

Marek ZAKRZEWSKI

Wyniki badań mineralogicznych iłołupków łęczyckich

WSTĘP

W rozważaniach nad możliwością zastosowania kopalni towarzyszących rudom żelaza obszaru łęczyckiego (B. Bajdor, W. Muchin, J. Sokółowski, 1968; W. Markowski, 1969) w małym stopniu zajmowano się ich rzeczywistym składem mineralnym. Było to spowodowane trudnościami wynikającymi z konieczności zastosowania szeregu skomplikowanych i czasochłonnych metod badawczych. Dotychczasowe prace mineralogiczne (M. Turnau-Morawska, 1961; J. Ziomek, 1970) dotyczące rud syderytowych oparte były głównie na obserwacjach mikroskopowych, mało przydatnych do badania drobnoziarnistych skał ilastych. Wymienione względy zadecydowały o podjęciu pełniejszych badań mineralogicznych iłołupków nadrudnych nowoczesnymi metodami fazowymi.

Próbkę do badań pobrano z kopalni Ł-1 około 10 cm nad rudą pokładu „A”. Na podstawie przeglądu mikroskopowego 30 próbek z profilu pionowego stwierdzono, że próbka ta jest typowa dla górnej części poziomu rudonośnego. Makroskopowo przedstawiała ona twardy, ciemny iłołupek wykazujący warstwowanie podkreślone ciemnymi, smugowatymi skupieniami pirytu i substancji organicznej. Pod mikroskopem w składzie badanej skały wyróżniono:

- substancję ilastą o żółtych barwach interferencyjnych I-go rzędu i igielkowato-błaszczkowym wykształceniu (illit-serycyt);
- ziarna kwarcu o wielkości do 0,1 mm, wykazujące ściemnianie normalne lub faliste;
- kalcytowe okruchy muszli;
- muskowit w postaci drobnych blaszek o żywych barwach interferencyjnych;
- piryt impregnujący skamieniałości lub tworzący w ich pobliżu malinopodobne struktury tzw. „okruszczonych bakterii”.

Po wstępnych badaniach mikroskopowych próbkę iłołupku rozdzielono na frakcje ziarnowe metodą sedymentacji w środowisku wodnym. Wychód poszczególnych frakcji przedstawia tabela 1.

Wszystkie frakcje analizowano w oparciu o metodę rentgenowską oraz pełne analizy chemiczne. Grubsze frakcje oraz wydzielone frakcje ciężkie przebadano przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego i stereoskopowego.

Tabela 1

Wychód frakcji ziarnowych łożupku z Łęczycy

Frakcja	Wychód w % wagowych
powyżej 60 μ	14,7
60—15 μ	16,6
15—6 μ	16,9
6—3 μ	8,7
3—0 μ	43,1

Dane uzyskane tymi metodami uzupełniono wynikami analizy derywato-graficznej, wykonanej dla frakcji o największym wychodzie (3—0 μ). Dodatkowo zbadano skład mineralny frakcji 1—0 μ bez ilościowego oznaczenia wychodu tej frakcji. Opisany schemat pozwala na ustalenie jakościowego i ilościowego składu mineralnego skał ilastych, towarzyszących syderytowym rudom żelaza.

Metoda rentgenowska była podstawą do oznaczenia jakościowego składu badanych łożupków. Wydzielone frakcje badano na dyfraktometrze rentgenowskim TUR M61 z filtrowanym promieniowaniem $\text{CuK}\alpha$, przy przebiegu licznika 1°/min. i szybkości przesuwu taśmy rejestracyjnej 600 mm/h. Położenie refleksów kontrolowano na podstawie kalibracji kwarcem. Wyniki analiz umożliwiły również ocenę półilościową składu mineralnego (tab. 2). Na podstawie planimetrycznego pomiaru powierzchni refleksów (001) illitu i kaolinitu oraz refleksu (100) kwarcu określono względne stosunki między tymi trzema minerałami oraz udział minerałów o strukturach mieszanych $d = 10\text{—}14 \text{ \AA}$ illitowo-chlorytowych lub illitowo-montmorylonitowych. W układzie illit (I) — kaolinit (K) — kwarc (Q) — struktury mieszane (M) uwzględniono różnice intensywności refleksów wynikające z ich różnych czynników strukturalnych:

$$I_{Q(100)} : I_{I(001)} : I_{K(001)} : I_{M(001)} = 1 : 1 : 2 : 1$$

Ponieważ intensywność refleksów (001) minerałów ilastych jest zmienna w zależności od efektu orientacji, a intensywność refleksu (100) kwarcu nie zależy od tego efektu, uzyskane wyniki należy traktować półilościowo. Prawdliwość przyjętych założeń i przydatność metody dyfraktometrycznej została potwierdzona zbieżnymi wynikami oznaczeń ilości kwarcu metodą chemiczną i rentgenowską (tab. 2).

Autor poczuwa się do miłego obowiązku podziękowania dr Z. Kłapycie, dr B. Oszańskiej i mgr inż. A. Skowrońskiemu za wskazówki metodyczne i dyskusję wyników, Panu B. Wiehciewi za wykonanie dyfraktogramów, a mgr W. Sarneckiej za wykonanie derywatogramu.

CHARAKTERYSTYKA JAKOŚCIOWA SKŁADU MINERALNEGO FRAKCJI ZIARNOWYCH

We frakcji powyżej 60 μ stwierdzono liczne ziarna mlecznego kalcytu stanowiące fragmenty skorupki oraz okruchy kalcytu żółtego i czerwonego, pochodzącego prawdopodobnie ze zniszczenia żyłek. Często kalcy-

towi towarzyszy piryt. Podstawową masą tej frakcji są obtoczone podczas rozdrabniania próbki okruchy iłolupku. Ze względu na obecność spoiwa okruchy te nie zostały zdezintegrowane podczas kilkunastogodzinnego mieszania. Na powierzchniach zaokrąglonych fragmentów iłolupku widoczne są ziarna muskowitu, biotyty i pirytu. Napotkano pojedyncze samodzielne ziarna kwarcu, przezroczyste, dobrze obtoczone. Głównym minerałem frakcji ciężkiej jest piryt wykształcony w postaci skupień kulistych lub tabliczkowych. Spotyka się również spirytyzowane otwornice. Niektóre skupienia pirytu pokryte są zielonkawym nalotem. Sporadycznie spotyka się cyrkon, turmalin i rutyl.

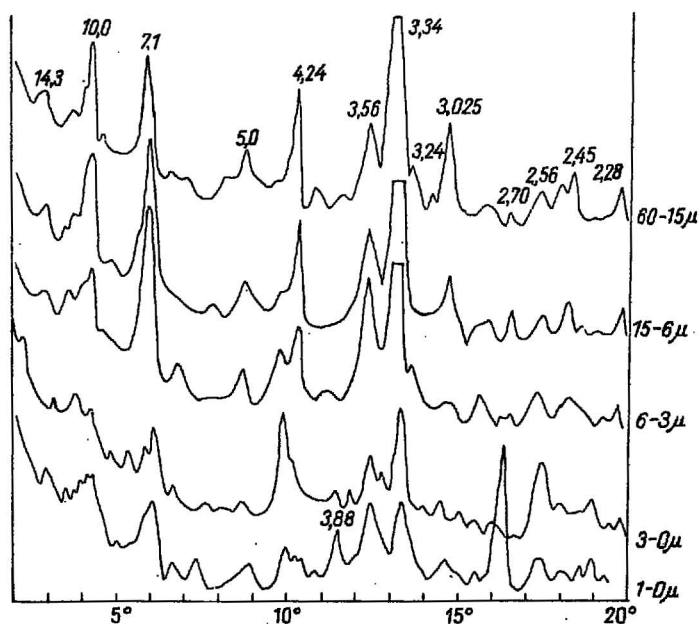


Fig. 1. Wyniki badań dyfraktometrycznych frakcji ziarnowych iłolupku łęczyckiego
Results of X-ray diffraction method of grain fractions of Łęczyca shales

Zasadniczym składnikiem frakcji 60—15 μ są ziarna węglanów, kwarcu, mikroklinu, muskowitu i pirytu. Pojedynczo występuje cyrkon i turmalin. Stwierdzono tu także liczne agregaty ziarnowe minerałów ilastych, będące nie zdyspergowanymi fragmentami iłolupku spojonego kalcytem. We frakcji ciężkiej przeważał piryt oraz rutyl, cyrkon i turmalin. Rentgenograficznie (fig. 1) we frakcji 60—15 μ stwierdzono: kwarc, muskowit-illit, kaolinit, mikroklin i kalcyt.

We frakcji 15—6 μ większość ziarn reprezentują odłamki kwarcu, skaleni, kalcytu, blaszki muskowitu-illitu. Spotyka się także okruchy iłolupku.

Frakcja 6—3 μ wykazuje pod mikroskopem liczne (ok. 50%) blaszki muskowitu lub illitu. Udział kwarcu wynosi około 20%, pozostałych składników nie zidentyfikowano. Analiza rentgenowska (fig. 1) wykazała

mniejszy udział kwarcu, muskowitu-illitu, kalcytu i pirytu, większy natomiast udział struktur mieszanych illitowo-chlorytowych lub illitowo-montmorylonitowych, kaolinitu oraz mikroklinu.

Udział frakcji 3—0 μ w całej próbce jest największy. Cyfra 43,1% jest zaniżona ze względu na wspomniane już niezupełne zdyspergowanie próbki.

We frakcji powyżej 60 μ udział iłolupku nie zdyspergowanego oceniono na 85%, czyli 12,4% całości, we frakcji 60—15 μ — 40%, czyli 6,6% całości, we frakcji 15—6 μ — 10%, czyli 1,7% całości. W sumie 20,7% całej próbki jest nie zdyspergowane. Zakładając równomierny rozkład ziarnowy, analogiczny do obserwowanego podczas sedymentowania, udział frakcji 3—0 μ wynosi w rzeczywistości co najmniej 55%. Analiza termiczna (fig. 2) wykazała obecność illitu, kaolinitu, substancji organicznej i niewielkiej domieszki węglanów.

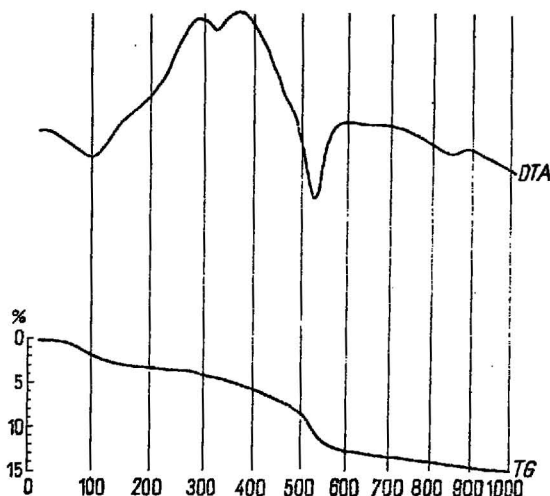


Fig. 2. Derywatogram frakcji 3—0 μ

Derivatograms of a fraction of 3—0 μ

Z frakcji o uziarnieniu 3—0 μ pobrano próbkę o uziarnieniu poniżej 1 μ . Wyniki badań rentgenowskich tej frakcji (fig. 1) nie wykazują większych różnic w stosunku do całej frakcji 3—0 μ z wyjątkiem pojawienia się mocnego, nie zidentyfikowanego prążka $d = 2,74$ Å. Ponieważ we frakcji 3—0 μ refleks ten nie był w ogóle notowany, można sądzić, że frakcja 0—1 μ stanowi niewielki procent frakcji 3—0 μ .

OCENA ILOŚCIOWA SKŁADU MINERALNEGO FRAKCJI ZIARNOWYCH IŁOŁUPKU ŁĘCZYCKIEGO

Istnieje szereg opracowań na temat przeliczania składu chemicznego na mineralogiczny (J. Imbrie, A. Poldervaart, 1959; H. Hoffman, F. Hacke — *vide* J. Konta, 1964; J. Konta, 1964). Metody te są od dawna sto-

sowane w petrografii i ceramice. Ponieważ przeliczeń tych dokonywano często bez znajomości składu fazowego próbki, konieczne było wprowadzenie szeregu hipotetycznych minerałów nieobecnych niekiedy w próbce, przy nie uwzględnieniu innych obecnych. Nowsze recepty przeliczeniowe wyraźnie podkreślają konieczność znajomości faktycznego składu mineralnego i dlatego przepisy te opracowywano pod kątem określonych zespołów mineralnych. Nie mają one w związku z tym charakteru uniwersalnego. W trakcie realizacji niniejszego opracowania konieczne było wypracowanie nowego toku przeliczeń, uwzględniającego obecność illitu, kaolinitu, kwarcu, muskowitu, syderytu, kalcytu, pirytu i fosforanów.

Dokładność metod chemicznych można określić jako $\pm 10\%$ składnika mineralnego, przy czym dokładność ta zależy od wielkości odchyżeń od składu normatywnego minerałów oraz od staranności wykonania analizy chemicznej. Zastosowany tok przeliczenia składu chemicznego na mineralny przedstawia się następująco:

— całe MgO wiąże się w illit o wzorze:



- nadmiar K_2O i Na_2O nie związane w illicie wiąże się w muskowit;
- nie związane Al_2O_3 przelicza się na kaolinit;
- nie związane SiO_2 przelicza się na kwarc;
- P_2O_5 wiąże się w fosforan wapnia — frankolit;
- nie związane CaO przelicza się na kalcyt;
- FeO przelicza się na syderyt;
- S przelicza się na pirit;
- nie związany w węglanach węgiel przelicza się na węgiel organiczny.

W przypadku współwystępowania kalcytu i dolomitu w większych ilościach niezbędne jest oznaczenie CO_2 , aby można było uwzględnić oba minerały. W przedstawionym wyżej schemacie nie uwzględniono obecności dolomitu ani magnezu zawartego w syderycie i kalcyście. K_2O i Na_2O tworzą częściowo również mikroklon, którego nie udało się uwzględnić. Obecnie mieści się on w wartości określającej udział muskowitu. Zaletą zastosowanego schematu jest przyjęcie według J. Imbrie i A. Poldervaarta (1959) składu chemicznego illitu, bardziej zbliżonego do rzeczywistości aniżeli w przeliczeniach przypisujących mu skład muskowitu.

W tabeli 2 zestawiono wyniki analiz chemicznych wraz z obliczonym na ich podstawie składem mineralogicznym poszczególnych frakcji. Niżej podano wyniki ilościowej analizy rentgenowskiej i mikroskopowej. Porównanie wyników przeliczeń składu chemicznego z wynikami ilościowej analizy dyfrakcyjnej wykazuje dobrą zgodność w oznaczeniach kwarcu. Ilościowe oznaczenia minerałów ilastych są obarczone błędami w obu metodach.

W metodzie chemicznej nie uwzględnia się obecności struktur mieszanych, nie jest także zupełnie pewny udział illitu, muskowitu czy kaolinitu ze względu na zmienność ich składu. Natomiast suma tych minerałów jest stosunkowo pewna, gdyż czynnikiem kontrolnym jest przeliczenie glinki, której zawartość w omawianych minerałach jest w przybliżeniu jednokowa. W metodzie rentgenowskiej dużą rolę odgrywa czynnik strukturalny omówiony poprzednio. Przyjęcie dla struktur mieszanych wartości

Tabela 2

Skład chemiczny i mineralny frakcji wydzielonych z ilolupku

Skład chemiczny w % wagowych		Składnik	Fracja					
			+60 μ	60-15 μ	15-6 μ	6-3 μ	3-0 μ	1-0 μ
		Fe całkowite	2,9	3,2	3,1	2,0	2,8	
		FeO	1,7	1,2	1,5	1,7	1,5	
		SiO ₂	49,5	56,9	57,4	57,7	49,5	
		Al ₂ O ₃	19,9	13,0	16,8	21,4	27,2	
		CaO	5,44	6,66	3,88	0,66	0,78	
		MgO	1,61	1,20	1,29	1,20	1,71	
		P ₂ O ₅	1,14	0,02	0,09	0,07	0,09	
		C	2,66	2,54	2,60	1,56	2,40	
		Straty prażenia	11,46	9,37	8,35	8,72	11,56	
		H ₂ O - 110*	n.o.	1,11	1,39	1,71	2,26	
		S	1,35	1,94	1,64	0,53	0,23	
		K ₂ O*	n.o.	2,37	2,74	3,25	3,64	
		Na ₂ O*	n.o.	0,35	0,22	0,27	0,32	
Wychód frakcji			14,7	16,6	16,9	8,7	43,1	
Skład mineralogiczny oznaczony:	chemicznie (% wag.)	Illit	37,8	28,4	30,4	28,4	40,0	
		Muskowit	18,1	8,6	8,9	15,0	11,3	
		Kaolinit	8,3	6,5	14,5	21,6	33,6	
		Kwarc	18,1	35,6	31,8	26,5	8,4	
		Kalcyt	6,9	11,8	6,7	1,1	1,2	
		Piryty	2,5	3,6	3,1	1,0	0,4	
		Fosforyt	3,1	—	0,2	0,15	0,2	
		Syderyt	2,7	1,9	3,3	2,7	2,4	
		C organiczny	1,5	0,9	1,8	1,2	2,0	
	rentge- graficz. (zawartość względna)	Illit+muskowit	n.o.	36	35	20	28	35
		Struktury mieszane	n.o.	11	15	20	43	35
		Kaolinit	n.o.	18	15	36	18	20
		Kwarc	n.o.	35	35	24	11	10
	mikrosko- powo (% obj.)	Illit+muskowit	n.o.	10	40	50		
		Kwarc+kaolinit	n.o.	30	37			
		Kalcyt	12	17	10	50		
		Piryty	3	3	3			
		Ilołupek (agregat)	85	40	10			

* Oznaczenia wykonała A. Kowalska z Przeds. Geol. w Krakowie; pozostałe wykonano w Laboratorium ZGH w Sabinowie k. Częstochowy.

1 w przypadku struktur illitowo-montmorylonitowych zawiąza ich ilość, gdyż dla montmorylonitu przyjmuje się wartość czynnika strukturalnego równą 4 (G. Brown, 1961). Dla struktur mieszanych liczba ta powinna być zawarta pomiędzy 1 a 4. Udział kaolinitu wydaje się być bardziej wiarygodnie określony metodą rentgenowską. Oznaczenia mikroskopowe pozwalają na określenie ilości materiału nie zdyspergowanego oraz na przybliżone określenie udziału poszczególnych minerałów.

Wyniki oznaczeń ilościowych (tab. 2) wskazują na pewne prawidłowości w zmienności udziałów procentowych w poszczególnych frakcjach ziarnowych. Minerale dioktaedryczne (illit-muskowit) tworzą dwa maksima koncentracji. Jedno związane z grubszymi frakcjami jest zwykle interpretowane jako wynikające z obecności muskowitu, drugie zaś we frakcjach najdrobniejszych związane jest prawdopodobnie z obecnością illitu. Zależności te są widoczne w wynikach oznaczeń rentgenowskich. Wyniki analiz chemicznych są wypaczone obecnością mikroklinu, którego udział jest największy we frakcjach 60—15 μ i 6—3 μ . Zawartość kaolinitu, sądząc z przeliczeń analiz chemicznych, osiąga swe maksimum we frakcji 6—3 μ . Wyniki analiz chemicznych są maskowane obecnością struktur mieszanych, których ilość wzrasta we frakcjach najdrobniejszych. Charakterystyczny jest większy udział we frakcjach grubszych kwarcu, kalcytu, pirytu oraz fosforytów.

Wyniki przedstawionych badań wskazują na konieczność stosowania zespołu metod do określenia ilościowego składu mineralnego iłolupków towarzyszących syderytowym rudom żelaza.

Zakład Metodyki Poszukiwań Żłóż
Instytutu Mineralogii i Żłóż
Surowców Mineralnych AGH
Kraków, Al. Mickiewicza 30
Nadesłano dnia 12 czerwca 1972 r.

PIŚMIENNICTWO

- BAJDOR B., MUCHIN W., SOKOŁOWSKI J. (1968) — Kompleksowe wykorzystanie w gospodarce narodowej surowców eksploatowanych w przemyśle rud żelaza. Rudy żelaza, 7—8, p. 11—18. Częstochowa.
- BROWN G. (1961) — The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London.
- IMBRIE J., POLDERVAART A. (1959) — Mineral composition from analysis of sedimentary rocks. Journ. Sedim. Petr., 29, p. 588—594, nr 4.
- KONTA J. (1964) — Možnost kvantitativni mineralogicko-petrografické analýsy jílovitých hornin na příkladu modrého jílu z Vonšova. Acta Univ. Carol. Geol., 2, p. 117—141.
- MARKOWSKI W. (1969) — Próby wykorzystania iłolupków kopalnianych do produkcji wyrobów ceramiki budowlanej i cementu. Rudy żelaza, 7—8, p. 15—22. Częstochowa.
- TURNAU-MORAWSKA M. (1961) — Charakterystyka petrograficzna osadów rudonośnych wezulu łączyckiego. Biul. Inst. Geol., 172. Warszawa.
- ZIOMEK J. (1970) — Mineralogia i petrografia złoża rud syderytowych w Łęczycy. Arch. Uniw. Łódzkiego (maszynopis pracy doktorskiej). Łódź.

Мареk ЗАКЖЕВСКИ

РЕЗУЛЬТАТЫ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ЛЭНЧИЦКИХ СЛАНЦЕВ

Резюме

На основании рентгенографических (фиг. 1), термических, микроскопических и химических методов исследован минеральный состав везульских глин и их зерновых фракций, залегающих в кровле пласта глинистых сидеритов. Выделены следующие минералы: иллит, каолинит, кварц, мусковит, минералы со смешанными иллитово-хлоритовыми или иллитово-монтмориллонитовыми структурами, кальцит, пирит, микроклин, фосфорит, сидерит и рутил, турмалин и циркон. Предложен порядок пересчета химического состава на минеральный состав, с учетом всех компонентов, обнаруженных фазовыми методами, за исключением микроклина, турмалина и циркона. Пересчеты химических анализов сравнены в таблице 2 с результатами полуколичественных определений, выполненных рентгеновским и микроскопическим методами.

Из работы следует, что в количественных минералогических исследованиях глинистых сланцев, сопутствующих сидеритовым рудам железа, необходимо пользоваться комплексом исследовательских методов.

Marek ZAKRZEWSKI

RESULTS OF MINERALOGICAL EXAMINATIONS OF ŁĘCZYCA SHALES

Summary

Mineral composition of Vesoulian clays and their grain fractions, found to occur at the top of clay siderite layer, have been determined by X-ray (Fig. 1), thermal, microscope and chemical methods. The following minerals have been distinguished: illite, kaolinite, quartz, muscovite, minerals characterized by mixed illite-chlorite or illite-montmorillonite textures, calcite, pyrite, microcline, phosphorite, siderite, as well as rutile, tourmaline and zircon. The author suggests a method of converting the chemical composition into mineral composition, in which all components determined by phase methods would be taken into account, except for microcline, tourmaline and zircon only. The calculation of chemical analyses has been compared in Table 2 with the results of semi-quantitative determinations made using X-ray and microscope methods.

It results from the examination that any quantitative mineralogical research of clay shales that accompany siderite iron ores require a set of complex methods.