UKD 549.623.9:548.0:551.735.2 (438-13 Gornośląskie Zagłębie Węglowe)

Jozef RYSZKA

# Krystalochemiczne własności minerałów ilastych z karbonu produktywnego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

#### WSTEP

Przedstawiono wyniki badań nad minerałami ilastymi występującymi w karbonie produktýwnym Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Badania zmierzały do poznania własności krystalochemicznych, takich więc cech

przynależność klasyfikacyjna do jednej z grup minerałów ilastych;

- stopień uporządkowania jonów o ramach struktur warstw oktai tetraedrycznych;

— stan mono- lub polifazowy (struktury mieszanej) krystalitu ilastego;

– ilość i jakość izomorficznych podstawień jonowych w minerale ilastym.

Poznanie karbońskich minerałów ilastych z uwagi na ich własności krystalochemiczne wydaje się interesujące z trzech względów: 1) facjalno-genetycznych, 2) geochemicznych i 3) utylizacji.

1. Badania paleontologiczne utworów karbonu produktywnego wykazały występowanie szeregu odmian skał iłowcowych różniących się zawartością fauny – od morskiej, poprzez brachiczną do słodkowodnej – lub obecnością podziemnych części roślin wskazujących na warunki glebowe (stigmarie, apendiksy). Badaniami petrograficznymi stwierdzono obecność odmian skał iłowcowych mających genetyczny związek z tufami. Do odmian tych zaliczane są iłowce z poziomu bentonitowego, tzw. tonsztajny (Tonstein), oraz rzadko spotykane iłowce oolitowe, występujące poniżej spągu pokładu 510.

2. Zagadnienie związku geochemicznego między stwierdzonym zróżnicowaniem środowiska fizykochemicznego (pH, warunki redoksyjne, zasolenie, temperatura) i materiału genetycznego a własnościami krystalochemicznymi minerałów ilastych, tworzących się w tych środowiskach. Rozstrzygnięcie tego zagadnienia pozwoli znaleźć odpowiedź czy na powstanie określonej fazy krystalicznej większy wpływ mają wymienione

warunki fizykochemiczne naturalnego środowiska, czy też jakość materiału genetycznego.

3. Poznanie własności krystalochemicznych minerałów ilastych daje podstawę do wyboru najwłaściwszych z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia zastosowań nieużytecznych dotąd skał ilastych, wydobywanych w procesie eksploatacji złóż węgla. Badania te pozwalają na ich dalsze ukierunkowanie w skali laboratoryjnej, półtechnicznej i przemysłowej.

## METODY BADAWCZE

Uzyskanie informacji o własnościach krystalochemicznych minerałów ilastych wymaga badań nad monomineralnymi próbkami ilastymi, wolnymi w miarę możliwości od zanieczyszczeń nieilastych. Niezbędna jest tu metoda separacji materiału ilastego z próbek skalnych nie powodująca żadnych zmian strukturalnych i chemicznych w minerałach ilastych. W celu wydzielenia minerałów ilastych w toku badań stosowano metodę wielokrotnego za- i rozmrażania aż do momentu uzyskania luźnej, plastycznej masy ilastej. Najdrobniejsze frakcje mineralne przeprowadzano w zawiesinę w wodzie destylowanej, zawiesinę oddzielano od osadu, a następnie materiał w zawiesinie odsączano na sączkach ceramicznych pod pompą próżniową. Tak wypreparowane minerały ilaste poddano badaniom kompleksowym:

--- strukturalnym rentgenowskim (dyfrakto- i fotogrametrycznym), przy czym częściowo stosowano dodatkowe badania spektrofotometryczne w podczerwieni;

- chemicznym ryczałtowym i ekstrakcyjnym (fazowym);

— termicznym różnicowym;

— fyizkochemicznym (oznaczanie adsorpcji, pęcznienia, wymiany jo-nów);

--- obserwacjom w mikroskopie elektronowym.

Analizy rentgenowskie wykonywano na minerałach ilastych zarówno w ich stanie naturalnym, jak i po aktywacji przez glicerynowanie, kwasowanie, podgrzewanie do 550°C oraz podgrzewanie do 550°C, a następnie kwasowanie. Pozwoliło to prześledzić ewentualne przemiany fazowe zachodzące w badanych minerałach ilastych wskutek podgrzewania czy kwasowania próbek. Analizy chemiczne (z ekstraktów) próbek ilastych w stanie naturalnym i po ich aktywacji termicznej wykazują ilościowe zmiany rozpuszczalności składników jonowych, potwierdzając tym samym kierunki ewentualnych przemian fazowych stwierdzonych metodą rentgenowską.

Badania, których wyniki przedstawiają częściowo załączone rysunki oraz wcześniejsze opracowania (J. Ryszka, A. Zieliński, 1966a, b; J. Ryszka, 1967, 1970, 1971), prowadzone były jedynie na próbkach pobranych ze skał iłowcowych górnej części namuru A, tj. między spągiem pokładu 510 a stropem pokładu 621. W tym odcinku występują bowiem wszystkie wymienione wyżej odmiany skał ilastych.



## MINERAŁY ILASTE Z POZIOMÓW MORSKICH SLODKOWODNYCH I GLEB STIGMARIOWYCH

Minerały ilaste występujące w poziomach z fauną morską, słodkowodna i w tzw. glebach stigmariowych wykazują w badaniach rentgenowskich identyczna asocjację minerałów ilastych, a mianowicie minerały z grupy kaolinitu, illitu i chlorytu. Analizy rentgenowskie wykonywano na kilkudziesieciu próbkach pobranych z różnych poziomów faunistyczno-florystycznych, uzyskując zawsze zbliżone zespoły refleksów charakterystycznych dla faz wymienionych grup ilastych (fig. 1 - nr 1-3). Szczegółowa interpretacja rentgenogramów z tych minerałów zarówno w ich stanie naturalnym, jak i po stosowaniu procesów aktywacji pozwala na wyciągnięcie następujących wniosków strukturalnych: niski stopień uporządkowania struktury kaolinitu oraz występowanie krystalitów typu struktury mieszanej: kaolinit — chloryt i prawdopodobnie illit.

Wymienione cechy niskiego stopnia uporządkowania struktury kaolinitu oraz występowania krystalitów o strukturze mieszanej potwierdzają się zarówno w dyfraktogramach próbki podgrzewanej, próbki podgrzewanej, a następnie kwasowanej, jak i w badaniach ekstraktów. W dyfraktogramie próbki podgrzewanej do 550°C widoczny jest zanik lub znaczne osłabienie refleksów kaolinitowych i wzmocnienie refleksów chlorytowych, które w dyfraktogramie próbki podgrzewanej, a następnie kwasowanej zupełnie znikają, pozostają zaś jedynie refleksy typowe dla trójwarstwowej więźby krystalicznej typu pirofilit względnie montmorylonit.

Analizy ekstraktów kwasowych wykazują wzrost rozpuszczalności niektórych składników chemicznych: dla glinu z około 18% w próbce naturalnej do około 58% w próbce podgrzanej do 550°C, dla potasu odpo-

sample

Fig. 1. Obrazy dyfrakcyjno-rentgenowskie z asociacji minerałów ilastych występujących w karbonie produktywnym GZW Diffraction --- X-ray pictures of the associations of clay minerals found to occur in the productive Carboniferous of the Upper Silesian Coal Basin of the Upper Silesian Coal Basin Nr 1 — poziom morski; Nr 2 — poziom słodkowodny; Nr 3 — poziom glebowy, struktury mieszane kaolinit + illit + chloryt; Nr 4 — tonsztajn z kop. Milowice, struktura mieszane kaolinit + montmo-ryłonit; Nr 6 — tonsztajn z poki. Tiz kop. Grodziec, kaolinit; Nr 6 — mortmorylonit z kop. Milowice; Nr 7 — bentomit z kop. Chorzów, struktura mieszane montmorylonit + tilit; Nr 8 — ben-bonit z kop. Sosnowiec, struktura mieszane montmorylonit + tilit; + kaolinit; Nr 6 i 10 — krystality monofazowe z dłowców golito-wych pod poki. 510, kaolinit, tilit; 1 — próbka maturalma; 2 — próbka podrzewana to 650°C; 8 — próbka glicerynowa; 4 — próbka kwasowana; 5 — próbka podgrzewana 1 kwasowana Nr f — martine honizon: Nr 8 — forstwater horizon: Nr 8 — poil. Nr 1 — marine horizon; Nr 2 — freshwater horizon; Nr 3 Nr 1 — marine horizon; Nr 2 — freshwater horizon; Nr 3 — soithorizon, mixed structures kaolinite + tilite + chlorite; Nr 4 — fromstein from mine Milowice, mixed structure kaolinite; Nr 5 — fonstein from mine Milowice; Nr 7 — kaolinite; Nr 6 — montmontilonite from mine Milowice; Nr 7 = kaolinite; Nr 6 — bentonite from mine Sosnowlec, mixed structure montmorillonite + tilite + kaolinite; Nr 6 and Nr 10 — monophase crystalities from online classing; 2 — sample heated up to 550°C; 3 — glycerine sample; 4 — actized sample; 5 — heated and actized sample - soll

wiednio z około 9% do około 40% w stosunku do całej zawartości danego jonu w minerale ilastym. Analizy chemiczne ryczałtowe i termiczne różnicowe potwierdzają charakterystyczną dla tych trzech odmian skał asocjację minerałów ilastych, ujawniając dodatkowe szczegóły dotyczące ilościowych stosunków tych faz. Minerały ilaste z gleby stigmariowej sa w stosunku do morskich bogatsze w glin i grupy (OH), znacznie natomiast uboższe w krzem, sód, wapń i nieco uboższe w potas, magnez i żelazo. Swiadczy to, iż minerały ilaste z gleb zawierają przewage fazy kaolinitowej, w poziomach morskich natomiast wydaje się przeważać faza illitowa i chlorytowa. Charakterystyczna również jest różnica stosunku ilościowego potasu do sodu i do wapnia. Stosunek ten wynosi: w minerałach ilastych z gleb jak 22,5:4, 2:1, w minerałach poziomu morskiego natomiast jak 5:2, 3:1. Tak więc stwierdzono, iż minerały ilaste w iłowcach, które zawierają odmienny habitus makrofaunistyczny i florystyczny, uzasadniający podział na odmiany iłowców z poziomów morskich, słodkowodnych i glebowych, charakteryzują się pod względem strukturalnym identyczną asocjacją struktur mieszanych, a mianowicie: kaolinit – illit — chloryt. Pod względem składu chemicznego jedyną zasadniczą różnicą jest wyższy stosunek zawartości sodu i wapnia do potasu stwierdzony w minerałach ilastych z poziomu morskiego. Obserwacje w mikroskopie elektronowym pozwoliły stwierdzić w glebach stigmariowych występowanie nieweilkiej zawartości haloizytu (J. Ryszka, 1971).

Obserwacje petrograficzne (mikroskopowe), prowadzone na kilkudziesięciu próbkach skał iłowcowych z poziomów morskich, słodkowodnych czy gleb stigmariowych, wykazały duże podobieństwo pod względem komponentów mineralnych. Zarówno w iłowcach z gleb, jak i z poziomów morskich stwierdzono znaczne zawartości drobnych szczątków roślin, w tym liczne mikrospory. Jedyne zauważalne różnice to większa na ogół w glebach zawartość materiału aleurytowego, natomiast w iłowcach z poziomów morskich i słodkowodnych więcej jest substancji węglanowej (J. Kuhl, 1961). Skały ilaste z gleb wyróżniają się poza tym strukturą bezładną, natomiast mułowce z poziomów morskich i słodkowodnych wykazują często strukturę warstewkową.

#### MINERAŁY ILASTE Z TONSZTAJNÓW

Minerały ilaste wydzielone z iłowca, który występuje w formie przerostu w pokładzie 610 kop. Milowice, wykazały odmienną od wyżej omówionych asocjację fazową. Głównym składnikiem jest tu kaolinit, podrzędnie natomiast minerał z grupy montmorylonitu z bardzo niewielką domieszką illitu. Analiza rentgenowska pozwala poza tym stwierdzić lepszy stopień uporządkowania struktury kaolinitu, krystality zaś również tu mają charakter struktury mieszanej. Występowanie fazy montmorylonitowej uwidocznia się głównie przez zmiany położenia refleksu podstawowego (001). Refleks ten występuje w próbce naturalnej w szerokim zakresie 12,6—15,5 Å, natomiast po jej glicerynowaniu przemieszcza się do zakresu ponad 16,9 Å. Dowodem występowania tu krystalitów o strukturze mieszanej są zarówno badania rentgenowskie z próbki naturalnej, podgrzewanej i kwasowanej (fig. 1 — nr 4), jak i analizy chemiczne z ekstraktów. Dyfraktogramy rentgenowskie próbki naturalnej i glicery-

nowanej uwidoczniają małokątowe refleksy z zakresu odległości międzypłaszczyznowych powyżej 20 Å, co zaznaczone jest wysoko rozpoczyna-jącą się linią zapisu. Próbka podgrzana do 550°C wykazuje w dyfraktogramie osłabienie lub zanik refleksów kaolinitowych, jak 7,13 Å, 4,36 Å, 4,18 Å, 3,57 Å, pojawiają się natomiast refleksy typowe dla grupy chlorytów: 13,8 Å, 4,7 Å, 3,53 Å. Oprócz tego pojawiają się refleksy illitowe lub muskowitowe, jak 9,98 Å oraz intensywniejsza faza kwarcowa jak: 4,24 Å, 3,33 Å i inne. Wskazuje to na proces przemiany fazowej z faz kaolinit — montmorylonit do faz illit (muskowit) — chloryt — kwarc. Z fazy dwuwarstwowego kaolinitu powstaje więć faza typu czterowarstwowego chlorytu, charakteryzująca się tym, iż czwarta warstwa zbudowana z oktaedrów metalohydroksylowych typu gibbsyt lub brucyt związana jest mniejszymi siłami z trójwarstwowym pakietem typu talku lub pirofilitu. Tak więc jony metali tej warstwy oktaedrycznej przechodzą łatwiej do roztworów, bo już pod działaniem rozcieńczonego kwasu. Powstanie fazy chlorytowej po podgrzaniu próbki do 550°C potwierdzone zostało zarówno w dyfraktogramie z próbki podgrzanej a następnie kwasowanej, jak i za pomocą analizy chemicznej ekstraktów kwasowych. W dyfraktogramie próbki podgrzewanej, a następnie kwasowanej brak jest zarówno refleksów chlorytowych, jak i kaolinitowych, podczas gdy w próbce poddanej jedynie kwasowaniu refleksy kaolinitowe zostały zachowane. Analizy chemiczne ekstraktu kwasowego (ln HCl) wykazały, iż z próbki naturalnej przeszło do roztworów około 8% całej zawartości glinu, podczas gdy z próbki podgrzanej do 550°C już około 58%/a (J. Ryszka, 1971). Podobny wzrost podatności na ługowanie po podgrzaniu próbki wykazują inne składniki chemiczne, jak potas (z 22% do 45%) i żelazo (z 65% do 89%).

Chemiczna analiza ryczałtowa minerałów ilastych wydzielonych z omawianego tonsztajnu potwierdza omawiany charakter fazowy. W porównaniu do minerałów ilastych z poziomu morskiego i gleby wykazuje ona wyższą zawartość glinu, krzemu, a także wody międzypakietowej. Mniej jest natomiast potasu i magnezu, aczkolwiek potas przeważa i tu, choć w mniejszym stosunku, nad sodem i wapieniem. Badania petrograficzne skały ilastej tworzącej przerost w pokładzie 610 kop. Milowice pozwalają wnioskować, iż materiałem genetycznym tej skały był tufit opadły bezpośrednio w torfowisko karbońskie. Srodowisko silnych kwasów huminowych doprowadziło do kaolinizacji osadów tufitowych. Istnienie jednak również fazy montmorylonitowo-illitowej pozwala na wysunięcie następujących wniosków:

materiał tufitowy był bogaty w alkalia;

--- alkalia te nie były wystarczająco intensywnie odprowadzane przez zakwaszone krążące roztwory wodne.

W ostatnim czasie otrzymaliśmy od geologów z Przedsiębiorstwa Geologicznego w Katowicach próbkę tonsztajnu występującego w pokładzie węgla 712 kop. Grodziec (otwór nr 36). Tonsztajn ten okazał się w badaniach mikroskopowych i rentgenowskich prawie monomineralną skałą kaolinitową. Minerały kaolinitowe tworzą pseudomorfozy po okruchach szkliwa wulkanicznego i innych minerałach. Jedynym znaczniejszym składnikiem tej skały poza kaolinitem jest substancja węglowa. Kwarc i inne minerały występują natomiast w ilościach śladowych (poniżej  $1^{0/0}$ ). Kaolinit ten wykazuje prawie idealny stopień uporządkowania struktury (fig. 1, nr 5).

### MINERALY ILASTE Z POZIOMU BENTONITOWEGO

Minerały ilaste z poziomu bentonitowego występującego w pobliżu pokładu 610 odznaczają się odmienną od opisanych asocjacją mineralną. Badania strukturalno-chemiczne nad minerałami tej asocjacji przeprowadzono w oparciu o 7 próbek pobranych z obszarów górniczych 6 kopalni węgla. Zasadniczym składnikiem fazowym tej asocjacji minerałów



ilastych jest montmorylonit. Analizy rentgenowskie wykazały, iż występuje on, w zależności od miejsca pobrania próbki, w formie krystalitów monofazowych lub w formie krystalitów o strukturze mieszanej z illitem,

a w niektórych przypadkach nawet z kaolinitem. Interpretacja strukturalna tych asocjacji mineralnych, ich skład chemiczny oraż własności fizykochemiczne podane zostały we wcześniejszych publikacjach (J. Ryszka, S. Cebulak, 1964; J. Ryszka, A. Zieliński, 1966a, b; J. Ryszka, 1970). Obecnie ograniczono się więc do przedstawienia dyfraktogramów oraz wzorów stechiometrycznych wyliczonych z analiz chemicznych (fig. 1, 3 --- nr 6, 7, 8). Badania prowadzone zwłaszcza na próbkach nie wyka-zujących cech struktur mieszanych pozwalają stwierdzić, iż faza montmorylonitowa z karbonu produktywnego GZW należy do typu glinowego, a więc dioktaedrycznego z izomorficznym podstawieniem: Fe<sup>3+</sup> w ilości 5-8%, Mg<sup>2+</sup> 16-18%, Fe<sup>2+</sup> 1-0,5%. Jest przy tym charakterystyczne, iż podstawienie heterowalentne Mg i Fe<sup>2+</sup> w miejsce Al<sup>3+</sup> nie zwiększa ilości kationów w oktaedrach, tak więc suma ładunków dodatnich w przeliczeniu na oktaedry komórki elementarnej jest mniejsza niż 6, a ilość kationów w oktaedrze nie przekracza dwóch na komórkę elementarną. Powstaje więc duży niedobór ładunków dodatnich w warstwie oktaedrycznej, kompensowany przez jony sodu, a w mniejszej ilości wapnia i potasu. Ilość potasu w fazie montmorylonitowej jest zmienna w zależności od miejsca występowania próbki i waha się w granicach 0,098 (kop. Czeladź) do maksymalnie 0,214 (kop. Radzionków). Stosunek Na: K waha się w granicach 3:1 do 1:2, zaś stosunek Na: Ća w granicach 4:1 do 3:1. Izomorficzne podstawienie w warstwach tetraedrycznych jest niewielkie i wynosi minimalnie 0,117, maksymalnie 0,222. Tak więć kationy międzypakietowe kompensują niedobór ładunków powstały wskutek podstawień heterowalentnych, głównie w wewnętrznej warstwie oktaedrycznej. Ze wzorów stechiometrycznych wynika, że niedobór ładunków dodatnich jest w warstwie oktaedrycznej prawie 4 do 1,5-krotnie większy niż w warstwach tetraedrycznych, co jest typowe dla grupy minerałów montmorylonitowych.

Zawartość potasu w badanym montmorylonicie jest zjawiskiem niekorzystnym z punktu widzenia praktycznego wykorzystania bentonitu karbońskiego w przemyśle, zwłaszcza w przemyśle odlewniczym. Potas bowiem, zarówno ze względu na średnicę jonową, jak i niską zdolność hydratacji, obniża cechy fizykochemiczne montmorylonitu. Niemniej jednak zjawisko dużego niewysycenia kationami warstwy oktaedrycznej, kompensowanej przez międzypakietowe kationy wykazujące ze względu na większą odległość słabszą energię wiązań z pakietem trójwarstwowym, stwarza przesłanki znacznie łatwiejszego ich usuwania niż z minerałów illitowych, gdzie kationy międzypakietowe kompensują niedobór ładunków bliższych warstw tetraedrycznych. Tak więc omawiany montmorylonit po zastosowaniu aktywacyjnych procesów ługujących powinien uzyskać kationy potasu wapnia i sodu z przestrzeni międzypakietowej, wysokie parametry adsorpcyjne wymagane w procesach rafinacji.

Próbki pobrane z miejsc poziomu bentonitowego, w których montmorylonit tworzy struktury mieszane z illitem a nawet z kaolinitem, co udowodniono w badaniach rentgenowskich i fizykochemicznych, wykazują dużą podatność na różnokierunkowe procesy krystalizacyjne materiału macierzystego, jakim był tufit. Różnokierunkowe procesy krystalizacji fazowej w poszczególnych partiach poziomu bentonitowego zachodziły prawdopodobnie już w trakcie sedymentacji oraz na pewno w procesie diage-

Fig. 3. Wzory stechiometryczne asocjacji minerałów ilastych Stoichiometric formulae of the associations of clay minerals nezy osadów. Kierunki krystalizacji fazowych w poziomie bentonitowym zależne były zarówno od lokalnych fizykochemicznych warunków panujących w zbiorniku wodnym czy też jego partii, w której następowała sedymentacja redeponowanego materiału macierzystego, jak i od charakteru litologicznego osadów sąsiadujących. Sąsiadujące skały osadowe mogły bowiem doprowadzać różne pod względem chemizmu i ilości roztwory zmieniające charakter krystalochemiczny materiału tufowego podatnego na przemiany.

Przedstawione uwagi geochemiczne znajdują potwierdzenie i uzasadnienie w dziesiątkach przebadanych profili litologicznych z omawianego odcinka stratygraficznego oraz w setkach przeprowadzonych obserwacji petrograficznych — płytek cienkich zarówno skał samego poziomu bentonitowego, jak i skał sąsiednich (J. Ryszka, 1971).

## MINERALY ILASTE ZE SKAŁ OOLITOWYCH

Poniżej spągu pokładu 510 znaleziono w kilku miejscach (kop. Karol. kop. Kleofas, otwór Suszec Stary, otwór wiertniczy Brzeszcze) odmiany skał iłowcowych różniące się zarówno pod względem struktury, jak i jakości minerałów ilastych od znanych dotąd i opisanych odmian skał ilastych. Dzięki uprzejmości geologów z kopalń i geologów dokumentujących wiercenia miałem możność przeprowadzenia badań petrograficznych. i dokonania kompleksowych badań krystalochemicznych nad wydzielonymi z tych skał minerałami ilastymi. Wspólną cechą tej odmiany skał iłowcowych jest obecność węglanu typu oligonit, syderyt, niekiedy dolomit występujących w postaci skupisk, często o formach oolitów. Barwa skały ilastej jest popielatoszara, niekiedy z odcieniem zielonkawym, w kop. Karol skała ta zaś wykazuje zabarwienie rdzawobrunatne pochodzące od domieszek hematytu. Iłowieć ten w otworze wiertniczym Suszec Stary przykryty jest warstewką tufitową z zachowanym szkliwem wulkanicznym, kontaktującą bezpośrednio z pokładem 510. Charakter krystalochemiczny tej asocjacji minerałów ilastych wykazuje, iż dominującym składnikiem jest kaolinit o dobrze uporządkowanej strukturze, zbliżonej niekiedy do dickitu. W mniejszej ilości (25 do 40%) występuje illit zbliżony pod względem strukturalnym do muskowitu o typie 3-H. Dyfraktogramy rentgenowskie nie wykazują reakcji przemian fazowych tej asocjacji po podgrzaniu próbek do 550° C, a tylko niekiedy, jak w próbce z kop. Karol, zanikają refleksy kaolinitów, przy czym nie powstają inne refleksy

> Nr 1 — poziom morski (kaolinit + illit + chloryt); Nr 3 gleby stigmarlowe (kaolinit + illit + chloryt); Nr 4 tonsztajn z kop. Milowice (kaolinit + montmorylonit); Nr 6 — bentonit z kop. Milowice (montmorylonit + illit); Nr 8 — bentonit z kop. Sosnowice (montmorylonit + illit); Nr 8 — bentonit z kop. Sosnowice (montmorylonit + illit) + kaolinit); Nr 9 — ilowice oblitowy z kop. Karol (kaolinit, illit); Nr 0 — ilowice oblitowy z kop. Karol (kao-

> Nr 1 — marine horizon (kaolinite + illite + chlorite); Nr 3 — stigmaria solis (kaolinite + illite + chlorite); Nr 4 — tonstein from mine Milowice (kaolinite + montmorillonite); Nr 6 — bentonite from mine Milowice (montmorillonite); Nr 7 — bentonite from mine Chorzów (montmarillonite + illite); Nr 8 — bentonite from mine Sosnowiec (montmarillonite + illite + kaolinite); Nr 9 oolite claystone from mine Karol (kaolinite, illite); Nr 40 — oolite claystone from mine Kleofas (kaolinite + the solitie);

wskazujące na powstanie nowej fazy o typie warstwowym. Dane te wraz ze stwierdzonymi w badaniach DTA wysokimi temperaturami dehydroksylacji kaolinitu (temp. 570° i 595° C) pozwalają stwierdzić, iż asocjacje minerałów ilastych z omawianych odmian iłowców oolitowych występują w postaci mieszaniny krystalitów monofazowych (fig. 2 — nr 9, 10). Tak więc zarówno własności petrograficzne, jak i cechy strukturalno-chemiczne minerałów ilastych, występujących w iłowcach oolitowych poniżej spągu pokładu 510, wskazują na odmienne warunki środowiska fizykochemicznego, w którym tworzyły się te osady. Towarzysząca tym osadom działalność wulkaniczna nie wydaje się być jedyną przyczyną powstania takiej petrograficznej odmiany skał oraz krystalochemicznych cech minerałów ilastych. Z działalnością wulkaniczną wiąże się bowiem również powstanie odmian iłowców bentonitowych i tonsztajnów. Wynika z tego, iż w wypadku odmiany iłowców oolitowych na zmiany warunków środowiska sedymentacyjnego musiał wpływać jeszcze inny czynnik, np. krótkotrwała zmiana klimatu. Taka zmiana klimatu mogłaby uzasadnić fenomenalne zjawisko, jakimi są pokład węgla 510 i występujące pod nim iłowce oolitowe, nie stwierdzone dotąd w innych poziomach stratygraficzych karbonu produktywnego w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym.

Oddział Górnośląski Instytutu Geologicznego Sosnowiec, ul. Białego 5 Nadesłano dnia 8 grudnia 1972 r.

## PISMIENNICTWO

- KUHL J. (1961) Petrograficzna klasyfikacja skał towarzyszących pokładom wegla w Zagłębiu Górnego Śląska. Pr. GIG, 171. Katowice.
- RYSZKA J. (1967) Krystalochemiczne i fizyczne własności montmorylonitów poziomu bentonitowego w karbonie produktywnym Zagłębia Górnośląskiego. Prz. geol., 15, p. 447—452, nr 10. Warszawa.
- RYSZKA J. (1970) Die kristallchemische Charakteristik der Tonminerale aus dem Oberkarbon des Kohlenbeckens von Górny Sląsk (VR Polen). Miner. u. Lagerstattenforschung, 71. Berlin.
- RYSZKA J. (1971) Klasyfikacja minerałów ilastych w skałach warstw brzeżnych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Maszynopis pracy doktorskiej.
- RYSZKA J., CEBULAK S. (1964) Utwory tufogeniczne z warstw porębskich z rejonu Chorzowa. Prz. geol., 12, p. 408, nr 10. Warszawa,
- RYSZKA J., ZIELJŃSKI A. (1966a) Charakterystyka mineralogiczna karbońskich skał poziomu bentonitowego w warstwach porębskich GZW w świetle dotychczasowych badań. Prz. geol., 14, p. 475, nr 11. Warszawa.
- RYSZKA J., ZIELIŃSKI A. (1966b) Rentgenochemiczna metoda analizy mineralnej w zastosowaniu do skał ilowcowych karbonu produktywnego. Tech. Poszukiwań, 20. Warszawa.

#### Юзеф РЫШКА

# КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ПРОДУКТИВНОГО КАРБОНА ВЕРХНЕСИЛЕЗСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

#### Резюме

С целью изучения структурно-химических свойств глинистых минералов продуктивного карбона Верхнесилезского угольного бассейна проведены комплексные исследования,

Установлено, что глинистые минералы аргиллитов морских, пресноводных и глубоководных горизонтов отличаются одинаковым сочетанием смешанных структур каолинит иллит — хлорит. Глинистые минералы аргиллитов, образующих прослойки в угольных пластах (tonstein), составляют или смешанную структуру каолинит — монтмориллонит, или мономинеральную фазу каолинита. В обоих сочетаниях смешанных структур при температуре около 550°С происходит фазовое изменение из каолинита в сторону хлоритовой структуры.

Глинистые минералы бентонитового горизонта отличаются структурно-химической изменчивостью в зависимости от места, где взят образец. Здесь имеются монокристаллические монтмориллонитовые фазы и смещанные структуры монтмориллонит — иллит и даже монтмориллонит — иллит — каолинит. Определен специфический структурно- химический характер изученного каменноугольного монтмориллонита.

Глинистые минералы оолитовых аргаллитов, отмеченных под угольным пластом 510, характеризуются сложным сочетанием монофазовых кристаллов каолинита и иллита, близкого к мусковиту 3-Н. На основе установленных структурно-химических черт глинистых минералов, констатируется, что разновидность оолитовых, бентонитовых и тонштейновых аргиллитов и тонштейнов связана с осаждением туффита, рекристаллизующегося в различных фациальных условиях. Образование оолитовых аргиллитов вероятно связано с кратковременным изменением климата.

Józef RYSZKA

# CRYSTALLOCHEMICAL PROPERTIES OF CLAY MINERALS OF THE PRODUCTIVE CARBONIFEROUS IN THE UPPER SILESIAN COAL BASIN

#### Summary

Complex research has been made in order to recognize the structural and chemical properties of clay minerals found in the productive Carboniferous of the Upper Silestian Coal Basin area.

It has been ascertained that the clay minerals occurring in claystones of the marine, freshwater and soil horizons reveal an identical association of mixed structures kaolinite-tillite-chlorite. Clay minerals from the claystones, which make intercalations in coal seams (Tonstein), produce either a mixed structure kaolinite-montmorillomite, or a monomineral phase of kaolinite. At a temperature of about  $550^{\circ}$ C a phase change from kaolinite towards the structure of chlorite takes place in the associations of mixed structures mentioned above.

Clay minerals that occur at the bentonite horizon are characterized by a structural-chemical variability, depending upon sampling site. Thus, there are found here monocrystalline montmorillonite phases and mixed structures montmorillonite--illite, or even montmorillonite-illite-kaolinite. The specific structural-chemical character of the Carboniferous montmorillonite examined has been determined.

Clay minerals of the oolite claystones, found to occur below coal seam 510, distinguish themselves by an association built of monophase crystallites of kaolinite and illite approximate to muscovite 3-H. It has been ascertained on the basis of the distinguished structural-chemical features of clay minerals and on the results of petrographical examinations of the clay took varieties mentioned above that the verieties of the oolite bentonite claystones and of tonsteins are related to the sedimentation of tuffite recrystallizing, however, under various facial conditions. The formation of the oolite claystones is most probably related to a short-lasting change in climate.