

Z. BADAN KONKREKCI WĘGLANOWYCH W UTWORACH WĘGLONOSNYCH*

UKD 552.124.4:549.74:552.574:551.735(438+47)

Węglanowe utwory mineralne w węglonośnym karbonie Polski były niejednokrotnie opisywane, o czym świadczy przytoczony w omawianym artykule krótki przegląd dotychczasowych prac, tym niemniej L. Chodyniecka w swym artykule (12) po raz pierwszy przedstawia wyniki systematycznych badań utworów mineralnych tego typu. Praca ta obejmuje wszystkie poziomy stratygraficzne karbonu w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym. Materiałem do badań były zebrane przez autorkę liczne próbki konkrecji węglanowych. Szczególne znaczenie ma to, że konkrecje badane były kompleksowo według jednolitej metodyki obejmującej wcale nowoczesnych metod badania utworów mineralnych — analizy mikroskopowe, chemiczne, termiczno-różnicowe, rentgenograficzne, a w pewnych przypadkach również spektrofotometryczne w podczerwieni oraz badania na mikroskopie elektronowym. W typowych próbkach badano też występowanie pierwiastków śladowych metodą polarograficzną. Probki pobierane były w wyrobiskach górniczych oraz z rdzeni wiertniczych, czyli stanowiły materiał, który nie uległ przeobrażeniom hypergenicznym, co jest niezbędnym warunkiem w badaniach żelazisto-węglanowych utworów mineralnych. Wymienione warunki badań pozwalały na przeprowadzenie porównań wyników z danymi innych autorów z badań podobnych obiektów.

Na podstawie analiz chemiczno-mineralogicznych, autorka wykazała, że dotychczasowe poglądy na konkrecje węglanowe jako sferosyderyty często nie odpowiadają rzeczywistości. Niestety ten słuszny wniosek nie został uwzględniony w tytule pracy, chociaż autorka już znacznie wcześniej (11) doszła do wniosku, że z mineralogicznego punktu widzenia utwory należą do syderoplezytów, a nie do syderytów. W omawianej pracy (12) również przytoczone są liczne przykłady,

mówiące o tym, że konkrecje żelazisto-węglanowe zawierają znaczną domieszkę wapnia i magnezu, a nawet czasem zawartość $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ przewyższa w nich zawartość FeCO_3 (np. w warstwach poręb-skich).

Krytyczna analiza określenia „sferosyderyt” oraz jego różnych synonimów („sferosyderyt ilasty”, „clay ironstone”, „nodules de sideros”, „dach sphaerosiderit”, „pelosiderite” i in.) używanych jako nazw konkrecji węglanowych w utworach osadowych przedstawiona jest w osobnej pracy (2). Określenie to powstało w końcu ubiegłego i na początku obecnego stulecia, w zaraniu badań utworów mineralnych typu konkrecji, kiedy panował pogląd, że utwory te posiadają jednolity skład syderytowy.

Obecnie to nieprecyzyjne określenie nie odpowiada postępowi litologii, ale niestety jest jeszcze często używane nawet w najnowszych pracach. Ta okoliczność zmusza do bardziej wnikliwego przeanalizowania omawianego problemu. Dodatkowym utrudnieniem jest fakt, że liczni autorzy nie ograniczają się do zwykłego stwierdzenia o istnieniu utworów mineralnych — „sferosyderytów”, lecz na tej podstawie wnioskuje o warunkach sedimentacji osadów zawierających te konkrecje. Mylny pogląd na skład chemiczno-mineralny konkrecji prowadzi oczywiście do nieprawidłowych wniosków na temat powstawania otaczających je osadów. Tymczasem szczegółowe analizy wykazują, że bardzo często tzw. „sferosyderyty” przedstawiają utwory węglanowe wieloskładnikowe, w których zawartości głównych węglanów wahają się w znacznych przedziałach. Innymi słowy, wielokrotnie stwierdzono, że to określenie nie odpowiada rzeczywistej budowie konkrecji mineralnych. Na tej podstawie autor (2) już w 1959 r. zaproponował odrzucenie tego nieokreślonego terminu — „sferosyderyt” dla wszelkich konkrecji węglanowych lub przynajmniej ograniczenie jego do określania konkrecji o składzie syderytu. Istnieje też praca polskiego autora zawierająca opisy różnego typu konkrecji węglanowych z fliszu karpackiego, co zostało podkreślone nawet

* W nawiązaniu do artykułu L. Chodynieckiej: „Karbonskie sferosyderyty ilaste z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego”. Politechnika Śląska, Zeszyt Naukowy Nr 369. Gliwice, 1973.

w tytule określeniem o „tak zwanych syderytach”, a nie o „syderytach” (14).

Zestawienie wyników badań kongrecji węglanowych z karbonu Górnego Śląska i Zagłębia Donieckiego wykazuje znaczne podobieństwo tych kongrecji, co wynika z ogólnego podobieństwa formacji węglonasychnych porównywalnych zagłębi. Dotyczy to nierównomiernego występowania kongrecji węglanowych w profilu serii węglonasychnych, koncentracji tych kongrecji w drobnoziarnistych osadach terygenicznych (iłowce, mułowce), wielkości, morfologii, budowy wewnętrznej, zabarwienia masy składowej, wieloskładnikowej budowy ze znaczną rozpiętością zawartości głównych węglanów (FeCO_3 , MgCO_3 , CaCO_3) i małej zawartości MnCO_3 (poniżej jednego procenta, do kilku procent), stosunków między węglanami a substancją nierozpuszczalną (w kwasie solnym), zawartości fosforu, cech strukturalno-teksturalnych, obecności pirytu, minerałów wtórnych w szczelinach kompresyjnych kongrecji-septariów, występowania pierwiastków rzadkich, występowania minerałów ilastych w kongrecjach o budowie strefowej, związku kongrecji wzbogaconych w Ca i Mg z morskimi poziomami serii węglonasychnych oraz ogólnej zależności składu kongrecji od warunków facjalnych w rozwoju osadów i in. Całkowicie słuszne jest stwierdzenie autorki, że zmiany składu chemicznego i struktury poszczególnych fragmentów kongrecji o budowie strefowej wynikają ze zmian warunków fizyczno-chemicznych w osadach podczas diagenety.

Interesującym zjawiskiem jest występowanie w karbonie górnośląskim kongrecji zbudowanych z dwufazowego syderytu, które były opisane w zagłębiach węglowych ZSRR (5, 7, 10), a następnie w innych rejonach (13, 15 i in.). Zastosowanie analizy fazowej umożliwiło stwierdzenie, również na podstawie materiału z Górnego Śląska, że przy niskich zawartościach Ca i Mg w kongrecjach żelazisto-węglanowych pierwiastki te nie tworzą własnych minerałów, lecz stanowią izomorficzne domieszki w strukturze węglanu żelaza, który w tym przypadku przedstawia syderyt wapniowo-magnezowy znany również w karbonie Zagłębia Donieckiego (5). Przy wyższych zawartościach tych składników, o czym świadczą też dane L. Chodyńskiej (12), kongrecje stają się wieloskładnikowe. Wątpliwość wzbudza jedynie obecność dolomitu, zwłaszcza razem z syderytem, w karbonie Górnego Śląska. Na przykładzie Zagłębia Donieckiego, Peczerskiego i innych zagłębi w ZSRR stwierdzono, że kongrecje zawierające porównywalne ilości głównych składników węglanowych zbudowane są z syderytu (czasem dwufazowego) i ankerytu (dolomitu żelazistego). W przypadku właściwych kongrecji Ca-węglanowych o podwyższonej zawartości FeCO_3 i MgCO_3 masa wypełniająca zbudowana jest z kalcytu i ankerytu. Warto odnotować, że L. Chodyńska, stosując mikroskop elektronowy i mikrodyfrakcję, stwierdziła również w próbie p-2 obecność ankerytu obok syderytu.

Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni oraz mikroskopu elektronowego z mikrodyfrakcją do badań wieloskładnikowych kongrecji węglanowych jest niewątpliwym osiągnięciem autorki omawianej pracy.

Powszechne występowanie dwusiarczku żelaza w węglach i skałach otaczających (nie wyłączając kongrecji węglanowych) serii paralicznych jest zjawiskiem normalnym. Źródłem siarkowodoru, jak wykazują badania N. M. Strachowa (9 i in.) i innych badaczy, jest redukcja w osadach jonów siarczanowych zawartych w reliktowych wodach morskich i lagunowych oraz rozkład substancji organicznych. Wydaje się więc, że nie ma konieczności istnienia dodatkowego źródła — dopływu siarkowodoru juvenilnego, o którym pisze L. Chodyńska.

Dane z Zagłębia Donieckiego wykazują, że największą zawartością fosforu odznaczają się kongrecje w osadach lagunowych i przybrzeżnych (1). Przy przejściu do osadów lądowych lub właściwych morskich zawartości fosforu stopniowo maleją. Minimalne ilości tego pierwiastka stwierdzono w kongrecjach syderytowych występujących wśród osadów błotnych w spągu pokładów węgla. Zdaniem L. Chodyńskiej (12) za-

wartość fosforu w zbadanych przez nią kongrecjach jest zmienna, przy czym zaznacza się pewne wzbogacenie fosforu w Ca-węglanowych kongrecjach. Należałoby kontynuować badania nad występowaniem fosforu w zależności od składu kongrecji węglanowych i od rozwoju facjalnego osadów otaczających.

W omawianej pracy (12) wspomniano, że często kongrecje są spękane i w szczelinach występuje kalcyt, kwarc, rzadziej piryt. W porównaniu do kongrecji septariowych Zagłębia Donieckiego, w których opisano ponad dziesięć wtórnych minerałów wypełniających szczeliny kontrakcyjne (kalcyt, ankeryt, baryt, kwarc, chalcedon, kaolinit, dykit, hydromika, chloryt, galenit, sfaleryt, chalkopiryt, milleryt) (3, 8, 16, 17), podany przez autorkę zestaw minerałów jest dość ubogi. Należy przypuszczać, że w przyszłości zostanie on poszerzony o nowe nazwy minerałów. Optymizm ten wynika stąd, że z geochemicznego punktu widzenia opisany w Zagłębiu Donieckim zespół minerałów późnodiagenetycznych w szczelinach septariowych jest cechą charakterystyczną dla paralicznych osadów węglonasychnych. Świadczą o tym również własne obserwacje autora w zagłębiach Dolnego i Górnego Śląska w latach 1966 i 1974, podczas których stwierdzono w szczelinach septariowych, oprócz kalcytu, pirytu i kwarcu, również kaolinit (dykit?), galenit, sfaleryt, jak też stwierdzenia tych minerałów w zagłębiach Czechosłowacji, Szkocji, Anglii Północnej (7).

Badania L. Chodyńskiej nad występowaniem niektórych pierwiastków śladowych w kongrecjach węglanowych i skałach otaczających potwierdziły, że zawartości tych pierwiastków w kongrecjach są małe, z wyjątkiem strontu, który daje względne koncentracje w kongrecjach wzbogaconych w węglan wapnia. Zaznacza się pewne wzbogacenie kongrecji-Fe-węglanowych w Co, Ni, Cr i V w porównaniu z kongrecjami Ca-węglanowymi. Badania autora przeprowadzone na materiałach z Zagłębia Donieckiego nie stwierdziły tej zależności (4, 6, 7). Nie odpowiada też ona przypuszczeniom L. Chodyńskiej (12), że pierwiastki te zostały w głównej mierze zaabsorbowane przez minerały ilaste, bowiem w tym przypadku ich zawartość byłaby zależna nie od węglanów budujących kongrecje, lecz od ilości nierozpuszczalnych związków mineralnych. Specjalne badania (4, 6) wykazały, że zawartości wielu pierwiastków śladowych w kongrecjach węglanowych zależą nie tylko od ilości, lecz również od składu części nierozpuszczalnych. Kongrecje odznaczające się wydzieleniem wczesnodiagenetycznego dwusiarczku żelaza odznaczają się anomálním wzbogaceniem w Ni, Co, Cu, występowanie zaś Ti, Cr, Zr, V i in. (pierwiastków klastogenicznych i absorbowanych przez minerały ilaste) podlega normalnym prawom — pierwiastki te nie koncentrują się w kongrecjach węglanowych, a ich zawartości zależą od ilości nierozpuszczalnej substancji mineralnej (materiału ilastego), natomiast pierwiastki Ni, Co, Cu oraz Mo, Pb, Zn, As, Hg i kilka innych koncentrują się w mniejszym lub większym stopniu w kongrecjach dwusiarczku żelaza. Jak z tego wynika, pierwiastki te nie koncentrują się w kongrecjach węglanowych zarówno Ca-, jak i Fe-węglanowych w związku z ich skłonnością do wydzielenia się przeważnie w postaci siarczków autygenicznych (jako domieszki izomorficzne w tych ostatnich lub utworów syndymentacyjnych), odznaczających się znacznie mniejszą rozpuszczalnością w porównaniu do węglanów tych metali.

Stront natomiast wchodzi izomorficznie do struktury węglanu wapnia, lecz ze względu na duże różnice w wielkości jonów nie może zamieniać ani żelaza, ani magnezu w syderytach lub syderytach magnezowych. W większym jeszcze stopniu odnosi się to do baru, ponieważ izomorfizm między Ba a Ca, a zwłaszcza między Ba a Fe lub Mg nie jest możliwy w węglanach ze względu na bardzo znaczne różnice w wielkościach jonów. Wynika stąd, że bar, występujący co prawda w roztworach ilastych (o czym świadczą wydzielenia barytu w szczelinach septariowych), nie może dawać koncentracji w kongrecjach węglanowych, nawet o składzie ankerytowo-kalcytowym. Tak więc, selekcja krystalochemiczna prowadzi do integracji Sr i Ca w diagenetycznych utworach węglanowych oraz do rozdzielenia Ba i Ca (a tym samym Ba i Sr), przy

czym bar nie rozprasza się w słańce węglanów autygenicznych, lecz tworzy samodzielną fazę — baryt różnodiagenetyczny w spękaniach kontrakcyjnych kongrecji septariowych.

Przyjmując wczesnodiagenetyczną genezę kongrecji węglanowych (12) nie musi się zakładać, że na występowanie baru w kongrecjach i utworach otaczających oraz na nierównomierne rozmieszczenie baru w poszczególnych poziomach stratygraficznych wpływały w jakimś stopniu wtórne procesy hydrotermalne.

Na zakończenie pragnę podkreślić znaczne osiągnięcia L. Chodynieckiej we wszechstronnych badaniach kongrecji węglanowych z karbonu Górnego Śląska oraz życzyć jej i innym polskim autorom nowych osiągnięć w badaniach utworów mineralnych typu kongrecji (nie tylko węglanowych), które mogą mieć duże znaczenie w wyjaśnieniu problemów geologii węgla i w całej litologii.

(Przełożył z rosyjskiego J. Fedak)

LITERATURA

1. Зарицкий П. В. — О содержании фосфора в карбонатных конкrecиях угленосных отложений Донецкого бассейна. Доклады АН СССР, 1956, т. 106, № 6.
2. Зарицкий П. В. — О так называемых „сферосидеритах“. Записки Всесоюз. минералог. общества, 1959, ч. 88, вып. 2.
3. Зарицкий П. В. — Минеральные новообразования в конкrecиях-септариях и их генезис. Минералог. сборник Львовск. гос. ун-та, 1964, № 18, вып. 1.
4. Зарицкий П. В. — О геохимической подвижности малых элементов в диагенезе. Доклады АН СССР, 1965, т. 163, № 3.
5. Зарицкий П. В. — Изоморфизм железа, магния и кальция в карбонатных конкrecиях угленосных отложений Донецкого бассейна. Литология и полезные ископаемые, 1965а, № 3.

SUMMARY

The author makes a reference to L. Chodyniecka's paper on "Carboniferous clay spherosiderites of the Upper Silesian Coal Basin", published in "Zeszyty Naukowe" of the Silesian Polytechnical University, no. 369, 1973. In that paper on the basis of results of chemical-mineralogical studies it was shown that the current interpretation of carbonate concretions as spherosiderites is often invalid. The concept of spherosiderites originated at the early stage of studies on mineral deposits of the concretion type, when it was widely assumed that these deposits are of uniform sideritic composition. Erroneous views on chemical-mineralogical composition of these concretions often lead to invalid conclusions concerning the origin of deposits surrounding the concretions.

The paper presents detailed analysis of that problem based on the results of author's studies as well as the results of other studies on carbonate concretions from the Carboniferous of the Upper Silesian Coal Basin and Donetz, Peczora and other basins of the U.S.S.R.

6. Зарицкий П. В. — К методике определения форм нахождения малых элементов в диагенетических карбонатных образованиях и вмещающих их породах. Литология и полезные ископаемые, 1970, № 6.
7. Зарицкий П. В. — Минералогия и геохимия диагенеза угленосных отложений, ч. II, Изд-во Харьковского ун-та, Харьков, 1971.
8. Зарицкий П. В. — Находка миллерита в нижнекаменноугольных отложениях Донецкого бассейна. Доклады АН СССР, 1972, т. 203, № 1.
9. Страхов Н. М. — Основы теории литогенеза, т. 2, изд-во АН СССР, М. 1960.
10. Эренбург В. Г. — Рентгенометрическое исследование кальций — содержащих сидеритов. Записки Всесоюз. минералог. общества, ч. 91, вып. 5, 1962.
11. Chodyniecka L. — Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna syderytów karbońskich. Konf. NOT. Gliwice, 1969.
12. Chodyniecka L. — Karbońskie sferosyde-ryty ilaste z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Zesz. nauk. Pol. Śl., 1973, nr 369.
13. Kralik J. — Mineralogy of carbonates from the coal seams of the Ostrava — Karvina district. Čas. miner. a geol., 1970, nr 4.
14. Narębski W. — Mineralogia i geochemiczne warunki genezy tzw. syderytów fliszu karpackiego. Arch. miner., 1957, t. 21, z. 1.
15. Ratajczak T. — Badania mineralogiczne utworów węglanowych karbonu nadbużańskiego. Pr. miner. Komis. Nauk. PAN Oddz. w Krakowie, 1972, z. 26.
16. Zarickij P. W. — O genezie minerałów w szczelinach kontrakcyjnych węglanowych konkrecji-septariów. Prz. geol. 1968, nr 1.
17. Zarickij P. W. — O genezie minerałów w konkrecjach-septariach i możliwości ich wykorzystania jako wskaźnika w poszukiwaniu złóż rudnych. Ibidem, 1969, nr 12.

РЕЗЮМЕ

Автор в статье детально анализирует проблемы карбонатных конкrecий карбона в связи со статьей Л. Ходынецкой п.з. „Карбонские глинистые сферосидериты Верхнесилезского угольного бассейна“ („Zeszyty Naukowe“ Politechniki Śląskiej, 1973, Nr 369), в которой по данным минералого-химических анализов доказывается, что карбонатные конкrecии не следует принимать в качестве сферосидеритов. Название сферосидериты возникло в самом начале исследования образований конкrecионного типа, когда господствовал взгляд об их едином сидеритовом составе. Отсюда делались неправильные выводы.

Автор в своих рассуждениях основывается на данных собственных наблюдений и сопоставления данных исследования карбонатных конкrecий карбона Верхнесилезского бассейна в Польше и Донецкого, Печорского и других бассейнов в СССР.