected elements in the grain-size fractions of heavy minerals is demonstrated by fig. 2. Especially the high contents of titanium and iron together with the presence of difficultly fusible minerals as chrompicotite and zircon, signify the essential danger for the cleanliness of glass sands.

*Přeložil autor*

## Explanation of tables

Table 1. Heavy minerals contents in the sandstones from Střeleč and Srní (taken over data) in mass %.

Table 2. Granulometric characterization of the heavy minerals fraction of the sandstones from Střeleč and Srní.

Table 3. Abundance of individual heavy minerals in the heavy fraction of the sandstones from Střeleč and Srní. Values computed from the chemical analysis of the heavy fraction in table 4.

As it was not possible to specify the contents of rutile, anatase, and leucoxene, the contents of the titanium minerals were included into the "Fe-Ti" and "TiO<sub>2</sub>" values. The "Fe-Ti" value is composed of the content of the remaining FeO+the aliquot TiO<sub>2</sub> content 1:1 (ilmenite) and the content of the remaining Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+the aliquot TiO<sub>2</sub> content 1:3 (pseudorutile). The "TiO<sub>2</sub>" value represents the remaining TiO<sub>2</sub>.

Table 4. Chemical composition of the heavy minerals fraction from Střeleč and Srní. Analysts: I: Hrejsová, S. Köllnerová, and P. Povondra.

## Explanation of text-figures

1. Relation between the medium grain size of the heavy minerals fraction and the medium grain size of the initial sandstone. The diagram was made from the values in table 2/c--d. The numbers correspond to the numbers for samples in table 2 (full circles — sample SN, open circles — sample ST).

2. Course of the contents of selected elements in individual grain-size fractions of heavy minerals of the sandstones from Střeleč and Srní.

Borax glass produced from individual grain-size fractions of heavy minerals by melting with borax, was analyzed on electron microprobe (analyst O. Navrátil). The results of the analyses, after eliminating the sodium content, were converted to the sum of the molecular quotients = 100.

## Тяжелые минералы — важный источник загрязнения стекольных песков

Тяжелые минералы являются одним из видов нежелательных примесей, загрязняющих стекольные пески. Кварцевые песчаники с месторождений Стршелеч и Срни, относящиеся к лучшим чехословацким сырьевым породам для производства стекла, содержат в среднем 0,021—0,071 масс. % тяжелых минералов. Существенное их количество связано с более тонкозернистыми фракциями песчаников и их содержания достигают высшей точки во фракции 0,25—0,125 мм. В виде тяжелых минералов в состав сырья входит не только существенное количество TiO<sub>2</sub> и окислов железа, а также другие микроэлементы, как напр. Zr, Cr, Zn, V, Sn и т. п. Поведение выбранных элементов в зависимости от размера зерен ассоциации тяжелых минералов видно на рис. 2.

*Přeložil A. Kříž*