

STUDIUM MINERALOGICZNO-GEOCHEMICZNE IŁÓW SYDERYTOWYCH LIASU ŚWIĘTOKRZYSKIEGO

UKD 552.523:549.742.114:553.315:515.762.1:550.85:550.84.(439-19:23.02)

Iły syderytowe, występujące w poziomach rudonośnych liasu świętokrzyskiego, stanowią ogniwo pośrednie pomiędzy iłami a rudami i zawierają elementy mineralogiczne, charakterystyczne dla tych typów skał. Nadto ze względu na łatwą rozmakalność są one jedynymi skałami poziomów rudonośnych zasobnych w syderyt, jakie można poddać frakcjonowaniu bez uprzednich skomplikowanych zabiegów przygotowawczych.

Wymienione względy zadecydowały o przeprowadzeniu wszechstronnych badań mineralogicznych i geochemicznych iłu syderytowego. Prace te wprowadziły szereg nowych elementów, uzupełniających i pogłębiających dotychczasowe studia nad iłami i rudami ilastymi liasu świętokrzyskiego.

Skład ziarnowy iłu syderytowego określono metodą analizy areometrycznej. Sposobem sedymentacji dokonano rozdziału próbki na 5 frakcji (powyżej 60 μ ,

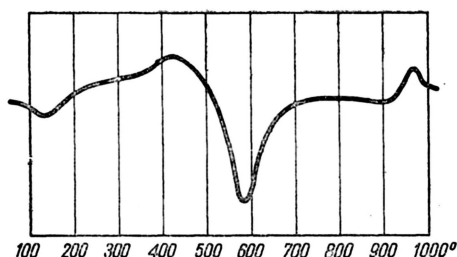
60–16 μ , 16–4 μ , 4–1 μ i poniżej 1 μ). Skład mineralogiczny iłu oraz jego poszczególnych frakcji ziarnowych ustalono na drodze badań fazowych (obserwacje mikroskopowe w płytkach cienkich i na próbkach ziarnowych, rentgen i ART). Stosunki ilościowe minerałów stwierdzonych w iłu syderytowym za pomocą analizy fazowej zostały wyliczone z analiz chemicznych. Ił, jak i poszczególne jego frakcje, przeanalizowano na zawartość: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , TiO_2 , Na_2O , K_2O , straty prażenia $+\text{H}_2\text{O}$, $-\text{H}_2\text{O}$.

Obraz mikroskopowy iłu syderytowego jest wypadkową budowy syderytu ilastego oraz iłu. Charakteryzuje się on znaczną zawartością ziarn syderytowych o uziarnieniu 5–60 μ . Przeważają ziarna o średnicy ok. 20 μ . Ił syderytowy barwy wiśniowej posiada ziarna syderytu utlenione powierzchniowo na kolor ciemnobrunatny. Analiza termiczno-różnicowa iłu syderytowego przedstawiona jest na ryc. 1. Na krzywej

Tabela I
SKŁAD CHEMICZNY ILU SYDERYTOWEGO
JASNO-WIŚNIOWO-SZAREGO

Skład chemiczny zawartość wagowa w %									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	straty praż.	+H ₂ O	-H ₂ O
43,57	22,72	2,51	9,92	0,87	0,16	2,55	7,11	6,49	1,73

(Oznaczenia chemiczne wykonał Z. Zabiński, Kat. Miner. AGH, 1961 r.).



Ryc. 1. Termogram ilu syderytowego wiśniowoszarego, niefrakcjonowanego.

Fig. 1. Thermogram of non-fractionated siderite clay, cherry-grey in colour.

obserwuje się wyraźne efekty kaolinitu (w 590° i 980°). Reakcja egzotermiczna w temp. 430° wskazuje na obecność substancji organicznej oraz ewentualnie drobnych ilości pirytu. Reakcja endotermiczna w temp. 920° ujawnia obecność w próbce minerałów z grupy mik (muskowit). Analiza termiczna nie zasygnalizowała obecności syderytu stwierdzonego w ile optycznie. Przypuszczalnie reakcja endotermiczna dysocjacji syderytu maskowana jest rozkładem kaolinitu. Skład chemiczny i mineralny ilu syderytowego zestawiono w tab. I i II.

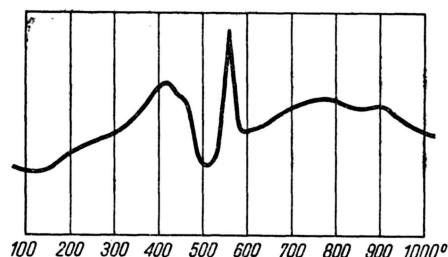
Jak wynika z powyższego zestawienia głównym składnikiem ilu syderytowego jest kaolinit (34%), a następnie muskowit + illit (24%). Ilość kwarcu w próbce odpowiada zawartości mik i hydromik (ok. 23%). Na syderyt przypada jedynie 16%, w co należałoby wliczyć drobne ilości pirytu. Tlenków żelaza jest w próbce ok. 3%. Obserwacje mikroskopowe wykazują, że tlenki żelaza nie formują na ogół odrębnych skupień, lecz należy je zaliczyć raczej w poczet żelaza trójwartościowego, powstałego kosztem powierzchniowego utlenienia syderytu.

Fracje do 60 μ i 60–16 μ badano mikroskopowo i pod lupą binokularną w formie preparatów ziarnowych. We frakcji do 60 μ stwierdzono występowanie ziarn kwarcu o słabo zaokrąglonych kształtach i zmatowiałych powierzchniach. Zaobserwowano również kilka prawidłowo wykształconych automorficznych sześcianników pirytu oraz liczne blaszki muskowitu. Stwierdzono nadto występowanie rzadkich ziarn minerałów ciężkich, głównie rutylu. Duże ziarna syderytu są stosunkowo nieliczne.

W skład frakcji 60–16 μ wchodzi ziarna syderytu, pirytu, kwarcu, muskowitu, minerałów ciężkich i okruchy zwęglonych cząstek roślinnych. W próbce ziarnowej dominuje syderyt, przeważają osobniki sferoidalne, wielkości ok. 20 μ. Są one utlenione na kolor brunatno-miodowy. Widoczne są również rzadkie sferoidalne ziarna pirytowe. Poza syderytem i pirytem obserwuje się liczne ziarna kwarcu. Otoczenie ziarn jest słabsze niż we frakcji do 60 μ. Podobnie jak tam ziarna są zmatowiałe, niekiedy z nieznacznymi lokalnymi nalotami i wypełnieniami pęknięć o charakterze żelazistym. Poza wyżej opisanymi minerałami obserwuje się łuseczki muskowitu oraz blaszki i robaczkowate agregaty kaolinitu. Pewne ilości muskowitu wydają się częściowo rozłożone i przeobrażone w kaolinit. W polu

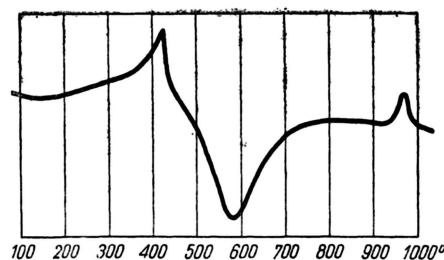
Tabela II
SKŁAD ILU SYDERYTOWEGO
JASNO-WIŚNIOWO-SZAREGO

Skład mineralny. Zawartość wagowa w %				
muskowit illit	kaolinit	syderyt (piryt)	tlenki żelaza	kwarc i inne
24	34	16	3	23



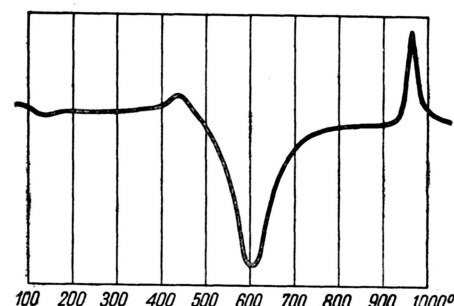
Ryc. 2. Termogram ilu syderytowego, frakcja 60–16 μ.

Fig. 2. Thermogram of siderite clay; fraction 60–16 μ



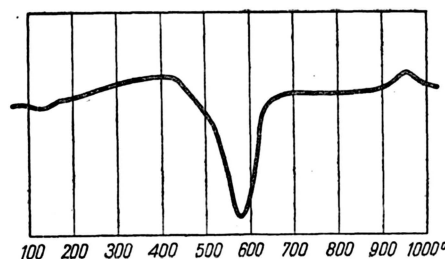
Ryc. 3. Termogram ilu syderytowego, frakcja 16–4 μ.

Fig. 3. Thermogram of siderite clay; fraction 16–4 μ



Ryc. 4. Termogram ilu syderytowego, frakcja 4–1 μ.

Fig. 4. Thermogram of siderite clay; fraction 4–1 μ



Ryc. 5. Termogram ilu syderytowego, frakcja poniżej 1 μ.

Fig. 5. Thermogram of siderite clay; fraction below 1 μ

Tabela III
ANALIZY RENTGENOGRAFICZNE FRAKCJI 60–16 μ
I 16–4 μ IŁU SYDERYTOWEGO

d(Å)	Intensywność prążków	
	Fracja 60–16 μ	Fracja 16–4 μ
3,589	7	8
2,799	10	10
2,563	3	3
2,3 3	6	7
2,134	7	8
1,965	6	7
1,795	4	3
1,731	9	9
1,525	2	0
1,503	5	4
1,425	5	3
1,394	3	2
1,380	3	4
1,372	2	5
1,354	5	4
1,282	6 r	4 r
1,256	1	3
1,226	3	3
1,198	4 r	4 r
1,173	1	0
1,124	4 r	3 r
1,115	0	0
1,086	2 r	0
1,079	4 r	4
1,065	3 r	1 r
1,031	0	2
0,9811	3 r	2
0,9718	2 r	2

Uwaga: Oprócz linii syderytu pojawiają się w próbkach: (frakcja 60–16 μ) dwie linie kaolinitu + 6 linii kwarcu, (frakcja 16–4 μ) trzy linie kaolinitu + + wszystkie linie kwarcu r – linie rozmyte.
(Analizy wykonał: J. Kubisz, Kat. Miner. AGH.)

Ryc. 6. Krzywe składu mineralnego iłu syderytowego.
1 – kwarc, 2 – muskowit, illit, 3 – kaolinit, 4 – syderyt, 5 – tlenki żelaza.

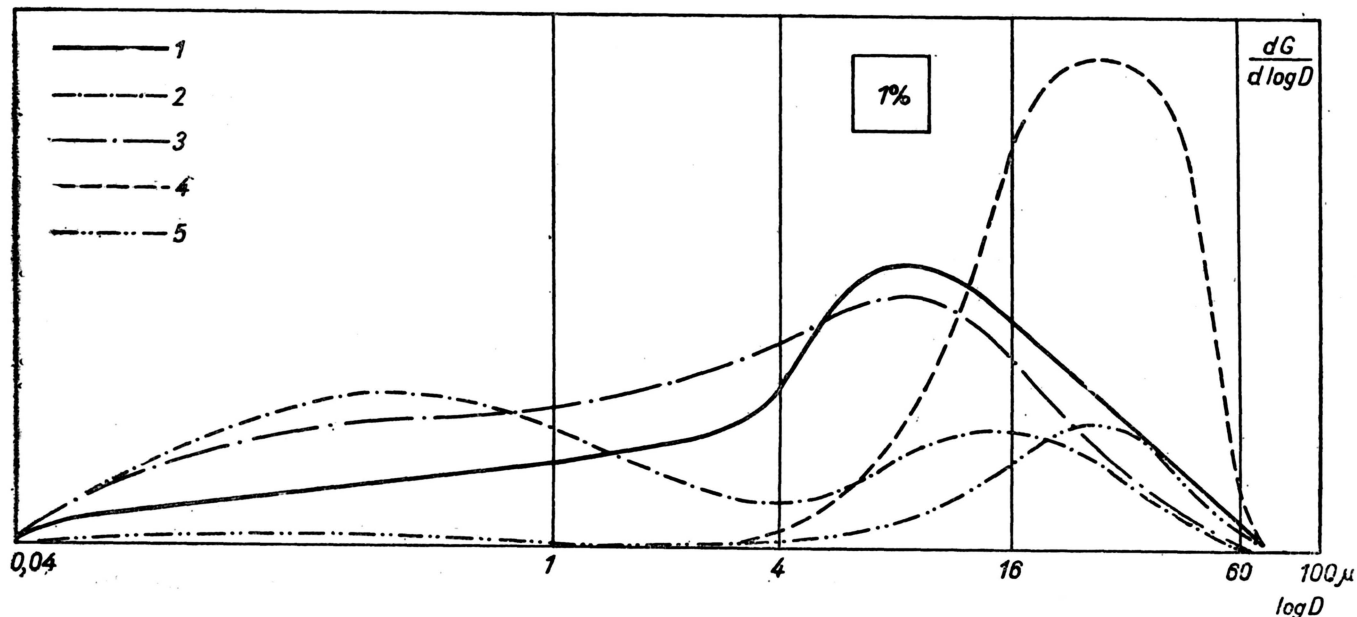
Fig. 6. Curves of mineral composition of siderite clay.
1 – quartz, 2 – muscovite, illite, 3 – kaolinite, 4 – siderite, 5 – iron oxides.

Tabela IV
ANALIZY RENTGENOGRAFICZNE FRAKCJI 4–1 μ
I PONIŻEJ 1 μ IŁU SYDERYTOWEGO

Faza	d/Å	Intensywność prążków	
		i ł s y d e r y t o w y	
		frakcja 4–1 μ	frakcja 1 μ
J	10,02	3	6
K	7,16	9	10
J	4,99	1	2
K,J	4,46	3	8
K	4,36	1	0
Q	4,25	7	0
J	3,896	0	1
K,J	3,738	0	1
K	3,572	9	9
Q,J	3,342	10	10
J	3,202	1	1
J	2,989	1	1
J	2,854	1	1
S	2,790	3	0
J,K	2,562	5r	8r
K	2,489	2	1
Q,J	2,457	4	2
K,J	2,382	3	4
K	2,334	4	3
K,Q	2,286	4	2
Q,J	2,237	3	2
Q,J	2,120	5	4
K,J	1,988	4r	6r
K	1,894	1	0
Q	1,815	8	3
K	1,783	2	1
K,Q	1,669	4r	3r
K	1,621	1	0
K,Q	1,542	8	3
J	1,499	1	4
K	1,485	3	4
K,Q	1,451	2	0
Q	1,372	3	0
K	1,365	5	4
K,J	1,346	1	3
J	1,297	1	0
Q,K	1,287	1	0
J,K	1,246	2	0
Q,J	1,226	2	3r

Uwaga: Symbole literowe oznaczają fazy: Q – kwarc, K – kaolinit, J – muskowit (illit), S – syderyt, r – linia rozmyta.

(Analizy wykonał: J. Kubisz, Kat. Miner. AGH.)



SKŁAD CHEMICZNY I MINERALNY FRAKCJI WYDZIELONYCH Z IŁU SYDERYTOWEGO
BARWY JASNO-WISNIOWO-SZAREJ

Frakcja		Skład chemiczny zawartość wagowa w %										Skład mineralny zawartość wagowa w %					Barwa
Średnica	zawart. wag. %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	straty praż.	+ H ₂ O	— H ₂ O	muskowit illit	kaolinit	syderyt (piryt)	tlenki żelaza	kwarce i inne	
powyżej 60	3,0	35,1	20,6	27,5*													ciemno-brunatno-wisniowa wiśniowa z odcieniem szarawym jasnoszara jasno perłowoszara
60—16	30,0	13,52	6,98	10,08	33,92	0,37	0,12	0,79	26,44	2,21	0,88	8	10	55	10	17	
16—4	28,0	46,32	16,46	4,01	13,09	0,74	0,10	1,08	10,65	4,23	0,69	10	31	21	4	34	
4—1	14,0	56,92	26,46	1,07	1,11	1,14	0,13	2,11	0,64	8,17	0,94	19	48	2	1	30	
poniżej 1	25,0	47,12	29,44	1,89	0,88	1,16	0,16	4,11	0,54	8,60	2,80	37	39	1,5	2	20,5	

*) Fe₂O₃ całkowite. Oznaczenia chemiczne wykonał Z. Zabiński

Tabela V

WYNIKI ANALIZY AREOMETRYCZNEJ
IŁU SYDERYTOWEGO

Średnica zastępcza cząstek	Ilości cząstek poniżej ϕ d _{mm}
d _{mm}	%
0,072	99,0
0,051	97,5
0,036	91,5
0,023	81,3
0,013	61,9
0,0093	53,7
0,0065	47,6
0,0046	43,3
0,0034	36,8
0,0022	30,0
0,0013	26,0

widzenia mikroskopu można zaobserwować również rzadkie minerały ciężkie oraz zwęglone okruchy szczątków roślinnych.

Wyniki analizy termiczno-różnicowej frakcji 60—16 μ (ryc. 2) pokrywają się z obserwacjami mikroskopowymi. Przebieg krzywej uwidacznia obecność syderytu (reakcje 500° i 560°) oraz piryty i substancji organicznej (reakcja 410°). Niewielkie przegięcie egzotermiczne na krzywej powyżej 930° może sygnalizować obecność nieznacznej ilości kaolinitu.

Badania rentgenowskie frakcji 60—16 μ (tab. III) wykazały, że głównym składnikiem frakcji jest syderyt z nieznaczną domieszką kaolinitu i nieco pokąźniejszą zawartością kwarcu oraz śladami obecności getytu.

Fracje 16—4 μ poddano, podobnie jak poprzednią, badaniom termicznym i rentgenowskim. Termogram przedstawiony na ryc. 3 wskazuje na zanik w próbce substancji organicznej; ostre wychylenie egzotermiczne w 420—430° przemawia za obecnością domieszki piryty; wyraźne przegięcie krzywej w 500° sygnalizuje obecność syderytu; wkład krzywej zaznacza występowanie we frakcji większej ilości kaolinitu (reakcje 580° i 970°). Analiza rentgenowska sporządzona z tej samej frakcji (tab. III) stwierdziła syderyt, analogiczny jak we frakcji grubszej, znaczną domieszkę kwarcu i wyższą niż we frakcji 60—16 μ zawartość kaolinitu.

Analiza termiczna frakcji 4—1 μ (ryc. 4) wykazała obecność kaolinitu (reakcje 600° i 970°). Intensywność

reakcji przemawia za wyższą ilością tego mineralu w porównaniu z frakcją poprzednią. Reakcja przy temp. 430° sygnalizuje niewielką (zanikającą w stosunku do frakcji grubszej) ilość piryty. Lekkie wyrzucenie lewego odcinka wychylenia endotermicznego kaolinitu w granicach 500°—600° może przemawiać za obecnością w próbce drobnych ilości syderytu.

Rentgenogram z frakcji 4—1 μ (tab. IV) wykazał obecność kaolinitu krystalicznego (ok. 50%), kwarcu (ok. 25%), illitu (ok. 20%) oraz syderytu (poniżej 5%).

Wynik analizy termicznej frakcji poniżej 1 μ przedstawiono na ryc. 5. Układ krzywej wskazuje na obecność kaolinitu, jednak asymetryczny efekt endotermiczny tego mineralu jest typowy dla kaolinitu drobno-krystalicznego i o słabo uporządkowanej strukturze wewnętrznej. Analiza rentgenowska tej samej frakcji (tab. IV) potwierdza występowanie kaolinitu drobno-krystalicznego lub o zaburzonej strukturze (w ilości ok. 50%), następnie illitu (ok. 40%) i kwarcu.

Skład granulometryczny iłu syderytowego zestawiono w tab. V.

Największe ziarna nie przekraczają wielkości 100 μ . Średnia wielkość ziarn M_d wynosi dla iłu syderytowego 7,5 μ . Skład chemiczny i mineralny frakcji wydzielonych na drodze sedymentacji z iłu syderytowego zestawiono w tab. VI.

Badania chemiczne frakcji wykazały, że ilości Fe₂O₃, FeO i strat prażenia maleją wraz ze zmniejszeniem się wymiarów ziarn. Odwrotnie układają się stosunki ilościowe dla Al₂O₃, TiO₂ i K₂O, gdzie przyrost tych związków jest odwrotnie proporcjonalny do wielkości ziarn.

Ilości alkali w frakcjach, a częściowo i Al₂O₃ wiążą się z występowaniem muskowitu i illitu. Udział kaolinitu w składzie poszczególnych frakcji przejawia się wyliczonymi ilościami +H₂O, a częściowo i Al₂O₃. Wysoką zawartość żelaza dwuwartościowego, jak i duże straty prażenia we frakcjach grubszych łączą się z obecnością syderytu. Udział procentowy Fe₂O₃ w składzie chemicznym poszczególnych grup ziarnowych nosi najprawdopodobniej charakter złożony. We frakcjach 60—16 μ i 16—4 μ żelazo to zawdzięcza swe pochodzenie głównie procesom utlenienia syderytu. Przypuszczalnie pewna jego część jest również wiązana na powierzchni ziarn kaolinitowych. Podobnie zawartość TiO₂ w poszczególnych grupach ziarnowych prawdopodobnie zależy od ilości kaolinitu. Absorbencję obu tych metali przez kaolinit można wytłumaczyć zastępowaniem wodoru grupy OH na powierzchni kaolinitu przez żelazo i tytan.

Z ilości SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O i K₂O wyliczono skład mineralny poszczególnych frakcji, wydzielając

muskowit + illit, kaolinit, syderyt + pirit, tlenki żelaza, kwarc i inne (tab. VI strona prawa). Z oznaczyć ilości minerałów w poszczególnych frakcjach oraz na podstawie ich zawartości wagowej wykreślono krzywe składu mineralnego iłu syderytowego (ryc. 6). Krzywe te relacjonują w sposób wyraźny stosunki ilościowe minerałów, biorących udział w budowie iłu.

Krzywa mik o dwóch łagodnych maksimach, rozdzielonych zagłębieniem, wyznacza zasięg dwu odrębnych klas ziarnowych najliczniej reprezentowanych w ile. Pierwsze prawe maksimum (dla ziarn grubych) odzwierciedla zasięg występowania muskowitu, drugie — lewe (dla ziarn drobniejszych) illitu. Obniżenie na krzywej w granicach uziarnienia 3–4 μ charakteryzuje strefę przejściową dla ziarn obu typów mik. Obecność muskowitu we frakcjach grubszych znalazła swe potwierdzenie w badaniach mikroskopowych, natomiast pojawienie się illitu we frakcjach najdrobniejszych zostało stwierdzone analizami rentgenowskimi.

Krzywa kaolinitu wskazuje na obecność tego minerału we wszystkich frakcjach, przy czym najliczniej reprezentowany jest on w klasie ziarnowej 20–3 μ .

Układ krzywej syderytu ogranicza zasadniczo występowanie tego minerału do ziarn w zakresie 60–4 μ .

Krzywa tlenków żelaza pokrywa się na prawym swym odcinku zarówno co do układu, jak i zasięgu z krzywą syderytu. Należy to tłumaczyć utlenieniem

ziarn syderytowych. Lewy odcinek krzywej w granicach 0,04–4 μ wydaje się charakteryzować żelazo związane na kaolinitcie.

Studia nad ilem syderytowym można podsumować w sposób następujący:

1. Il syderytowy barwy wiśniowoszarej składa się z muskowitu, illitu, kaolinitu, syderytu, pirytu, kwarcu, minerałów ciężkich i substancji organicznej.

2. Muskowit reprezentowany jest przez ziarna 60–4 μ , poniżej zanika on na korzyść illitu.

3. Kaolinit pojawia się we wszystkich frakcjach, jednak najliczniej spotykany jest w ziarnach 16–4 μ . Kaolinit o uziarnieniu powyżej 1 μ jest dobrze przekształcony, poniżej tej wielkości dają się zaobserwować przejawy nieuporządkowania jego struktury.

4. Syderyt występuje w ziarnach 60–4 μ , jest utleniony powierzchniowo na kolor ciemnobrunatny.

5. Pirit, minerały ciężkie i substancja organiczna odgrywają jedynie rolę podrzędną.

6. Badania mineralogeniczne i chemiczne iłu syderytowego pozwoliły wyjaśnić pochodzenie zabarwienia iłu na kolor wiśniowy. Barwa ta wiąże się w sposób wyraźny ze stopniem utlenienia ziarn syderytowych oraz ich stopniem koncentracji. Najzasobniejsza w utleniony powierzchniowo syderyt frakcja 60–16 μ ma zabarwienie ciemno-brunatno-wiśniowe, natomiast drobne frakcje, pozbawione syderytu są szare lub nawet jasno-perłowo-szare.

SUMMARY

Siderite clays occurring in the ore-bearing horizons of the Święty Krzyż Liassic represent a transition member between clays and ores, and contain mineralogical elements characteristic of these rock types. Moreover, on account of an easy softening, they are the only rocks of the ore-bearing horizons rich in siderite, which may be fractionated without complicated preparatory processes. The features of siderite clays mentioned above have decided upon the execution of complex mineralogical and geochemical examinations.

In the present paper are given the results of these examinations, which complete the studies previously made on clays and clay ores of the Święty Krzyż Liassic.

РЕЗЮМЕ

Сидеритовые глины, распространенные в рудосносных горизонтах свентокишского лейаса, представляют переходное звено между глиной и рудой и содержат минералогические компоненты, характерные для этих типов пород. Кроме того, вследствие быстрого размокания они являются единственной породой рудоносных горизонтов богатой сидеритом, которая поддается фракционированию без сложных предварительных операций. Эти свойства определили необходимость проведения всесторонних минералогических и геохимических исследований сидеритовых глин.

В статье приведены результаты исследований, дополняющие сведения о глинах и рудах свентокишского лейаса.