

KAZIMIERZ SMULIKOWSKI

ROZWAŻANIA NA TEMAT GLAUKONITU

(Streszczenie odczytu)

GLAUKONIT jest minerałem z dawien dawna szczególnie interesującym geologów, stratygrafów i sedymentologów. Jest on rozpowszechniony w osadach wszelkiego wieku od dolnego kambru po czasy dzisiejsze, przy czym, wymagając dla swego powstawania szczególnych warunków fizyczno-chemicznych na dnie morskim, jest bardzo znamienym wskaźnikiem facyjnym.

Niezależnie od tego minerał ten zasługuje na uwagę ze względu na możliwości swych zastosowań technologicznych. Należy on do najsilniejszych adsorbentów naturalnych, ponieważ posiada zdolności odtłuszczające, odbarwiające ropę naftową itp. Wykazuje wybitne własności wymiany zasad, dzięki czemu używany jest np. do zmiękczenia wody („permutyt naturalny” — „neopermutyt”). Dzięki swemu intensywnemu i trwałem zabarwieniu zielonemu stanowi użyteczną farbę mineralną. W końcu może on być uważany za nader rozpowszechnione w terenach osadowych, choć niskoprocentowe źródło surowcowe potasu (w stanie naturalnym do 8% K_2O). Rzecz szczególna, że w niektórych złożach zawierać może jednocześnie wiele zaadsorbowanego fosforanu wapniowego (do 10% P_2O_5).

Autor interesował się stale glaukonitem w ciągu całej swej 30-letniej działalności na polu mineralogii, petrografii i geochemii. W roku 1924 (6) opublikował swą pierwszą pracę z tej dziedziny pt. „O glaukonicie”, zestawiając własności fizyczne i chemiczne tego minerału i omawiając procesy fizyczno-chemiczne czynne przy jego powstawaniu. Jako pierwszy postawił on wówczas tezę, że ziarnka glaukonitu stanowią zakrzepły koagulat koloidów żelazi-glinokrzemowych, które przy koagulacji z wody morskiej pobrały potas; jednocześnie w tym środowisku rozmaite substancje krzemianowe natury klastycznej mogły ulegać procesowi glaukonityzacji, przeobrażając się powoli w glaukonit na drodze wymiany składników z wodą morską.

W dziesięć lat później (7) autor opisał ze wschodnio-karpackiego piaskowca fliszowego nowy minerał, który w postaci blaszkowatych wstęg powstał przez diagenetyczną rekryształizację ilastego spoiwa tego piaskowca. Nieznany dotąd minerał, nazwany skolitem od miejscowości Skole, okazał się blisko spokrewniony z glaukonitem, różniąc się odeń w składzie chemicznym tylko tym, że wykazuje znaczną przewagę glinu nad żelazem, gdy tymczasem w zwyczajnych glaukonitach zachodzi stosunek odwrotny. Przy tej sposobności autor uwypuklił fakt przeoczany stale przez większość geologów i petrografów, że substancje — zgodne ze skolitem pod względem składu chemicznego — są bardzo rozpowszechnionym składnikiem mineralnym morskich skał osadowych, szczególnie margli i marglistych wapieni, i przeważnie bywają niesłusznie uważane za domieszki „ilaste” lub „serycytowe”. Dla tych substancji autor zaproponował zbiorową nazwę mineralogiczną folidoidów. Folidoidy są więc mineralogicznie jak najbliższe spokrewnione z glaukonitem, różniąc się od niego chemicznie wybitną przewagą glinu nad żelazem oraz tym, że — zamiast skupiać się w zwarte okrągławe zielone ziarnka — są w postaci najdelikatniejszych łusieczek rozproszone jednostajnie w całym osadzie. Skolit byłby więc tylko wyjątkową, grubokrystaliczną odmianą diagenetyczną folidoidów.

W ciągu ostatnich 25 lat w nauce światowej dokonał się ogromny postęp w znajomości konstytucji krystalochemicznej krzemianów, oparty na swoistym sposobie interpretacji zdjęć rentgenograficznych ich struktur krystalicznych. Utrwalił się w mineralogii wynikający stąd podział wszystkich krzemianów na grupy różniące się sposobem przestrzennego powiązania czworościennych grup anionowych $[SiO_4]$ (8). Odtąd piszemy wzory chemiczne minerałów krzemianowych inaczej niż dawniej: nie tak, aby odtworzyć tylko sumaryczne stosunki stechiometryczne pierwiastków che-

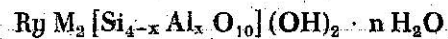
micznych zgodnie z wynikami chemicznej analizy ilościowej, lecz tak, by równocześnie uwydatnić sposoby ich wzajemnego powiązania w sieci krystalicznej.

Najbardziej charakterystyczną z tych pięciu grup krzemianowych stanowią tzw. krzemiany warstwowe, do których należą m.in. łyszczyki, chloryty, minerały ilaste itp. Aniony czworościenne $[\text{SiO}_4]$ powiązane są tu w sześciokątne płaskie warstwy $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, poprzekładane płaskimi warstwami kationów K, Fe, Mg, Al itd., anionów (OH) lub neutralnych cząsteczek wody H_2O . Blaszkowata postać krystaliczna tych minerałów i ich blaszkowata łupliwość są wynikiem warstwowej budowy ich sieci krystalicznej. Weźmy za przykład typowy i idealnie czysty muskowit czyli mikębiała, którego wzór chemiczny pisaliśmy dawniej w postaci podyktowanej czystą stechiometrią: $2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, czyli $\text{H}_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Dziś opierając się na znajomości jego warstwowej struktury krystalicznej piszemy ten wzór w postaci $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$, uwydatniając fakt, że oddzielne sieciowe warstwy czworościenne o składzie $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$, sprzężone warstwami sieciowymi anionów hydroksylowych (OH) są poprzekładane warstwami kationów Al i K. Wzór ten uwydatnia nadto inny jeszcze fakt nader znamienny, który w dawnym wzorze czysto stechiometrycznym pozostawał niewidoczny. Oto na jednostkę przestrzenną krystalochemicznej struktury muskowitu tylko dwa jony Al odgrywają rolę kationów. Trzeci zaś jon glinu wchodzi w czworościenną warstwę anionową podstawiając krzem w co czwartym czworościanie (zamiast $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ — $[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$).

Osiemnaście lat temu Gruener (4) wykrył przy pomocy analizy rentgenograficznej, że glaukonit posiada identyczną z łyszczykami strukturę krystaliczną. Wobec tego należało wzór chemiczny glaukonitu sformułować w postaci ściśle analogicznej do podanego wyżej wzoru muskowitu. Trudności były tu jednak o tyle większe, że glaukonit ma skład chemiczny o wiele bardziej skomplikowany obfitością innych kationów i zmiennymi w szerokich granicach ich ilościowymi stosunkami. Należało więc te różnorodne kationy ugrupować zależnie od ich wymiarów — większe razem z potasem, mniejsze razem z glinem — i w ten sposób dostosować wzór chemiczny do wzoru muskowitu. Udatne próby przeliczeń analiz chemicznych

glaukonitu na wzory tego rodzaju przeprowadzili Hendricks i Ross (5) oraz niektórzy inni badacze.

Autor przeliczył w podobny sposób wszystkie znalezione w literaturze całego świata analizy glaukonitu, które nie były obarczone poważniejszymi błędami lub zanieczyszczeniami obcego materiału (68 analiz). Przy tej sposobności przedyskutował kryteria prawidłowości analiz glaukonitu i podał przepisy oczyszczania surowego materiału do analizy. Ogólny wzór glaukonitu, będący uogólnieniem formuły wszystkich minerałów łyszczykowych i ujmujący we wspólny schemat cały dopuszczalny jego zakres zmienności składu chemicznego, podał on w postaci następującej:



gdzie

R = duże kationy, głównie K, w drobnej ilości Na i Ca, całkiem podrzędnie Rb, Ba, Sr

M = średnie kationy, głównie Fe^{III} , Al, Mg
 Fe^{II} , całkiem podrzędnie Li, Ti, Mn

y = 0,6 — 1,0; x = 0,2 — 0,5

n H_2O oznacza zmienną ilość neutralnych cząsteczek wody adsorbcyjnej, która zależy od wilgotności powietrza. W muskowiecie i innych łyszczykach właściwych spada ona do zera. Ukrywając się międzywarstwowo w sieci krystalicznej glaukonitu, może ona być wypędzana przez suszenie, a potem z powrotem wprowadzana przez dłuższe pozostawienie na wolnym powietrzu. Na podstawie badań autora nad skolitem ilość tej wody „n” w powyższym wzorze zbliża się do 2. Przez podgrzanie przekraczające 180° woda adsorbcyjna uchodzi całkowicie i już bezpowrotnie, przy czym glaukonit zmienia barwę z zielonej na rdzawobrunatną. Widocznie struktura krystaliczna glaukonitu ulega zmianie, luki międzywarstwowe w strukturze zamykają się i woda nie może już do niej powrócić. Zielona barwa glaukonitu jest więc wywołana nie tylko obecnością żelaza, ale i wody zaadsorbowanej międzywarstwowo w strukturze krystalicznej. Przy podgrzaniu do temperatury 420° zaczyna uchodzić z glaukonitu druga porcja wody, tym razem konstytucyjnej, która tak samo jak w łyszczykach jest obecna w postaci jonów hydroksylowych $(\text{OH})_2$.

Przeliczywszy wszystkie 68 analiz glaukonitu według powyższego wzoru, autor przeprowadził szczegółową analizę krystalochemiczną ich

zmienności, posługując się przy tym pomocniczym środkiem diagramów 4 typów opartych na rozmaitych parametrach krystalochemicznych. Ponadto autor przeliczył według tego sposobu również 70 analiz chemicznych rozmaitych innych minerałów grupy łuszczycowej, jak biotyty, muskowity, fengity, serycycy, hydromuskowity, illity i folidoidy celem porównania ich z glaukonitem i uchwycenia krystalochemicznych podobieństw i różnic. Pomocne były przy tym te same typy krystalochemicznych diagramów, które zastosowano przy dyskusji dotyczącej składu glaukonitu. Omówienie tych diagramów zajęłoby zbyt wiele miejsca w niniejszym streszczeniu. Wystarczy podać tylko najważniejsze wyniki tych rozważań porównawczych.

Jednym z najważniejszych zagadnień było określenie stosunku illitu do glaukonitu i folidoidów. W produktach wietrzenia skaleni i w rozmaitych „skałach ilastych“ wielką rolę odgrywają substancje odmienne od właściwych minerałów ilastych grupy kaolinowej, a określane zwykle jako „substancja serycytowa“. W wielu łupkach ilastych ona zwykle jest głównym składnikiem mineralnym. W r. 1937 Grimowi i jego współpracownikom (3) udało się wyodrębnić ją w stanie czystym, zanalizować chemicznie i rentgenograficznie. Nazwano ją *illitem* i stwierdzono identyczność jej struktury krystalicznej z muskowitem. Chemicznie jednak różni się illit wyraźnie od muskowitu znacznym niedoborem potasu, nadmiarem wody i krzemionki oraz pokąsną zawartością magnezu i żelaza. Cechy te upodabniają więc chemicznie illit do folidoidów stanowiących glinowy człon grupy glaukonitowej. Zachodziło więc pytanie, czy illity i folidoidy nie stanowią tego samego rodzaju mineralnego i czy nazw tych nie należy traktować jako synonimy.

Przeprowadzona przez autora krystalochemiczna analiza porównawcza wykazała, że illity i folidoidy stanowią rodzaje odrębne, jakkolwiek mogą istnieć odmiany przejściowe pomiędzy nimi. Różnią się one wyraźnie tym, że w illitach $x \cong y < 1$, natomiast w folidoidach, podobnie jak w glaukonitach, $x < y < 1$. Folidoidy przez wzrost proporcji Fe^{III} przechodzą najpierw w glaukonity glinowe i dalej, po uzyskaniu przez Fe^{III} wyraźnej przewagi nad Al, w glaukonity właściwe.

U muskowitów właściwych panują zgodnie z przytoczonym wzorem stosunki $x = y = 1$. Wśród muskowitów zdarzają się jednak odmia-

ny, które swymi krystalochemicznymi stosunkami zbliżają się pod niektórymi względami do folidoidów i glaukonitów. Są to tzw. fengity. Odznaczają się one większą zawartością krzemionki, magnezu i żelaza, a mniejszą zawartością glinu ($x < y \cong 1$). Natomiast nazwa *serycyt* nie oznacza żadnej określonej odmiany krystalochemicznej muskowitu, lecz wyraża jedynie mikrokryształiczny sposób rozwoju łuszek łuszczycowych. Wśród serycytów zanalizowanych tylko część odpowiada krystalochemicznie muskowitom właściwym, reszta zaś da się zaliczyć bądź to do fengitów, bądź też do illitu. *Biotyty* najbardziej odróżniają się krystalochemicznie od wszystkich minerałów łuszczycowych, wykazując przy wybitnej przewadze Mg i Fe^{II} stosunki krystalochemiczne określone nierównością $x > y \cong 1$.

Przy sposobności porównawczej analizy krystalochemicznej glaukonitów autor starał się wykryć, czy w opracowanym przezeń zbiorze analiz chemicznych zaznacza się jakaś zależność składu glaukonitu od wieku geologicznego osadu z jednej strony i od charakteru petrograficznego osadu ze strony drugiej. W tym celu obliczono z osobna przeciętne składu chemicznego glaukonitów współczesnych, trzeciorzędowych, kredowych, jurajskich i staropaleozoicznych oraz przeciętne składu glaukonitów z piasków, z piaskowców, z margli i z wapieni. Przy użyciu wspomnianych już poprzednio czterech typów wykresów krystalochemicznych można było zauważyć pewne charakterystyczne i konsekwentnie układające się, choć ilościowo niezbyt wielkie różnice. Z szeregu wyłamywały się tylko glaukonity z piaskowców jurajskich, wybitnie różne od wszystkich innych i przypuszczalnie zanieczyszczone domieszką illitu. Poza tym wyjątkiem ujawniły się prawidłowości następujące:

Im starszy glaukonit, tym mniejsza przewaga żelaza nad glinem i tym większa suma „y“ dużych kationów „R“ (głównie potasu). Oznaczałoby to, że w ciągu całej historii geologicznej skład chemiczny wody oceanicznej ulegał stopniowym i bardzo powolnym, lecz konsekwentnym zmianom. Warto przypomnieć, że w latach 1943 — 47 Convay (1) lansował hipotezę, iż od czasów kambryjskich woda oceaniczna stopniowo ubożała w potas na skutek sorpcji selektywnej przez gromadzące się w osadach minerały takie, jak illit i glaukonit.

Pewna konsekwentna zmienność składu glaukonitu zaznacza się również w zależności od

wapnistości osadu. Im osad bardziej wapnisty, tym mniejsza przewaga Fe^{III} nad Al, tym większa suma dużych kationów „R” i tym mniejsza suma średnich kationów „M”. Ponieważ zmienność glaukonitu w zależności od obu odmiennych czynników geologicznych — wieku i wapnistości osadu — jest bardzo podobna, trudno na podstawie dotychczasowego materiału orzec z całą pewnością, który z tych czynników odgrywa rolę zasadniczą, a który wtórną. Jest bowiem rzeczą możliwą, że dobór tego materiału ułożył się przypadkowo w taki sposób, iż glaukonity współczesne pochodzą najczęściej z piasków, trzeciorzędowe z piasków i piaskowców, kredowe z margli, a paleozoiczne z wapieni i że to właśnie zadecydowało o zgodności zróżnicowania.

Bardzo interesujące spostrzeżenia dotyczące glaukonitu, które w cenny sposób uzupełniły wywody autora, przyniosła ostatnia praca Gorbunowej (2). Na podstawie mineralogicznych i petrograficznych analiz glaukonitowych skał górnokredowych i dolnokredowych z centralnej niecki rosyjskiej wyprowadzone zostało prawidłowe zależności składu chemicznego glaukonitu od facji osadu. Im drobniej okruchowy osad, czyli im bardziej głębokomorska sedymentacja i im spokojniejszy jej przebieg, tym glaukonit uboższy w żelazo, a bogatszy w glin. Wyrazem stosunku żelaza do glinu w składzie chemicznym glaukonitu jest intensywność jego zielonej barwy. Im bardziej glinowy, a mniej żelazisty glaukonit, tym blade zabarwienie. Stosunkowo głębokomorskie iły margliste oksfordu zawierają skrajnie glinowy glaukonit, ubogi w żelazo i bardzo blade ubarwiony, w paragenizie z opalem i montmorylonitem. Glaukonit ten przeważnie jest nie ukształtowany w wyraźnie okrągławe formy ziarek i według terminologii autora odpowiada folidoidom.

Streszczone wyżej wyniki rozważań krystallochemicznych mogą być pomocne przy rozwiązaniu nie rozstrzygniętego dotąd zagadnienia sposobu powstawania glaukonitu. Wiemy dziś, że glaukonit typowy, w postaci ciemnozielonych okrągławych ziarek, nagromadza się licznie w otwartych, dobrze zasolonych morzach na niewielkich głębokościach, gdzie zapewniony jest dopływ klastycznego materiału terygenicznego. Warunkiem jego tworzenia się jest sedymentacja bardzo powolna, przerywana albo nawet negatywna (erozja podmorska). Zlepienie śródfarmacyjne albo „twarde dna” są często widownią powstawania pigmentu glaukonito-

wego, który impregnuje skały lub otoczaki różnego materiału. Natomiast brak jest glaukonitu tam, gdzie osady gromadzą się szybko albo też gdzie zbiera się sam materiał ilasty. A zatem warunkiem powstawania glaukonitu jest znaczna ruchliwość wody dennej spowodowana prądami i wirami. Najprawdopodobniej niezbędna jest tu możliwość długotrwałych reakcji wymiennych pomiędzy materiałem osadzającym się a wodą morską.

Ani warunki wybitnie utleniające, ani też silnie redukujące (siarkowodorowe) nie stwarzają na dnie morskim środowiska sprzyjającego powstawaniu glaukonitu. Zdaje się on raczej charakteryzować środowiska pośrednie pod tym względem, graniczne lub przejściowe. Organizmy bez wątpienia nie są bezpośrednim czynnikiem warunkującym powstawanie glaukonitu, gdyż wielokrotnie stwierdzano przeobrażanie się w glaukonit fragmentów klastycznych biotyту, skaleni, szkliska wulkanicznego, augitu i innych (glaukonityzacja). Proces tworzenia się glaukonitu jest więc typu nieorganiczno-chemicznego i tylko pewien określony zespół czynników fizyczno-chemicznych decyduje o możliwości jego przebiegu. Nie jest natomiast wykluczone, że materia organiczna może mieć nań wpływ pośredni o tyle, że rozkładając się na dnie morskim nie dopuszcza do wytworzenia się warunków wybitnie utleniających.

Ziarnka glaukonitu mogą być produktem glaukonityzacji rozmaitych klastycznych okruchów mineralnych (biotyту, szkliska wulkanicznego, grudek ilastych itp.). Po większej części jednak stanowią one najprawdopodobniej zwarty i stwardniały koagulat subtelných zawiesin i koloidów pochodzenia kontynentalnego, wytrącony w ruchliwej wodzie morskiej jej elektrolitycznym działaniem. Główną substancją pierwotną tych zawiesin jest wedle przypuszczeń autora illit zniesiony do morza z lądów, gdzie wytwarzał się jako najbardziej rozpowszechniony produkt rozkładu skaleni w toku wietrzenia.

W bliższych brzegu partiach szelfu illit osadzał się stosunkowo szybko, tworząc większość tzw. ilastych domieszek w innych materiałach osadowych (piaski i muły), a w zaciszniejszych miejscach dna w znacznej ilościowej przewadze dając tzw. iły morskie. Zbyt szybka sedymentacja uniemożliwiła jego długotrwałe chemiczne reakcje z wodą morską i stała się

przyczyną jego zachowania się w stanie nie zmienionym.

W dalszych partiach szelfu i głębszych morzach epikontynentalnych sedimentacja odbywała się znacznie wolniej wobec zredukowanego dopływu mętów terygenicznych, skutkiem czego zawiesiny illitowe znacznie dłużej pozostawały w kontakcie chemicznym z wodą morską. Reakcje wymienne wprowadzały stopniowo krzem w miejsce glinu w warstwie czworosciennej, a żelazo i magnez w miejsce glinu w warstwie kationów średnich, przy czym dla elektrostatycznego zrównoważenia tych zmian potas musiał być pobierany z roztworu wody morskiej dla uzupełniania warstwy dużych kationów międzywarstwowych. Dzięki tym przestoczeniom, ilościowo zresztą dość nieznacznym, illit przeobrażał się w bładozielony folidoid.

Na samych skrajach szelfu i jego zewnętrznym skłonie albo też na jakichś płytszych platformach i garbach podmorskich, gdzie prądy morskie utrzymywały wodę przydenną w ustawicznym ruchu, sedimentacja zawieszin illitowych musiała być jeszcze zwolniona lub prawie zahamowana. Kontakt ich z wodą morską był więc bardzo znacznie przedłużony i reakcje wymienne zmierzające w podanym wyżej kierunku mogły posunąć się o wiele dalej. Sorbcja potasu osiągnęła jeszcze wyższy stopień, a wzbogacenie żelaza doprowadziło do jego wyraźnej

przewagi nad glinem. Przeobrażający się w ten sposób materiał nie mógł osadzać się jednostajnie w rozdrobnionych, najdelikatniejszych, prawie submikroskopowych łusczkach, gdyż przeszkadzała temu ruchliwość wody przydennej. Wśród ruchu i postępujących chemicznych przekształceń materiał ten zlepiał się w okrągławe skupienia, które potem teżały w odrębne ziarenka. W ten sposób tworzył się glaukonit właściwy w charakterystycznej ziarenkowej postaci. Prądy morskie wymiatały go w znacznej części z miejsc jego pierwotnego powstawania w stanie jeszcze miękkim lub niezupełnie stężalym, tak że osadzał się on dopiero gdzie indziej, nieraz daleko, w zaciszniejszych miejscach dna morskiego razem z całkiem delikatnym materiałem okrucowym. Tym się tłumaczy tak częsta obecność glaukonitu w postaci dużych ziarenek w marglach i wapieniach zawierających tylko subtelny pelit kwarcowy i folidoidy lub illity jako ilaste domieszki węglanów.

Uwidoczniony przez analizę krystalochemiczną ciągły szereg zmienności od illitu poprzez folidoidy, glaukonity glinowe do glaukonitów właściwych nasunął autorowi powyższą hipotezę powstawania ziarenek glaukonitowych. Mielibyśmy tu więc do czynienia z ciągłym szeregiem reakcyjnym w określonych warunkach geochemicznych na dnie morza:

illity → folidoidy → glaukonity.

L I T E R A T U R A

1. Con v a y E. J. — The Chemical Evolution of the Ocean (Proc. Roy. Irish Acad. 48 B, Nr 9 (1943) p. 161). Mean losses of Na, Ca etc. in one weathering cycle and potassium removal from the ocean (Amer. Journ. of Sc. 243 — 1945 — p. 583).
2. G o r b u n o w a Ł. J. — Glaukonity jurskich i mielowych osłóżeń centralnej części ruskiej platformy (Trudy Inst. Geol. Akad. Nauk SSSR, Wyp. 114. Geol. Seria Nr 40, Moskwa 1950).
3. G r i m R. E., B r a y R. H., & B r a d l e y W. F. — The Mica in Argillaceous Sediments. (Amer. Miner. v. 22 — 1937 — p. 813 — 829).
4. G r ü n e r J. W. — The Structural Relationship of Glauconite and Mica. (Amer. Miner. v. 20 — 1935 — p. 699).
5. H e n d r i c k s S. B. & R o s s C. S. — Chemical Composition and Genesis of Glauconite and Celadonite. (Amer. Miner. v. 26 — 1941 — p. 683).
6. S m u l i k o w s k i K. — O glaukonicie. (Kosmos t. 49 — 1924 — str. 502).
7. S m u l i k o w s k i K. — Skrolite, un nouveau minéral du groupe de glauconie. (Arch. Miner. t. XII — 1936 — p. 144).
8. S m u l i k o w s k i K. — Geochemia. (Prace specjalne PIG t. I — Warszawa 1952, str. 102 — 115).