

55.612(457.67)

Výskyt kaolínu v oblasti Vihorlatu

(2 obr. a 1 tab. v texte)

EDUARD DOBRA – IVAN KRAUS*

Sur le gisement de kaolin dans la région du Vihorlat.

L'article traite le caractère minéralogique-technologique du kaolin hydrothermal apparaissant dans les andésites à pyroxène du Vihorlat en Slovaquie de l'Est. Le gisement est lié à la zone d'argillitisation de la ligne tectonique orientée NE-SW. L'analyse physico-chimique montre qu'il s'agit de kaolinite à structure relativement bien organisée. En outre on constate aussi la présence d'un minéral à structure mixte du type PM. Les résultats cités plus haut ont confirmé les connaissances valables jusqu'ici sur la bonne cristallinité de la kaolinite dans les zones métamorphisées des roches néovolcaniques de la Slovaquie centrale. Nous ne pouvons pas exprimer notre opinion sur la richesse du gisement parce que le terrain est couvert d'éboulis.

Z analýzy geologicko-mineralogických pomerov a technologických vlastností ložísk kaolínu a halloyzitu v jednotlivých oblastiach Západných Karpát vyplýva, že okrem epizonálne metamorfovaných hornín v južnej časti gemeríd, najväčšie perspektívy môžeme očakávať v neovulkanických oblastiach. Tu sa dosiaľ, okrem známeho ložiska halloyzitu na Bielej Hore pri Michalovciach, venuje pozornosť jedine prejavom kaolinizácie v južnej časti Kremnického pohoria na lokalite Podháj. V poslednom období pracovníci Geologického strediska v Košiciach zistili výskyt kaolínu na južných svahoch Vihorlatu. Chceme upozorniť na túto surovinu napriek tomu, že dosiaľ nepoznáme bližšie úložné pomery a celkový rozsah kaolinizácie, pretože výsledky mineralogického štúdia a technologických skúšok z orientačne odobratých bodových vzoriek poukazujú na možnosť jej uplatnenia sa pri keramických výrobkoch so svetlým črepom.

Geologická pozícia

Prejavy kaolinizácie sme zistili cca 5 km S od obce Jovsa, okres Michalovce, v rígle novovybudovanej asfaltovej cesty Jovsa–Kamienka v úseku dlhom približne 500 m. Vystupujú tu pyroxenické andezity erupčného centra Rozdielnej, ktoré sú podľa J. Slávika (1969) ekvivalentom najmladšej vulkanickej fázy Vihorlatu. Výskyt

* RNDr. Eduard Dobra, Geologické stredisko, Košice, Stará Spišská cesta, p. p. A-21.
RNDr. Ivan Kraus, CSc., Katedra nerastných surovín PFUK, Bratislava, Jiráskova 12.

kaolínu sa viaže na tektonickú líniu SV—JZ smeru (Z. Bacsó 1970). Vychádzame zatiaľ z predstavy, že pôjde najskôr o lineárnu argilitizáciu hydrotermálneho pôvodu. Predpokladáme, že kaolín vo vyššie spomínanom úseku tvorí stmo uklonené polohy, ktoré sa striedajú s rozloženými silne limonitizovanými pyroxenickými andezitmi. Zastutenosť terénu, bez realizácie technických prác, nedovoľuje vysloviť konečnú predstavu o podmienkach vzniku, ani zaujať stanovisko k nádejnosti výskytu.

Mineralogicko-petrografické štúdium a technologické vlastnosti

Kaolín má v prirodzenom stave špinavo-bielu farbu, po vysušení je kriedovo-bielý. Po nasiaknutí vodou je plastický a mäkký. Pri údere kladivom sa ľahko rozpadáva na prachovitú hmotu. Pôvodná štruktúra materskej horniny sa nezachovala. V ťažkej frakcii (0,3 %) prevláda leukoxén (89 %). Ďalej v malom množstve sú prítomné pyroxény, zirkón, rutil a markazit. V ľahkej frakcii sa zistil len kremeň. Študovaný kaolín má nasledovné granulometrické zloženie a chemizmus:

frakcia	nad 50 μm	50–20 μm	20–2 μm	pod 2 μm
‰ zrnitostnej frakcie	46,46	14,17	10,63	28,84
	kaolín v prirodzenom stave		frakcia pod 2 μm	
SiO ₂	68,04 ‰		45,72 ‰	
Al ₂ O ₃	20,19		37,93	
Fe ₂ O ₃	0,39		0,64	
TiO ₂	0,95		0,16	
CaO	1,40		0,95	
MgO	0,20		0,16	
Na ₂ O	0,12		0,10	
K ₂ O	0,12		0,10	
P ₂ O ₅	0,60		nestanovené	
strata žih.	7,93		13,85	
	99,94		99,91	

Granulometrický rozbor a chemické analýzy sa vykonali v laboratóriu Geologického prieskumu Turč. Teplice.

Mineralogické štúdium frakcie pod 2 mikrometre sa urobilo pomocou DTA, röntge-nografickej analýzy a elektrónového mikroskopu.

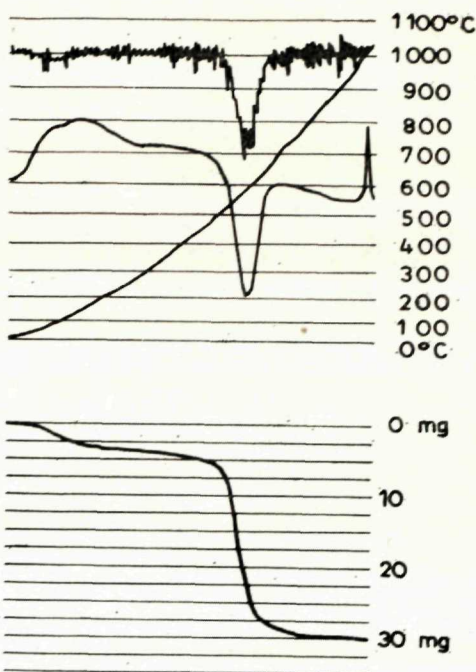
Z ílových materiálov je prítomný kaolinit. Reflex pri 11,33 Å poukazuje na prítomnosť minerálu so zmiešanou štruktúrou typu IM. Na základe priebehu termogravimetrickej krivky (obr. č. 1), intenzity reflexu na difraktografickom zázname (obr. č. 2) a chemickej analýzy usudzujeme, že obsah tohto minerálu vo frakcii pod 2 mikrometre nepresahuje 10 %. Zistovali sme jeho pôvod fixáciou K⁺ podľa Ch. E. Weawera (1958). Bazálny reflex 11,33 Å sa ani po 6-hodinovom sýtení 1 N KOH pri 90 °C neposunul k hodnote 10,0 Å. Naopak, po sýtení glycerínom znovu expanduje ako v pôvodnom stave (obr. č. 2, krivka č. 5, 6). Z toho usudzujeme, že minerál so zmiešanou štruktúrou typu IM vznikol hydratáciou vulkanického skla.

Pozornosť sme venovali aj otázke štruktúrnej usporiadanosti kaolinitu. Z doterajších poznatkov I. Krausa (1967) vyplýva, že pri kaolinickom zvetrávaní v neovulkanických oblastiach Západných Karpát vznikajú prevažne kaolinit s neusporiadanou štruktúrou, často s prímiesou halloyzitu. Zatiaľ len v okolorudných hydrotermálne premenených zónach stredoslovenských neovulkanitov sa vytvorili priaznivé podmienky pre vznik kaolinitu s usporiadanou štruktúrou.

Pri riešení problematiky sa v poslednom období s úspechom využíva interkalačná schopnosť minerálov kaolinitovej skupiny s organickými látkami. Interkalačné komplexy kaolinitových minerálov v zásade rozdeľujeme do dvoch skupín:

1. pôsobením organickej zlúčeniny (napr. formamid, acetamid, hydrazín) sa vytvoria interkalačné komplexy hodnotami „d“ v intervale 9,5–11,4 Å.
2. Alkalické soli nižších masných kyselín s ľahko polarizovateľnými, veľkými jednomocnými kationmi (K, Rb, Cs, NH_4) dávajú s kaolinitovými minerálmi reakčné produkty s hodnotami „d“ v intervale 14,0–14,5 Å.

Minerály s neusporiadanou štruktúrou typu fire – clay sa vyznačujú tým, že na rozdiel od kaolinitu, neinterkalujú s octanom draselným a hydrozínom (K. J. Range a iní 1969; I. Kraus a iní 1972). Kaolinit z lokality Jovsa je pozoruhodný tým, že napriek relatívne dobre usporiadanej štruktúre, vôbec neinter-



Obr. č. 1. Záznam termickej analýzy kaolínu Jovsa – frakcia pod 2 mikrometre.

Podmienky: DTA 1/5, DTG 1/10, TG 50, navažka: 200 mg. Analytik T. Szalay, GÚ SAV Bratislava.

Fig. 1. Differential thermal analysis record of the kaolin of Jovsa – fraction less than 2 micrometers.

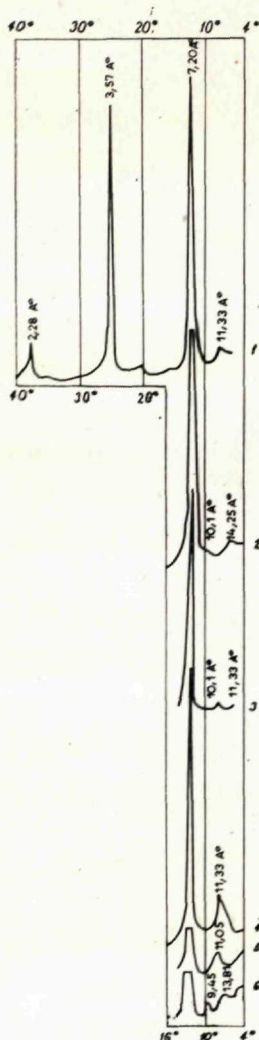
kaluje s octanom draselným a hydrozínom (obr. č. 2, krivka č. 3, 4).

Výsledky technologických skúšok:

rozrábacia voda v %	20,97
zmrštenie sušením v %	2,74
celkové zmrštenie po výpale na 1150 °C v %	3,13
celkové zmrštenie po výpale na 1250 °C v %	4,04
nasiakovosť váhová po výpale na 1150 °C v %	22,42
nasiakovosť váhová po výpale na 1250 °C v %	21,77
pevnosť tahu za ohybu v kp/cm^2 po výpale na 1150 °C	23,80
pevnosť v tahu za ohybu v kp/cm^2 po výpale na 1250 °C	32,30
pevnosť v tahu za ohybu po vysušení v kp/cm^2	16,20
farba za surova	biela
farba po vypálení na 1150 °C a 1250 °C	biela
zvuk po vypálení	duť, kamenný
rozchádzanie s vodou	dobré
začiatok slinutia	1350 °C

koniec slinutia
 keramická väznosť (6 kp/cm²)
 (pri skúške keramickej väznosti použitý normový piesok II záv. Střeleč).

1500 °C
 60 %



Z výsledkov vyššie uvedených technologických skúšok si zasluhuje pozornosť nízka hodnota zmrštenia sušením a po výpale na 1250 °C. Ďalej vysoká váhová nasiakovosť a biela farba po vypálení. Napriek bielej farbe po vypálení upozorňujeme, že pri materskej hornine typu pyroxenických andezitov sa môžeme stretnúť s výskytom limonitických zátekov, hoci v sledovanej vzorke sa neobjavujú. Naopak zvýšený obsah Fe₂O₃ a K₂O v pelitickej frakcii analyzovanej vzorky súvisí s koncentráciou minerálu so zmiešanou štruktúrou typu IM v najjemnejšom podiele kaolínu.

Obr. č. 2. Difraktografické záznamy kaolínu Jovsa — frakcia pod 2 mikrometre.

1) vzorka v prirodzenom stave, 2) po sytení glycerínom, 3) po sytení octanom draselným, 4) po sytení hydrazínom, 5) po sytení KOH, 6) glycerinované po sytení KOH. Podmienky: roentgenový goniometer GON-3, Ni-filter, Cu K žiarenie, 35 kV, 15 mA, výstupná clona 30', vstupná 2', posun ramena 2°/min. Analytik: J. Baráz, GÚ PF UK Bratislava.

Fig. 2. X-ray diffractograms of the kaolin of Jovsa — fraction less than 2 micrometers.

Záver

Výskyt kaolínu v oblasti Vihorlatu rozširuje naše poznatky o prejavoch a genetických typoch kaolínizácie v neovulkanických oblastiach Západných Karpát. Na základe prvých mineralogicko-technologických rozborov suroviny doporučujeme venovať tomuto výskytu náležitú pozornosť.

Doručené: 11. IV. 1972
 Doporučil: Pavol Grecula

Geologický prieskum, n. p., Geologické
 stredisko Košice
 Katedra nerastných surovín Prírodovedeckej
 fakulty Univerzity Komenského, Bratislava.

- BACSO Z., 1970: Predbežná geologická mapa južného okolia Vihorlatu v M 1:25 000 (pracovný originál Geologické stredisko Košice).
- KRAUS I., 1967: Mineralogicko-genetické pomery ílových sedimentov vo vnútorných kotlinách stredného Slovenska a v poltárskej formácii. Kandidátska dizertačná práca. Manuskript — Archív Katedry ner. sur. PF UK, Bratislava.
- KRAUS I. — HORVÁTH I. — ŠAMAJOVÁ E. — GERTHOFFEROVÁ H., 1972: Štúdium interkalačných schopností minerálov skupiny kaolinitu. Geol. zborník — Geologica Carpathica (v tlači).
- RANGE K. J. — RANGE A. — WEISS A., 1969: Fire-clay type kaolinite or fire-clay mineral? Experimental classification of kaolinite-halloysite minerals. Proceedings International Clay Conference 1, Tokyo.
- SLÁVIK J., 1969: Záverečná správa, Vihorlat — Popričný VP so stavom 1. 1. 1969. Manuskript — Geofond, Bratislava.
- WEAVER CH. E., 1958: The effects and geologic significance of potassium „fixation“ by expandable clay minerals derived from muscovite, biotite, chlorite and volcanic material. Amer. Miner., 43,9—10.

Occurrence of Kaoline in the Vihorlat Area

In this article the authors describe mineralogical and technological properties of kaolin discovered at the southern foothill of the Vihorlat Mts. 5 km northerly of the village of Jovsa in pyroxene andesites of the centre of eruption of the Rozdielna. The occurrence of kaolin is bound to a tectonic line of NE-SW direction. The authors suppose linear argillitization of hydrothermal origin to be rather concerned. The scree cover of the field does not permit to take up a standpoint to perspectiveness of the occurrence. In natural state kaolin is of dirty white colour, by stroke with a hammer it breaks up into a dusty mass. The study of the fraction less than 2 micrometers (DTA, X-ray, electron microscope) (fig. 1) showed the presence of kaolinite with a relatively well ordered structure, corresponding to up to present information on the favourable crystallinity of kaolinite in hydrothermally altered wall rock zones of neovolcanics in central Slovakia. Beside that a mineral with mixed structure of IM type was identified in the pelitic fraction. The crystallinity of kaolinite was investigated with application of intercalation abilities of kaolinite group minerals with organic substances. The kaolinite from the locality Jovsa is remarkable in not intercalating with K-acetate and hydrazine in spite of the relatively well ordered structure (fig. 8) From the results of technological test attention should be paid to the low value of shrinking by drying (2,74 %) and after firing to 1250 °C/4,04 %), then the high weight absorptivity after firing to 1150 °C—1250 °C (21,77—22,42 %) as well as the white colour after firing.

Translated by: J. Pevný.