

WZROST KAOLINITU W „IŁACH WITRIOLOWYCH” NIECKI BYTOMSKIEJ

UKD 549.623.91:548.52:552.523 wtriolowe:551.76(438 niecka bytomaska)

Skały ilaste i mułowcowo-ilaste, tzw. „iły wtriolowe”, często okruszcowane, występujące na terenie niecki bytomskiej, najczęściej między dolomitami kruszczościami a niżejleżącymi wapieniami, są opisywane w wielu pracach geologicznych. Uznawane są przez wielu autorów za wypełnienie pustek krasowych ilastym reziduum (1, 19, 9–11, 27). Analizy mineralogiczne tych skał, szczególnie minerałów ilastych stanowiących ich główny składnik, były wykonywane sporadycznie. Według Gruszczyka (4) wśród minerałów ilastych przeważać ma illit. Cybis i Cybis (3) stwierdzili metodą barwienia 30 próbek, że w większości spośród nich dominuje montmorylonit. Zawiślak (31) zanalizowała wiele próbek „iłów wtriolowych” pochodzących z kopalń im. J. Marchlewskiego, L. Waryńskiego, Nowy Dwór i Orzeł Biały w niecce bytomskiej i wyróżniła 3 generacje minerałów. Do najstarszej, spośród minerałów ilastych należą: illit i częściowo kaolinit oraz chloryt i miki. Do minerałów młodszej grupy zalicza kaolinit robaczkowy i montmorylonit. Najmłodsza grupa reprezentowana jest przez minerały siarczanowe. W niektórych próbkach obecny jest też dickit. Autorka uważa „iły wtriolowe” za skałę powstałą w przybrzeżnej strefie morza triasowego, w której zależnie od warunków miałyby tworzyć się illit, kaolinit oraz montmorylonit. Kaolinit robaczkowy wraz z montmorylonitem miał powstawać z dostarczanego do zbiornika materiału tufogenicznego. W ujęciu autorki, jeśli dosłownie rozumieć stwierdzenie o „tworzeniu się” minerałów ilastych w strefie przybrzeżnej, większość składników „iłów wtriolowych” to minerały autogeniczne.

Zgodnie z wnioskami wielu cytowanych poprzednio autorów, opartymi głównie na obserwacjach geologicznych, „iły wtriolowe” są materiałem rezidualnym pozostałym po rozługowaniu skał węglanowych. Wyjątek stanowią

minerały siarczkowe, najczęściej tworzące kryształy idiomorficzne, które miały powstawać jednocześnie z mineralizacją złożową (1). W tym przypadku materiał ilasty wypełniający pustki krasowe powinien swym składem mineralnym odpowiadać nierozpuszczalnemu reziduum uzyskanemu ze skał węglanowych, które mogły ulec rozługowaniu (głównie skały węglanowe warstw gogolińskich, górażdzańskich oraz w mniejszym stopniu inne). Stwierdzenie różnic nie zaprzecza rezidualnemu pochodzeniu „iłów wtriolowych”. Należy zwrócić uwagę na odmienny przebieg diagenety materiału ilastego po depozycji w postaci osadu ilastego, w niektórych partiach bogatego w substancje organiczne, szczególnie humusowe (3, 4, 11, 15, 27, 31), poddanego ponadto działaniu roztworów mineralizujących. Działanie roztworów hydrotermalnych powoduje w różnych skałach krzemianowych daleko idące zmiany, przejawiające się często impregnacją siarczkami, krystalizacją m.in. kaolinitu i minerałów siarczanowych (8, 24).

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Zanalizowano kilkadziesiąt próbek „iłów wtriolowych” z kopalń im. Marchlewskiego, im. Waryńskiego, Orzeł Biały, Nowy Dwór, Dąbrówka w niecce bytomskiej. Analizom poddano ponadto materiał nierozpuszczalny w buforze octanowym z różnych poziomów wapieni gogolińskich (od warstw z *Pecten* i *Dadocrinus* do III wapienia falistego). Próbkę tych skał pobrano głównie z odsłoneń powierzchniowych w rejonie Bolesławia, Bukowna, Strzemieszyc, Grodzca oraz ze skał w niecce bytomskiej bezpośrednio sąsiadujących z „iłami wtriolowymi”.

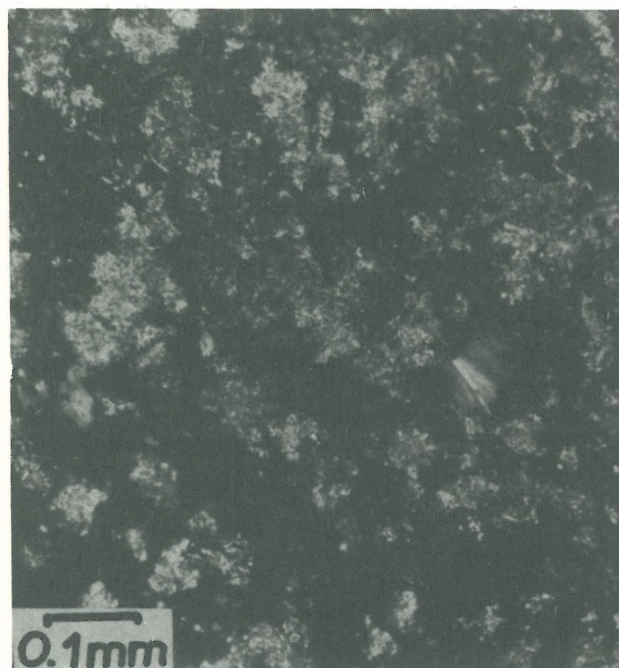
Próbki do badań przygotowano typowymi metodami (13). Minerały węglanowe usuwano za pomocą buforu

octanowego, substancje organiczne za pomocą perhydrołu (30%), tlenki żelaza – dwutlenku sodowego w roztworze cytrynianu sodu i kwaśnego węgla sodu (23). Przygotowane według powyższego schematu próbki rozdzielono na frakcje ziarnowe i poddano analizom rentgenograficznym, spektrofotometrycznym w podczerwieni i termicznym. Próbki skał ilastych były też poddane obserwacjom w mikroskopie elektronowym skaningowym i optycznym. Prace te są kontynuowane przez autora.

WYNIKI BADAŃ

W toku dotychczasowych prac stwierdzono, że różnice w składzie minerałów ilastych „iłó w wiotriolowych” i nierozpuszczalnego reziduum z różnych poziomów wapieni warstw gogolińskich polega przede wszystkim na różnych proporcjach ilościowych składników; głównie na większym udziale kaolinitu w większości próbek „iłó w wiotriolowych”. Kaolinit obecny jest we wszystkich frakcjach ziarnowych „iłó w wiotriolowych”, szczególnie duży jego udział stwierdzono we frakcjach 0,5–2,0 i 2,0–60,0 μm . Wielkość kryształów kaolinitu dochodzi do dziesiątych części mm (ryc. 1, 2). Duże kryształy kaolinitu odznaczają się wykształceniem wachlarzowym, książeczkowym, robakowatym (ryc. 1–6), wykazują niskie szare barwy interferencyjne. Niektóre, szczególnie te o pokrojach wachlarzowych zawierają lamelki o wyższych barwach interferencyjnych, będące relikami mik (ryc. 1). Obserwuje się także blaszki mik w różnym stopniu skaolinizowane (ryc. 1). Zaawansowanie tego procesu nie zależy od wielkości blaszek; można obserwować małe ziarna mik nieznacznie zmienione, współwystępujące z silnie skaolinizowanymi, większymi ziarnami.

Duże ziarna kaolinitu występują w skale pojedynczo (ryc. 1) lub w skupieniach (ryc. 2, 4–6). Duże ziarna



Ryc. 1. Mikrografia skały ilasto-węglanowej. W środku pola widzenia książeczkowe ziarno kaolinitu z kilkoma lamelkami o wyższych od kaolinitu barwach interferencyjnych – relikami mik. Nicole \times

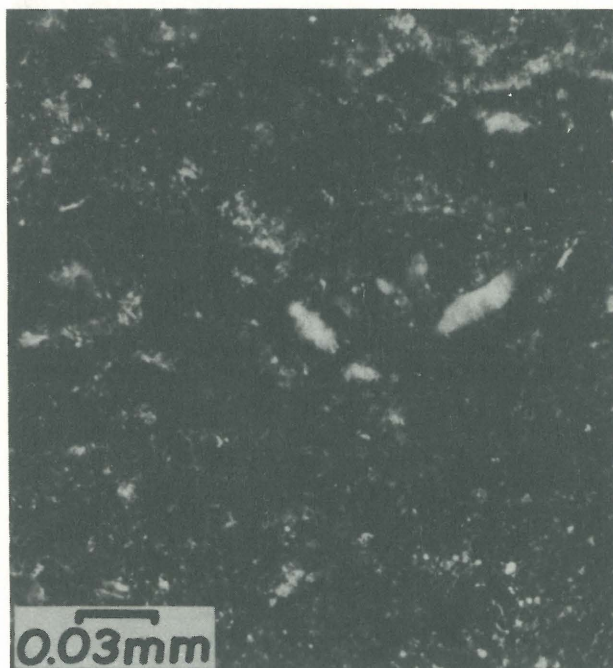
Fig. 1. Micrograph of clay-carbonate rocks showing a book-like kaolinite grain with a few lamellae with interference colours higher than those of kaolinite (relics of mica) in the center; nicols crossed.

kaolinitu o pokroju książeczkowym lub robakowatym charakteryzują się na ogół luźnym upakowaniem płytek (ryc. 3–5). Płytki kaolinitu często odznaczają się pokrojem pseudoheksagonalnym (ryc. 6).

Opisywane ziarna kaolinitu występują w obrębie skał ilastych o znacznie drobniejszym uziarnieniu, w których blaszki minerałów ilastych ułożone są bezładnie (ryc. 3). W niektórych przypadkach obserwuje się zorientowane ułożenie blaszek minerałów ilastych płaszczyznami podstawowymi wokół dużych ziarn kaolinitu (ryc. 4). Nie stwierdzono orientacji dużych, wydłużonych ziarn kaolinitu w skale (ryc. 2, 5). Ilość dużych ziarn kaolinitu w skale jest zmienna; w odmianach „iłó w wiotriolowych” o dużej zawartości węglanów występują one sporadycznie.

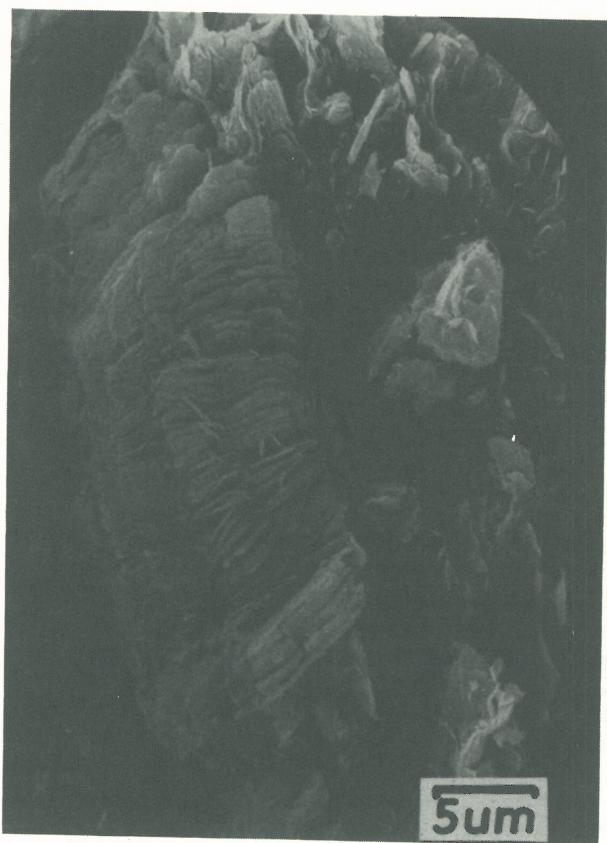
DYSKUSJA WYNIKÓW

Powszechność występowania kaolinitu w „iłach wiotriolowych” w formie dużych robakowatych, książeczkowych czy wachlarzowych kryształów pozwala na stwierdzenie, że przynajmniej część tego minerału została wykształcona *in situ*. Biorąc pod uwagę luźne upakowanie płytek w obrębie dużych kryształów można wykluczyć dalszy transport. Keller (16) stwierdza pewną odporność książeczkowych form kaolinitu na transport w zawieszinie ilastej, której drobne cząstki mają stanowić warstwę ochronną. Murray i Patterson (fide 22), opisując ily kaolinowe Georgii, przyjmują allogeniczne pochodzenie także robakowatych form kaolinitu. Loughnan (22) stwierdza jednak, że w tym ostatnim przypadku nie należy wykluczać możliwości powstawania kaolinitu robakowatego na miejscu kosztem innych minerałów glinokrzemianowych. Autor ten uważa robakowate formy kaolinitu za zbyt delikatne by mogły znieść warunki transportu. O autogenicznym pochodzeniu dużych kryształów kaolinitu w „iłach wiotriolowych” świadczy, wspomniane wcześniej, ułożenie mniejszych blaszek minerałów ilastych, mogące świadczyć o wroście w plastycznym osadzie. Wzrost na miejscu powoduje



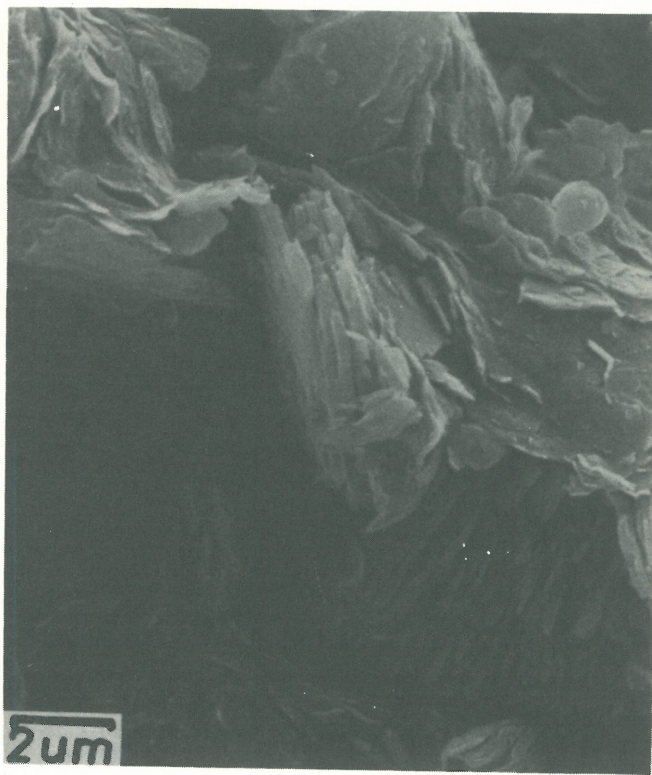
Ryc. 2. Robakowate i książeczkowe ziarna kaolinitu bezładnie ułożone w skale. Nicole \times

Fig. 2. Worm- and book-like kaolinite grains randomly arranged in rock; nicols crossed



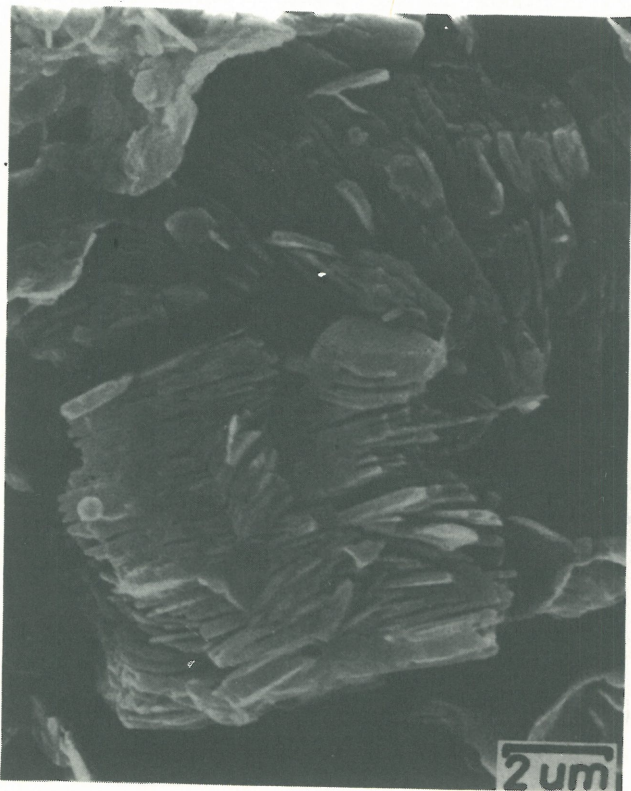
Ryc. 3. Robakowate ziarno kaolinitu o luźnym ułożeniu blaszek. Ziarno to znajduje się w skale zbudowanej z drobnieziarnistych mineralów ilastych rozmieszczonych bezładnie. SEM

Fig. 3. Worm-like kaolinite grain with loosely spaced plates occurring in rock built of finer and randomly distributed clay minerals; SEM micrograph



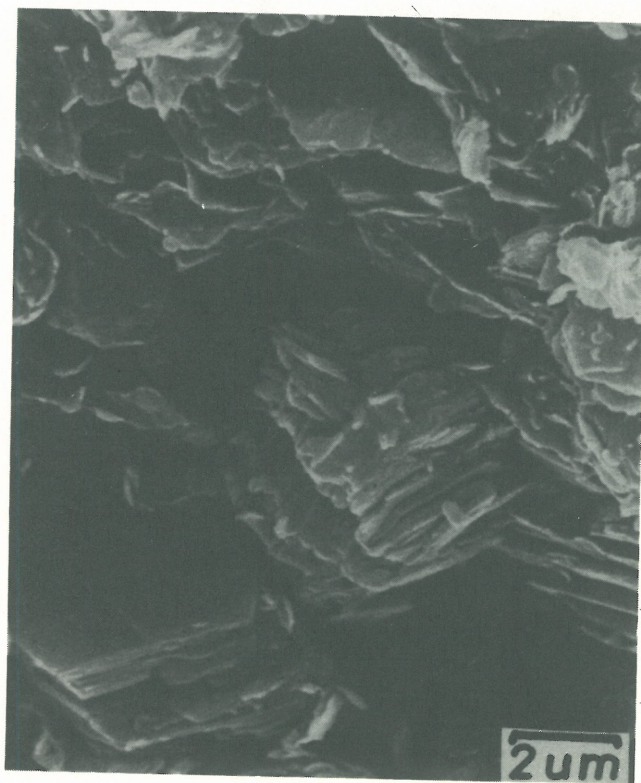
Ryc. 4. Duże kryształy kaolinitu złożone z luźno upakowanych płytek. Mniejsze blaszki mineralów ilastych ściśle otaczają duże kryształy kaolinitu. SEM

Fig. 4. Large kaolinite crystals built of loosely packed plates. Finer plates of clay minerals closely surround large kaolinite crystals; SEM micrograph



Ryc. 5. Duże kryształy kaolinitu różnie zorientowane w skale. SEM

Fig. 5. Large kaolinite crystals variably oriented in rock; SEM micrograph



Ryc. 6. Duże kryształy kaolinitu, częściowo widoczny pseudoheksagonalny pokrój płytek. SEM

Fig. 6. Large kaolinite crystals; pseudo-hexagonal outline of plates partly visible; SEM micrograph

także bezładne ułożenie dużych ziarn kaolinitu w skałach, wykazujących nieraz drobną laminację.

Duże kryształy robakowate kaolinitu uważane są na ogół za produkt krystalizacji z roztworu (16, 17). W przypadku „iłów wiotriolowych” określenie charakteru tych roztworów jest trudne ze względu na dużą różnorodność procesów zachodzących w nich po depozycji. Osady te były poddane działaniu roztworów mineralizujących, co doprowadziło do ich okruszczenia (1). Na podstawie badań inkluzji w siarczku oraz w barycie i kalcycie określono skład tych roztworów oraz zakres temperatur krystalizacji kruszców – 95–140° (14, 18). Krystalizacja kaolinitu mogła też przebiegać w środowisku roztworów, znajdujących się w opisywanym osadzie przed mineralizacją lub też z roztworów złożowych.

Dotychczasowe informacje, dotyczące kolejności zjawisk (wzrost autigenicznych siarczków i kaolinitu w „iłach wiotriolowych”) są niewystarczające dla wyciągnięcia wniosków. Sporadycznie obserwuje się pojedyncze pseudoheksagonalne blaszki, zapewne krzemianowych minerałów warstwowych w szczelinach konkrecji siarczków. Odmienność wykształcenia powoduje, że nie można uznać krystalizacji obu tych faz krzemianowych za jednoczesną.

Kaolinizacja hydrotermalna jest zjawiskiem dość częstym. Może ona obejmować skały osadowe, np. przekształcając łupki w skałę typu flint clay (5). Przekształcenia pod wpływem roztworów hydrotermalnych mogą obejmować duże masy skał magmowych, wulkanicznych czy metamorficznych (25). Kaolinizacja jest częstym typem zmian różnych skał w sąsiedztwie hydrotermalnych złóż kruszców (24, 26). Hemley i Jones (8) stwierdzają, że powstawanie kaolinitu można wiązać z różnymi etapami przekształceń hydrotermalnych. Występuje on zarówno przy średnio i bardziej zaawansowanym „ataku hydrolytycznym”. Charakterystyczny jest dla niższych temperatur i niższego stosunku K^+ lub Na^+/H^+ . Odmienność morfologii kryształów kaolinitu w „iłach wiotriolowych” od produktów hydrotermalnej kaolinizacji (17) nie pozwala wykluczyć tej możliwości powstawania opisywanego minerału, ze względu na ogromną zmienność warunków w jakich procesy te mogą mieć miejsce i ich wpływ na morfologię nowo powstałych faz.

Kaolinit w opisywanych skałach mógł też powstawać poprzez krystalizację z roztworów w niskiej temperaturze. Podstawowym źródłem substratów (Al, Si), podobnie jak i w przypadku kaolinizacji hydrotermalnej, były zapewne minerały glinokrzemianowe „iłów wiotriolowych”. Prędkość uwalniania Si i Al do roztworu wzrasta wraz z obniżeniem pH (30). Niskie pH wód znajdujących się w obrębie „iłów wiotriolowych” mogło być utrzymywane dzięki obecności kwasów nieorganicznych, co jest charakterystyczne dla roztworów złożowych lub organicznych (humusowych i fulwinowych) występujących w zmiennych, lecz na ogół istotnych ilościach.

Tempo rozkładu minerałów glinokrzemianowych w środowisku kwasów organicznych jest dość znaczne (12, 28, 2). Koncentracja Si w roztworze w przedziale 5–100 ppm (najkorzystniej 10–60 ppm) są warunkiem koniecznym dla syntezy minerałów ilastych w niskich temperaturach (6). Dla syntezy niskotemperaturowej kaolinitu konieczne jest utrzymanie lekko kwaśnego środowiska i pewna zawartość substancji organicznych. Obydwa te warunki były spełniane w opisywanych skałach. Synteza innych krzemianów warstwowych, np. trójwarstwowych, wymaga warunków lekko zasadowych (6). Rola związków organicznych ma polegać na utrzymywaniu Al w koordynacji 6. W pracach eksperymentalnych nad syntezą niskotemperaturową kaolinitu stosowano nieraz w tym celu związki

fulwinowe (21) lub szczawiany (29). Związki humusowe i fulwinowe odgrywają istotną rolę w procesach kaolinizacji w warunkach przyrodniczych (20, 7).

WNIOSKI

W rezidualnych osadach krasowych, tzw. „iłach wiotriolowych”, zawierających autigeniczne minerały siarczkowe stwierdzono występowanie autigenicznego kaolinitu, odznaczającego się charakterystycznym wykształceniem. Udział tego minerału uzależniony jest od charakteru petrograficznego skały.

Kaolinit ten mógł wzrastać w wyniku oddziaływania hydrotermalnych roztworów mineralizujących lub też wskutek syntezy niskotemperaturowej. W jednym i drugim przypadku wzrost mógł się odbywać kosztem rozpuszczalnych minerałów glinokrzemianowych. Dotychczasowe prace nie dają podstaw do przypuszczeń by substraty mogły być dostarczane w formie roztworu z zewnątrz.

LITERATURA

1. Bogacz K., Dżułyński S., Harańczyk C. – Ore filled hydrothermal karst features in the Triassic rocks of the Cracow-Silesian region. Acta Geol. Pol. 1970 nr 2.
2. Čuchrov F.V. – Zur Bildung von Lagerstätten chemogener eluvialer Tone. Schriftenr. geol. Wiss. 1978 H. 11.
3. Cybis J., Cybis J. – Uwagi o iłach wiotriolowych. Rudy i Metale 1960, R. 5.
4. Gruszczyk H. – O wykształceniu i genezie śląsko-krakowskich złóż cynkowo-ołowiowych. Biul. Inst. Geol. 1956.
5. Hanson R.F., Keller W.D. – Flint clay by hydrothermal alteration of sedimentary rock in Mexico. Clays and Clay Min. 1971 vol. 19.
6. Harder H. – Clay mineral formation under lateritic weathering conditions. Clay Min. 1977 vol. 12.
7. Harder H. – Synthesen von tonmineralen unter spezieller Berücksichtigung festländischer Bedingungen. Schriftenr. geol. Wiss. 1978 H. 11.
8. Hemley J.J., Jones W.R. – Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. Econ. Geol. 1964 vol. 59.
9. Horzowski J. – Spostrzeżenia nad występowaniem iłów wiotriolowych w kopalni Orzeł Biały w niecce bytomskiej. Spraw. z Pos. Kom. PAN, Oddz. w Krakowie, 1961.
10. Horzowski J. – On the relation of so-called Vitriol Clays to the Ore-Bearing Limestones and Dolomites of the Middle Triassic in Upper Silesia, Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. géol. géogr. 1962 vo. 10.
11. Horzowski J. – Iły wiotriolowe. Pr. Inst. Geol. 1978 t. 83.
12. Huang W.H., Keller W.D. – Dissolution of clay minerals in dilute organic acids at room temperature. Am. Miner. 1971 vol. 56.
13. Jackson M.L. – Soil Chemical Analysis – Advanced Course 1956.
14. Karwowski Ł., Kozłowski A., Roedder E. – Gas-liquid inclusions in minerals of zinc and lead ores from the Silesia-Cracow region. Pr. Inst. Geol. 95.
15. Keil K. – Die genesis der Blei-Zinkerzlagertstätten von Oberschlesien (Górny Śląsk – Polen). Geologie 1956, Beiheft 15.
16. Keller W.D. – Scan electron micrographs of kao-

- lins collected from diverse environments of origin — IV. Georgia kaolin and kaolinizing source rocks. *Clays Clay Min.* 1977 vol. 25.
17. Keller W.D. — Classification of kaolins exemplified by their textures in scan electron micrographs. *Clays Clay Min.* 1978 vol. 26.
 18. Kozłowski A., Karwowski Ł., Roeder E. — Parent fluids of the zinc and lead ores from the Silesia-Cracow region. *Acta Geol. Pol.* 1980 nr 2.
 19. Kuźniar C. — O powstawaniu ilów wtriolowych (Vitriolletten). *Pos. Nauk. PIG* 1928 nr 35.
 20. Lanchó J.G., Camazano M.S. et al. — Influencia de la materia organica en la genesis de gibsita y caolinita en suelos graniticos del centro-oeste de Espana. *Clay Min.* 1976 vol. 11.
 21. Linares J., Huertas F. — Kaolinite: Synthesis at room temperature. *Science* 1971 vol. 171.
 22. Loughnan F.C. — Flint clays, tonsteins and the kaolinite clay-rock facies. *Clay Min.* 1978 vol. 13.
 23. Mehra O.P., Jackson M.L. — Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Min.*, 7-th Nat. Conf., Pergamon Press 1960.
 24. Meyer C., Hemley J.J. — Wall rock alteration. [W:] *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Holt Ronehart and Winston 1967.
 25. Millot G. — Géologie des argiles. Masson, Paris 1964.
 26. Nagasawa K. — Kaolin minerals. [W:] *Clays and clay minerals of Japan*. *Dev. in Sedimentol.* 1978 no 26.
 27. Seidl K. — Zur Genesis der oberschlesischen Bleizinkerzlagertstätte. Teil III. 1962, N. Jb. Miner., Abh. Bd. 98.
 28. Tan K.H. — The catalytic decomposition of clay minerals by complex reaction with humic and fulvic acid. *Soil Sci.* 1975 vol. 120.
 29. Wey R., Siffert B. — Réactions de la silice monomoléculaire en solution avec les ions Al^{3+} et Mg^{2+} . *Coll. Int. Genèse et synthèse des argiles*. Ed. Centre Nat. Rech. Sci., Paris 1962.
 30. Wollast R. — Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1967, vol. 31.
 31. Zawiślak L. — Mineralogia i geneza ilów wtriolowych niecki bytomskiej. *Pr. geol. Kom. Nauk. Geol. PAN, Oddz. w Krakowie* 1965 nr 32.

SUMMARY

Kaolinite is shown to be the major clay mineral in samples of clay and mudstone-clay karst rocks occurring in Triassic series in the Bytom Basin, Upper Silesia (so-called "vitriol clays"). It is also present but generally in much smaller amounts in insoluble residuum of Triassic rocks, among which the described karst deposits occur.

SEM studies made it possible to state that omnipresent forms of occurrence of kaolinite include large (up to a few tenths of mm in size) crystals, book-, fan- or worm-like in outline. The mode of development of these crystals indicates that they have grown in the sediment. The in situ growth in plastic sediment is also shown by arrange-

ment of minor plates of clay minerals along large kaolinite forms. Large kaolinite crystals are randomly distributed even in rock varieties displaying fine lamination.

"Vitriol clays" often yield even large amounts of authigenic Fe, Zn and Pb sulfides, the growth of which has been accompanying deposit-forming mineralization processes. However, any reliable data for reconstruction of time relations between the mineralization and growth of kaolinite are still not available. It may be assumed that kaolinite crystals were growing due to supply of solutions, the character of which remains difficult to decipher. The process could develop in result of either action of hydrothermal solutions responsible for low-temperature ore mineralization, or a synthesis of kaolinite. In both cases aluminosilicate minerals present in "vitriol clays" could act as the major source of substrata (Al, Si). Decay of these minerals under conditions of action of low-temperature solutions could be fairly rapid thanks to low pH (due to action of inorganic or organic, i.e. humus or fulvic acids). The contribution of the latter in growth of kaolinite was also significant.

РЕЗЮМЕ

Определено, что в глинистых и алевролитово-глинистых карстовых осадках, находящихся в пределах триасовых пород бытомской мульды в Верхней Силезии („купоросных глинах“) преобладающим глинистым минералом является каолинит. Каолинит находится также, хотя в гораздо меньшем количестве, в нерастворимом в кислой среде элювии триасовых пород, в пределах которых находятся карстовые осадки.

Наблюдения проведенные в электронном сканинг-микроскопе позволили установить, что каолинит распространен обычно в форме больших кристаллов (размером до десятых частей миллиметра) с книжечковым, веерообразным и червеобразным габитусами. Форма кристаллов указывает на то, что их рост происходил в осадке. О том, что рост кристаллов происходил на месте в пластическом осадке, свидетельствует также положение меньших пластинок глинистых минералов вокруг больших форм каолинита. Большие кристаллы каолинита расположены беспорядочно даже в типах пород имеющих мелкую слоистость.

„Купоросные глины“ это породы содержащие часто большое количество автигенных сульфидов Fe, Zn и Pb, которых рост происходил одновременно с оруденением. На основании проведенных до сих пор исследований нельзя точно определить временных соотношений между оруденением и ростом каолинита. Рост каолинита происходил вероятно из растворов, которых характер трудно определить. Возможно участие в этом процессе гидротермальных растворов, с которыми связано оруденение или низкотемпературный синтез каолинита. В обоих случаях основным источником субстратов (Al, Si) могли быть алюмосиликатные минералы, находящиеся в „купоросных глинах“. Их разложение в случае воздействия холодных растворов могло происходить скоро ввиду низкого pH вызванного участием неорганических или органических кислот (гумусовых и фульвокислот). Эти последние играли существенную роль в процессе роста каолинита.