

Leszek STOCH, Krzysztof BAHRANOWSKI

Charakterystyka mineralogiczna i właściwości termiczne pstrych łupków ilastych z Międzybrodzia koło Sanoka

WSTĘP

Pstre łupki ilaste należą do charakterystycznych utworów fliszu karpackiego. Tworzą one kompleksy skalne spotykane we wszystkich większych jednostkach tektonicznych Karpat. Niektóre z nich mają znaczenie przemysłowe jako surowce ceglarskie (Z. Kozydra, R. Wyrwicki, 1970). Mogą one również znaleźć zastosowanie do wytwarzania keramzytu (M. Kałwa, H. Ropska, 1966; M. Kita-Badak, 1972; M. Kita-Badak, L. Stoch, 1972; M. Kita-Badak, J. Jaszczur, 1973; M. Kita-Badak, J. Małolepszy, A. Stok, 1974).

Słaby stopień znajomości składu mineralnego pstrych łupków karpackich skłonił do wykonania badań zmierzających do bardziej szczegółowego poznania tych skał i niektórych ich własności. Jako przedmiot studiów wybrany został łupek ilasty z Międzybrodzia koło Sanoka. Jest to skała ilasta o barwie wiśniowo-czerwonej. Ma ona właściwości pozwalające na zastosowanie jej jako surowca ceramiki budowlanej (Z. Kozydra, R. Wyrwicki, 1970). W temperaturach wyższych od 1000°C łupek wykazuje zjawisko pęcznienia pirogenicznego.

Pierwsze badania mineralogiczne karpackich łupków ilastych prowadził A. Gawęł (1928). W okresie powojennym skałami tymi zajmował się W. Narębski (1957) stwierdzając występowanie w nich hydromik, chlorytów i montmorylonitu. J. Badak (1959, 1966) badając menilitowe łupki ilaste stwierdził, że ich składnikami są illit i kaolinit.

M. Kita-Badak, L. Stoch i K. Bahranowski (1974) podają, że charakterystycznymi składnikami karpackich łupków ilastych są: mika dioktaedryczna (illit), montmorylonit, chloryt i kaolinit. Illitowi i montmorylonitowi towarzyszą minerały mieszanopaketowe typu illit/montmorylo-

nit o różnych proporcjach pakietów obu typów. Łupki ilaste różnią się ilościowym udziałem wymienionych minerałów.

W oparciu o zespół głównych minerałów ilastych wyróżnić można trzy zasadnicze typy łupków karpackich (*loc. cit.*): a — illitowy, b — illitowo-chlorytowy, c — montmorylonitowo-illitowy.

Niekiedy tym trzem minerałom towarzyszy kaolinit. Gdy ilość jego jest znacząca (większa od 10%), wydzielić można dodatkowo odmiany łupków: illitowo-kaolinitową, illitowo-chlorytowo-kaolinitową i montmorylonitowo-illitowo-kaolinitową. Między tymi odmianami istnieją ciągle przejścia.

Obszerne badania mineralogiczno-petrograficzne łupków pstrych jednostki magurskiej wykonał w 1975 r. J. Dominik stwierdzając, że typowe dla tych utworów jest współwystępowanie illitu $2M_1$ i $1Md$ oraz żelazistego chlorytu o dużej zawartości Al w warstwie tetraedrycznej.

Wybrany do badań łupek z Międzybrodzia reprezentuje odmianę illitowo-chlorytową o małej zawartości minerałów węglanowych, składników często występujących w karpackich skałach ilastych. Brak większej ilości węglanów znacznie ułatwia określenie zasadniczych składników mineralnych łupku, jakimi są minerały ilaste, jak również badanie procesu pirogenicznego pęcznienia.

CHARAKTERYSTYKA MINERALOGICZNA ŁUPKU

Łupek ilasty z Międzybrodzia stanowi skałę zwięzłą o barwie wiśniowo-czerwonej. Obserwacje mikroskopowe pozwalają stwierdzić, że głównym jej składnikiem jest drobnoziarnista mika o cechach optycznych serycytu. Badania rentgenograficzne wykazały, że jest to mika dioktaedryczna należąca do odmiany politypowej $2M_1$, a więc o strukturze typu muskowitu. Rentgenograficznie stwierdzono ponadto chloryt oraz minerał o mieszanej strukturze pakietowej typu illit/montmorylonit oraz niewielkie ilości kaolinitu.

Nazewnictwo mik wtórnych występujących w skałach osadowych nie jest jednolite. Dla wszystkich drobnoziarnistych mik ze skał osadowych powstałych autigenicznie przyjęto nazwę illit. Jest ona szeroko stosowana, z tym że rozumie się pod nią te miki wtórne, które w porównaniu z mikami pierwotnymi wykazują deficyt potasu a nadmiar wody, przy czym jednak ilość przewarstwień pakietów montmorylonitowych w ich strukturze nie jest większa od 10%. Dla określenia niektórych drobnoziarnistych mik wtórnych stosowana jest również nazwa serycyt. Ma on strukturę bliską muskowitowi, od którego różni się większą zawartością Si, a mniejszą Al^{IV} . Serycyt należy do odmiany politypowej $2M_1$, gdy illit do odmiany $1M$ lub $1Md$. W światowej literaturze poświęconej minerałom ilastym nazwa ta jest obecnie rzadziej spotykana.

Z uwagi na polimineralny charakter badanego łupku trudno było zbadać dokładnie skład chemiczny występującej w nim miki i określić czy bliższa jest ona serycytowi, czy też wykazuje deficyt potasu charak-

terystyczny dla illitu. Z tego względu użyto tu ogólnej nazwy mika. Należy ona do odmiany politypowej 2M₁, co pozwala przypuszczać, że jest to raczej mika typu serycytu. Mika drobniejsza od 1 μm oraz tworząca przerosty pakietowe z montmorylonitem bliższa jest natomiast illitowi i zaliczyć ją można do odmiany politypowej 1Md.

W badanych łupkach wykryto rentgenograficznie hematyt, którego obecności przypisać należy czerwoną barwę tej skały.

Łupek zawiera znaczną ilość drobnoziarnistego kwarcu o ziarnach ostrokrawędzistych. Ze składników występujących w ilościach podrzędnych stwierdzono węglany (kalcyt, syderyt) i kwaśny plagioklaz.

Średni skład mineralny łupku oznaczony rentgenograficznie przedstawia się następująco: kwarc — 30%, miki — 30%, illit/montmorylonit — 20%, chloryt — 12%, kaolinit — 3%, plagioklaz — 2%, kalcyt — 1%, syderyt — 1%, hematyt — 1%.

SKŁAD CHEMICZNY ŁUPKU

Skład chemiczny (w % wag.) łupku ilastego z Międzybrodzia przedstawia się następująco: SiO₂ — 53,44; Al₂O₃ — 19,12; Fe₂O₃ — 8,96; TiO₂ — 1,16; CaO — 1,76; MgO — 2,37; Na₂O — 0,83; K₂O — 3,88; strata prażenia — 8,38.

Znaczna zawartość Fe₂O₃ wynika głównie z obecności hematytu. Część żelaza wchodzi również w skład minerałów ilastych, głównie chlorytu. Wapń związany jest z kalcytem. Pewna jego część obsadza pozycje międzypakietowe w mineralach o mieszanej strukturze pakietowej typu illit/montmorylonit. Dość znaczny udział magnezu, jak wynika z analizy rentgenograficznej, powodowany jest obecnością chlorytu. Około 4% K₂O wykazywanego przez analizę chemiczną związane jest z występowaniem znacznej ilości minerałów grupy mik.

SKŁAD ZIARNOWY ŁUPKU ILASTEGO

Skład ziarnowy łupku ilastego z Międzybrodzia oznaczono metodą wagi sedymentacyjnej po rozmoczeniu próbki w wodzie. Łupek ilasty składa się z dwu wyraźnie różniących się klas ziarnowych (tab. 1, fig. 1).

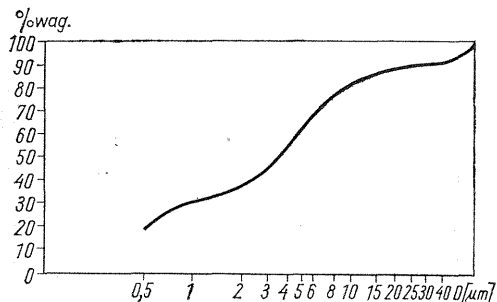


Fig. 1. Krzywa uziarnienia łupku ilastego z Międzybrodzia
Granulation curve for clay shale from Międzybrodzie

Tabela 1

Uziarnienie łupku z Międzybrodzia koło Sanoka

Średnica zastępcza ziarn D (μm)	Zawartość frakcji o ziarnie drobniejszym od D (% wag.)
60	99,7
40	90,6
30	89,9
25	89,5
20	88,7
15	86,4
10	82,3
8	77,1
6	68,4
5	60,1
4	53,7
3	44,3
2	36,1
1	29,8
0,5	18,4

Frakcja drobniejsza od 2 μm składa się z minerałów ilastych, natomiast frakcje powyżej 2 μm stanowi materiał złożony z silnie scementowanych agregatów minerałów ilastych oraz ziarn kwarcu. Na krzywej uziarnienia oba typy materiału rozdzielone są charakterystycznym plateau.

SKŁAD MINERALNY FRAKCJI ZIARNOWYCH

Łupek z Międzybrodzia rozmaka częściowo w wodzie. Własność tę wykorzystano dla rozdzielenia go sedymentacyjnie na frakcje ziarnowe: > 60 , 60—15, 15—4, 4—1, 1—0,5 i $< 0,5$ μm . Skład mineralny frakcji oznaczono rentgenograficznie oraz na podstawie termicznej analizy różnicowej (tab. 2, fig. 2).

Rezultaty badań rentgenograficznych. Podział składników łupku na dwie grupy, zaznaczający się na krzywej uziarnienia, znajduje swe potwierdzenie w badaniach mineralnych frakcji o różnej wielkości ziarn.

Frakcje o ziarnach większych od 1 μm zawierają jako główny składnik kwarc oraz scementowane agregaty ilaste złożone z chlorytu i mik. W agregatach tych występuje minerał o pakietach mieszanych illit/montmorylonit oraz kaolinit, lecz w ilościach podrzędnych. Frakcje te zawierają ponadto plagioklaz.

Frakcja 1—0,5 μm różni się od poprzednich w sposób zasadniczy. Udział procentowy kwarcu i skaleni jest w niej wyraźnie mniejszy. We frakcji tej nie stwierdzono chlorytu. Linia 7,13 Å rejestrowana na rentgenogramie zanika po ogrzaniu do 550°C, co wskazuje, że nie jest to linia

Tabela 2

Skład mineralny frakcji łupku z Międzybrodzia

Fracja μm	Zawar- tość frakcji % wag.	Zawartość głównych składników mineralnych (% wag.)						
		illit/ montmo- rylonit	chloryt	kaolinit	mika i illit	kwarc	plagi- oklaz	hema- tyt
> 60	1,3	—	15	—	34	45	5	1
60–15	12,3	—	15	—	34	45	5	1
15–4	32,7	—	15	—	34	45	5	1
4–1	23,9	—	20	—	44	30	5	1
1–0,5	11,4	40	—	10	37	10	1	2
< 0,5	18,4	80	—	10	—	5	—	5

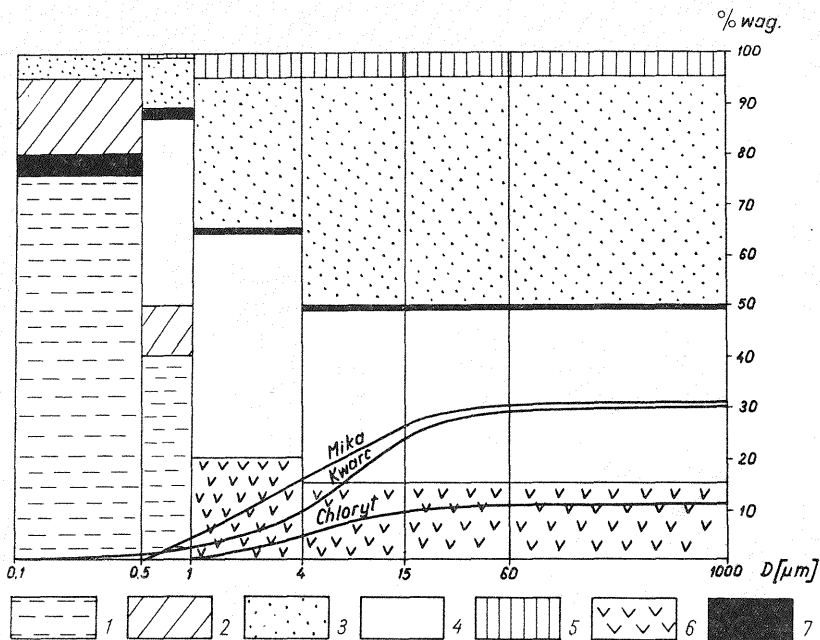


Fig. 2. Diagram składu mineralnego łupku ilastego z Międzybrodzia

Mineral composition of clay shale from Międzybrodzie

1 — illit/montmorillonit; 2 — kaolinit; 3 — kwarc; 4 — miki; 5 — plagioklaz;
6 — chloryt; 7 — hematyt1 — illite/montmorillonite; 2 — kaolinite; 3 — quartz; 4 — micas; 5 — plagioclase;
6 — chlorite; 7 — haematite

chlorytu, lecz kaolinitu. Cechuje ją ponadto symetryczny kształt typowy dla kaolinitu. Mika występująca we frakcji 1—0,5 μm ma rozmytą linię podstawową (001), co pozwala zaliczyć ją do illitu. Mineralem przeważającym ilościowo w tej frakcji jest minerał o mieszanej strukturze, złożonej z pakietów mikowych i montmorylonitowych.

Frakcja poniżej 0,5 μm — podobnie jak frakcja poprzednia — jest wolna od chlorytu. Zawiera ponadto niewielkie ilości kaolinitu oraz drobnoziarnistego kwarcu. Głównym składnikiem frakcji jest minerał o strukturze mieszanej illit/montmorylonit. Rozmyty profil linii rentgenowskiej (001) wskazuje na obecność ciągłej serii struktur pośrednich — od złożonych wyłącznie z pakietów mikowych (illit) po struktury, w których przeważają ilościowo pakiety montmorylonitowe.

Termiczna analiza różnicowa frakcji. Termogram łupki ilastego z Międzybrodzia charakteryzuje się endotermicznymi efektami w temperaturach 120°, 200°, 560° i 880°C oraz efektem egzotermicznym w temperaturze 940°C (fig. 3). Pierwszy duży efekt endotermiczny w temperaturze 120°C z wyraźnym przegięciem w temperaturze 200°C świadczy o dwustopniowej dehydratacji. Jest on charakterystyczny dla minerałów ilastych, których przestrzenie międzypakietowe obsadzają kationy dwuwartościowe. Intensywność oraz powierzchnia tego efektu maleją przy przechodzeniu od frakcji 60—15 μm ku frakcjom drobniejszym.

Frakcje drobne charakteryzują się jednostopniową dehydratacją, o czym świadczy brak przegięcia w 200°C. Tłumaczyć to można zastąpieniem dwuwartościowego kationu wapniowego jonem NH_4^+ wprowadzonym amoniakiem dodawanym jako dyspergator w trakcie rozdzielania próbki na frakcje.

Pik endotermiczny w 880°C odpowiada procesowi rozpadu struktury minerałów ilastych. Następujący po nim słaby efekt egzotermiczny w 900—940°C związany jest z krystalizacją nowych faz krystalicznych

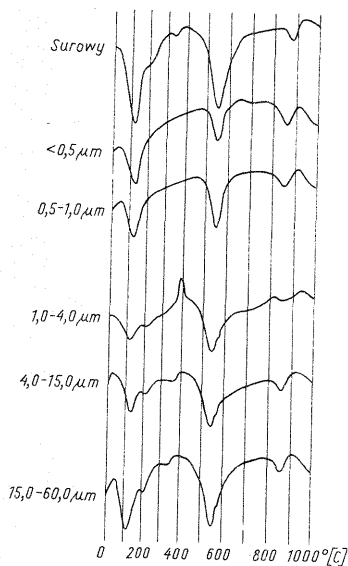


Fig. 3. Krzywe DTA wydzielonych frakcji łupki ilastego z Międzybrodzia

DTA curves for separated fractions of clay shale from Międzybrodzie

(mullit, spinele). Termogram frakcji 4—1 μm zawierającej najwięcej chlorytu (tab. 2) wykazuje słaby efekt endotermiczny w 700°C, związany z utratą reszty grup hydroksylowych warstwy brucytowej oraz grup hydroksylowych pakietu krzemianowego. Zaraz za tym pikem pojawia się słaby pik egzotermiczny w 800°C, który można wiązać z obecnością chlorytu.

CHARAKTERYSTYKA MINERAŁU
MIESZANOPAKIETOWEGO ILLIT/MONTMORYLONIT

Minerał mieszanopakietowy illit/montmorylonit stanowi charakterystyczny składnik łupku. Z tego względu zbadano go bardziej szczegółowo. Minerał ten koncentruje się we frakcjach 1—0,5 μm i poniżej 0,5 μm , które jednak oprócz minerału mieszanopakietowego zawierają niewielkie ilości illitu i nieco kaolinitu. Ich obecność utrudnia bliższe określenie charakteru minerału mieszanopakietowego illit/montmorylonit. Metody pozwalające określić udział pakietów illitowych i montmorylonitowych oraz ich typ w strukturach mieszanych wymagają bowiem próbek monomineralnych. Udział minerału mieszanopakietowego jest największy we frakcji drobniejszej od 0,5 μm (ok. 80% wag.); wybrano więc ją jako odpowiedni materiał do badań charakteru tego minerału.

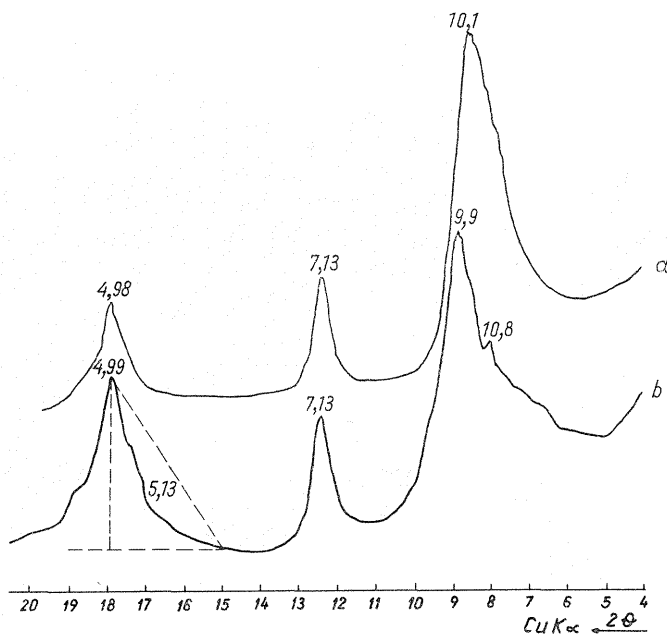


Fig. 4. Rentgenogramy orientowanych próbek frakcji poniżej 0,5 μm łupku ilastego z Międzybrodzia

Diffractograms of oriented samples of fraction below 0,5 μm separated from clay shale from Międzybrodzie

a — próbki surowej; b — próbki nasyconej glikolem
a — raw sample; b — glycol-saturated sample

Udział pakietów montmorylonitowych w minerałach mieszanopakietowych obliczyć można na podstawie położenia refleksu (002) 5,0—5,6 Å, bądź też refleksów (001) 8,5—10,0 Å oraz 12—17 Å próbek nasyconych glikolem (R. C. Reynolds, J. Hower, 1970). Refleksy niskokątowe pozwalają ponadto określić stopień uporządkowania w przewarstwieniu się pakietów.

Badania rentgenograficzne wykonano na próbkach orientowanych oraz nasyconych glikolem (fig. 4). Wykazały one, że podstawowy refleks od płaszczyzn (001) ma wartość 10,1 Å. Asymetria tego refleksu w kierunku niższych kątów sugeruje obecność częściowo uporządkowanych struktur mieszanych typu illit/montmorylonit. Nasylenie próbki glikolem powodowało przesunięcie podstawowego refleksu do wartości 9,9 Å. Uległ on również wyraźnemu rozmyciu w kierunku niższych kątów, wykazując charakterystyczne przegięcie przy 10,8 Å. Położenie maksimum refleksu 5,0 Å nie uległo natomiast zauważalnej zmianie. Refleks ten stał się jednak bardziej rozmyty. Położenie środka ciężkości trójkąta prostokątnego (fig. 4), wyznaczonego przez prostopadłą poprowadzoną z wierzchołka refleksu do linii tła oraz linię biegnącą od początku refleksu po stronie kątów niskich do jego maksimum (około 5,2 Å), świadczy o obecności w strukturze około 25–30% pakietów pęczniejących. Stabilność maksimum tego refleksu po nasyceniu glikolem wskazuje na obecność pakietów niepęczniejących typu illitu, tworzących odrębną fazę. Przegięcie refleksu podstawowego przy wartości 10,8 Å jest natomiast charakterystyczne dla struktur mieszanopakietowych o następującym sekwensie pakietów illitu (I) i montmorylonitu (M): IMII. Ponieważ ulega on rozmyciu w kierunku niższych kątów, świadczy to również o obecności ciągłego szeregu struktur mieszanych o wzrastającym udziale pakietów montmorylonitowych.

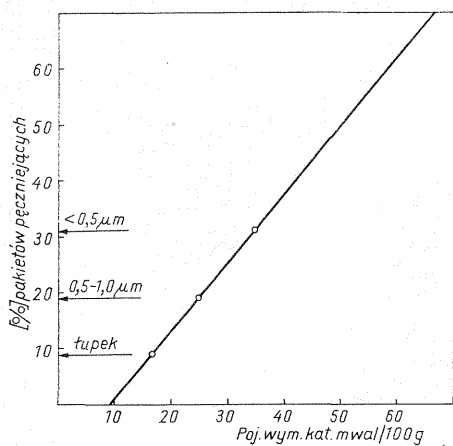


Fig. 5. Wykres zależności udziału pakietów pęczniejących minerału mieszanopakietowego illit/montmorylonit od jego pojemności wymiany kationów (wg J. Howera i T. C. Mowatta, 1966)

Graph of dependance of the contribution of swellable layers of mixed-layered illite/montmorillonite mineral on its cation exchange capacity (after J. Hower and T. C. Mowatta, 1966)

J. Hower i T. C. Mowatt (1966) podali empiryczną zależność udziału pakietów pęczniejących w strukturach mieszanych illit/montmorylonit od pojemności wymiany kationów (fig. 5). Pojemność wymiany kationów łupku określono na podstawie metody Pham Thi Hanga i Brindleya, stosując do tego celu błękit metylenu. Frakcja poniżej 0,5 μm charakteryzowała się pojemnością 34,3 mwal/100 g (tab. 3), co odpowiada — w myśl wyżej podanej zależności — obecności około 30% pakietów pęczniejących w strukturze mieszanopakietowej. Koreluje to dobrze z danymi uzyskanymi na podstawie badań rentgenograficznych.

Tabela 3

Pojemność wymiany kationów i powierzchnia zewnętrzna łupku z Międzybrodzia

Próbka	Pojemność wymiany kationów mwal/100 g	Powierzchnia zewnętrzna m ² /g
Łupek	16,7	81,4
Frakcja 1–0,5 μm	24,8	164,4
Frakcja <0,5 μm	34,3	227,1

Podsumowując można stwierdzić, że w łupku o frakcji poniżej 0,5 μm występują struktury mieszane z udziałem około 30% pakietów pęczniących przewarstwiających się bezładnie z pakietami illitowymi oraz regularne struktury mieszanopakietowe o pakietach przewarstwiających się w kolejności IMII.



Fig. 6. Krzywe absorpcyjne w podczerwieni wybranych frakcji łupku ilastego z Międzybrodzia

Infrared absorption curves for selected samples of clay shale from Międzybrodzie

a — próbka surowa; b — frakcja 1 — 0,5 μm; c — frakcja poniżej 0,5 μm
a — raw sample; b — fraction 1 — 0.5 μm; c — fraction below 0.5 μm

W celu dokładniejszego poznania charakteru minerału mieszanopakietowego występującego w łupku ilastym przeprowadzono badania spektrofotometryczne w podczerwieni. Wykonano je za pomocą aparatu Unicam SP 1300. Stosowano technikę pastylek prasowanych z KBr. Rezultatem tych badań były informacje dotyczące budowy warstwy oktaedrycznej i tetraedrycznej (fig. 6).

Warstwa oktaedryczna. Wyniki analizy chemicznej frakcji poniżej $0,5 \mu\text{m}$ (SiO_2 — 49,55% wag., Al_2O_3 — 20,58% wag., Fe_2O_3 — 11,98%* wag., TiO_2 — 0,73% wag., CaO — 0,74% wag., MgO — 1,83% wag., Na_2O — 0,11% wag., K_2O — 2,06% wag., $(+)\text{H}_2\text{O}$ — 7,15% wag., $(-)\text{H}_2\text{O}$ — 5,17% wag.) sugerują występowanie izomorficznych podstawień Mg oraz Fe w miejsce Al w warstwie oktaedrycznej. Jony te różnią się masą oraz wartością stałych siłowych wiązania Me-OH, w związku z tym ich obecność prowadzić powinna do pojawienia się pasm absorpcyjnych różnych od pasm związanych z drganiami sieciowymi Al-OH (530 cm^{-1}). Istotnie, stwierdzono występowanie słabego pasma przy 458 cm^{-1} , które można wiązać z obecnością magnezu w warstwie oktaedrycznej (R. Pampuch, W. Wal, 1971). Ze względu na bardzo małą intensywność tego pasma ilość podstawień glinu magnezem wydaje się być niewielka. Obserwacje te potwierdza również brak pasma w zakresie 610—515 cm^{-1} , odpowiadającego drganiom zginającym (Mg, Al) O-H.

Ostre pasmo 3628 cm^{-1} , charakteryzujące wewnątrzcząsteczkowe drgania rozciągające typu Al-OH, świadczy o niewielkiej ilości izomorficznych podstawień żelaza w warstwie oktaedrycznej. W przeciwnym wypadku pasmo to byłoby rozmyte i współwystępowałoby z pasmem leżącym w zakresie liczb falowych 890—900 cm^{-1} (V. C. Farmer, J. D. Russel i in., 1970). Żelazo występuje zatem w dużej części w postaci drobno rozproszonego hematytu, co potwierdzają badania rentgenograficzne oraz analiza chemiczna.

Pasmo 911 cm^{-1} , pochodzące od drgań zginających Al, O-H nakłada się na pasmo kaolinitu. Jego obecności należy również przypisać pasmo w zakresie 3700 cm^{-1} , odpowiadające wewnątrzcząsteczkowym drganiom rozciągającym Al, O-H.

Warstwa tetraedryczna. Drgania szkieletu krzemotlenowego charakteryzują pasma 472 cm^{-1} (drgania rozciągające symetryczne Si-O-Si) i 1035 cm^{-1} (drgania rozciągające antysymetryczne Si-O-Si, ν_1 , ν_4 , ν_7).

Podstawienia izomorficzne Al w warstwie tetraedrycznej sygnalizowane są obecnością pasm 752 cm^{-1} oraz 830 cm^{-1} . Pierwsze z nich bywa również przypisywane wewnątrzcząsteczkowym drganiom rozciągającym O-H. Pasma te są bardzo wyraźne w widmie badanego minerału mieszanopakietowego illit/montmorylonit. Są one charakterystyczne dla fazy mieszanopakietowej o przewadze pakietów illitowych.

Kwarc występujący w próbce daje pasma absorpcyjne w zakresie 776 cm^{-1} , 796 cm^{-1} oraz 470 $^{-1}$ i 1040 cm^{-1} , koincydujące z pasmami drgań szkieletu krzemotlenowego minerałów ilastych.

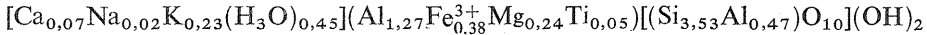
Widmo w podczerwieni wykazało obecność niewielkiej ilości węglanów (pasmo 1430 cm^{-1}) w drobnoziarnistych frakcjach łupku, głównie we frakcji 1—0,5 μm .

Analiza chemiczna frakcji drobniejszej od 0,5 μm charakteryzuje zarazem skład chemiczny minerału mieszanopakietowego illit/montmorylonit, który jest jej głównym składnikiem. Jego skład chemiczny nie odbiega zbytnio od średniego składu chemicznego illitu (Ch. E. Weaver,

* W tym 6,36% wag. Fe_2O_3 w formie hematytu.

L. D. Pollard, 1973). Główna różnica polega na mniejszej zawartości potasu w mineralu mieszanopaketowym z łupku z Międzybrodzia i nieco mniejszej zawartości MgO.

Uwzględniając składniki chemiczne wprowadzone przez inne minerały występujące we frakcji drobniejszej od 0,5 μm (kwarc, kaolinit, hematyt)¹, wyliczono wzór chemiczny mineralu mieszanopaketowego illit/montmorylonit. Przedstawia się on następująco:



WŁASNOŚCI TERMICZNE ŁUPKU

Łupek z Międzybrodzia w czasie ogrzewania wykazuje początkowo skurczliwość i spadek nasiąkliwości (fig. 7, fig. 8), rozpoczynający się od temperatury 1000°C, a związany z postępującym procesem spiekania się surowca. W temperaturze około 1150°C następuje wzrost wymiarów próbek i ich deformacja wywołana pęcznieniem pirogenicznym. Proces ten osiąga swe ekstreum w 1350°C. W temperaturach wyższych następuje natomiast całkowite topienie się i rozpylanie łupku.

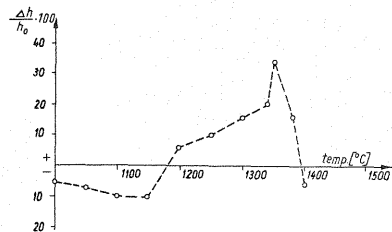


Fig. 7. Rozszerzalność liniowa łupku ilastego z Międzybrodzia w czasie ogrzewania

Linear expansibility of clay shale from Międzybrodzie during heating

W toku dalszych badań zajęto się procesami zachodzącymi w łupku w podwyższonych temperaturach. Próbkę do badań wypalano w piecu silitowym w temperaturach: 1000°, 1100°, 1200°, 1300°C, prażąc każdą z nich około 90 min. Skład fazowy łupku prażonego określono na podstawie badań rentgenograficznych.

Próbki wypalane w temperaturze 1000°C posiadały barwę czerwono-cegląstą, świadcząca o obecności hematytu. W temperaturze tej z minerałów występujących w łupku zachowany został kwarc i plagioklaz. Minerale ilaste uległy rozkładowi, przechodząc w substancję rentgenograficznie bezpostaciową.

Wzrost temperatury do 1100°C prowadzi do wyraźnego ubytku kwarcu, który wraz z produktami rozkładu minerałów ilastych oraz skalenia-

¹ Żelazo nie związane w strukturze minerałów ilastych oznaczono metodą ditioninową, zaproponowaną przez O. P. Mehra i M. L. Jacksona (1960). Zawartość kwarcu i kaolinitu określono rentgenograficznie.

mi daje początek fazie ciekłej. Termiczny rozkład kaolinitu oraz minerału mieszanopacketowego illit/montmorylonit prowadzi do krystalizacji mullitu, który w tej temperaturze pojawia się w niewielkich ilościach. Względnie duża zawartość hematytu nadaje próbce intensywne, czerwone zabarwienie.

Próbka, która uległa pęcznieniu pirogenicznemu w temperaturze 1200°C, wykazuje daleko posunięty proces topnienia. Doprowadził on do pojawienia się znacznej ilości szkliwa. W szkliwie tkwią ziarna niestopionego kwarcu; zawiera ono również mullit i hematyt.

W temperaturze 1300°C mullitowy szkielet krystaliczny otoczony jest zeszkliwioną masą, zawierającą resztki niestopionego kwarcu oraz niewielkie ilości magnetytu, nadającego próbce czarne zabarwienie.

Jak się przypuszcza, w temperaturze powyżej 1000°C powstaje również spinel $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.



Fig. 8. Nasiąkliwość łupku ilastego z Międzybrodzia wypalonego w różnych temperaturach

Absorbability of clay shale from Międzybrodzie fired in various temperatures

Przyczyną pirogenicznego pęcznienia łupku ilastego jest w omawianym przypadku wydzielanie się składników gazowych, wywołane redukcją żelaza. Wskazuje na to zmniejszenie się ilości hematytu w trakcie wypalania i pojawienie się magnetytu. Lepkość stopu powstającego w czasie wypalania łupku jest na tyle znaczna, że wydzielająca się faza gazowa ma za małą prężność, by utworzyć duże pęcherze lub wydostać się na zewnątrz.

WNIOSKI

Łupek ilasty z Międzybrodzia koło Sanoka jest skałą o charakterze illitowo-chlorytowym. Minerale ilaste łupku występują głównie w formie agregatów cementacyjnych, nie rozmakających całkowicie w wodzie, lecz tylko rozpadających się na mniejsze poliminerálne okruszki o wymiarach od kilkudziesięciu do kilku mikrometrów. Substancją cementującą jest głównie tlenek żelaza, a także węglan wapnia. Agregaty zbudowane są z miki $2M_1$ typu illitu oraz chlorytu. Zawierają również drobny kwarc oraz pojedyncze ziarna plagioklazu.

Część minerałów ilastych charakteryzuje się uziarnieniem mniejszym od 1 μm . Pod wpływem wody przechodzą one w stan drobnoziarnistej

zawiesiny. Jest to illit należący do odmiany politypowej 1Md oraz minerał mieszanopakietowy illit/montmorylonit. Minerał ten zawiera około 30% pakietów montmorylonitowych, przewarstwiających się bezładnie z pakietami illitowymi. W jego strukturze występują ponadto domeny o regularnym rozmieszczeniu pakietów obu typów według schematu IMII. Minerałom tym towarzyszy kaolinit.

Minerały ilaste obu typów formowały się, jak się wydaje, na różnych etapach rozwoju geologicznego serii łupkowej.

Scementowane agregaty illitu i chlorytu tworzyły się, jak można przypuszczać, w okresie sedymentacji i diagenety osadu. Procesy postsedymentacyjne wpłynęły zapewne na rekrystalizację i wzrost ziarn tych minerałów.

Illit 1Md, minerał mieszanopakietowy illit/montmorylonit oraz kaolinit, nie scementowane w agregaty, są zapewne produktami wietrzenia łupków. Procesy takie odbywają się na znacznej skale, prowadząc do powstawania na łupkach karpaccich glin zwietrzelinowych, wykorzystywanych m. in. jako plastyczny surowiec ceramiczny.

Procesy wietrzeniowe prowadzą więc do degradacji struktury illitu w kierunku montmorylonitu. Degradacja ta przebiega stopniowo. Przechodzi on najpierw w odmianę 1Md, a następnie w strukturę mieszanopakietową illit/montmorylonit. Kaolinit występujący we frakcjach najdrobniejszych iłu wydaje się również pochodzić, przynajmniej w części, z wietrzenia innych minerałów ilastych łupku (illit, chloryt).

Interesujące jest występowanie plagioklazu w łupku przy całkowitym braku skaleni potasowych. Jak się wydaje, jest on przynajmniej w części pochodzenia autigenicznego i powstał w środowisku morskim w czasie sedymentacji lub na etapie diagenety osadów. Przemawia za tym jego drobne uziarnienie oraz brak skaleni potasowych, występujących zwykle wraz z plagioklazami w materiale pochodzenia detrytycznego.

W trakcie wypalania powyżej 980°C łupek spieka się intensywnie. Jest to temperatura, od której rozpoczyna się tworzenie się fazy ciekłej na granicach ziarn illitu (L. Stoch, 1964, 1974).

Powstawanie większej ilości fazy ciekłej ma miejsce w temperaturze 1150°C. Jest to moment topienia się minerałów grupy mik. Powyżej tej temperatury łupek zaczyna pęcznić. Pęcznienie to jest wywołane wydzieleniem się składników gazowych wskutek redukcji hematytu do magnetytu.

PIŚMIENICTWO

- BADAK J. (1959) — Occurrence of secondary minerals in the oxidized zone of the menilite beds in the Carpathians. *Bull. Acad. Pol. Sci. Sér. Sci. chim.*, **7**, nr 10. Varsovie.
- BADAK J. (1966) — O przydatności niektórych skał ilastych fliszu karpackiego do produkcji ceramicznych kruszyw lekkich. *Kwart. geol.*, **10**, p. 570—571, nr 2. Warszawa.
- FARMER V. C., RUSSEL J. D., AHLRICHS J. L., VELDE B. (1970) — *Bull. Group Franc. des Argiles*, **70**.
- GAWEL A. (1928) — Über die chemisch-mineralogische Zusammensetzung roter und grüner eozäner Schiefertone der Ostkarpaten. *Bull. intern. Acad. Pol. Sci. Ser. A*, p. 523—540.
- HOWER J., MOWATT T. C. (1966) — The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonite. *Am. Miner.*, **51**, p. 825—854.
- KALWA M., ROPSKA H. (1966) — Znaczenie składu chemicznego i mineralnego w procesie pęcznienia niektórych łupków menilitowych. *Cement...*, **21/23**, p. 317—321, nr 11. Warszawa.
- KITA-BADAK M. (1972) — Dotychczasowy stan badań karpackich ilastych utworów jako surowca do produkcji kruszyw lekkich. *Kwart. geol.*, **16**, p. 502—503, nr 2. Warszawa.
- KITA-BADAK M., STOCH L. (1972) — O niektórych surowcach ceramicznych Karpat. *Spraw. z Pos. Kom. PAN, Oddz. w Krakowie*.
- KITA-BADAK M., JASZCZUR J. (1973) — Surowce ilaste fliszu karpackiego do produkcji lekkich kruszyw w świetle wyników nowych badań geologiczno-złożowych. *Kwart. geol.*, **17**, p. 654—655, nr 3. Warszawa.
- KITA-BADAK M., MAŁOLEPSZY J., STOK A. (1974) — Kruszywa lekkie ze spiekanych łupków ekspansywnych obszaru Karpat. *Cement*, nr 1, p. 14—17. Kraków.
- KITA-BADAK M., STOCH L., BAHRANOWSKI K. (1974) — Skład mineralny i własności pęczniące przerosłów ilastych niektórych piaskowców karpackich. *Spraw. z Pos. Kom. PAN, Oddz. w Krakowie*.
- KOZYDRA Z., WYRWICKI R. (1970) — Surowce ilaste. *Wyd. Geol. Warszawa*.
- MEHRA O. P., JACKSON M. L. (1960) — Iron oxide removal from solis and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, **7**, p. 317—327.
- NARĘBSKI W. (1957) — Mineralogia i geochemiczne warunki genezy tzw. syderytów fliszu karpackiego. *Arch. miner.*, **21**. Warszawa.
- PAMPUCH R., WAL W. (1971) — Nowe aspekty rozkładu termicznego montmorillonitu. Rozkład termiczny wodorotlenków i uwodnionych krzemianów warstwowych. *Ceramika*, **17**, p. 39—60. Kraków.
- REYNOLDS R. C. Jr., HOWER J. (1970) — The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, **18**, p. 25—36.
- STOCH L. (1964) — Wpływ składu mineralnego na niektóre własności technologiczne glin kaolinitowych. *Ceramika*, **2**. Kraków.
- STOCH L. (1974) — *Minerały ilaste*. *Wyd. Geol. Warszawa*.
- WEAVER CH. E., POLLARD L. D. (1973) — *The chemistry of Clay Minerals. Developments in Sedimentology*, **15**. Elsevier. Amsterdam, London, New York.

Лешек СТОХ, Кшиштоф БАХРАНОВСКИ

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕСТРЫХ ГЛИНИСТЫХ СЛАНЦЕВ В МЕНДЗЫБРОДЗЕ ОКОЛО САНОКА

Резюме

Сланцы из Мендзыбродзя представляют собой иллитово-хлоритовую разновидность карпатских глинистых сланцев. Характерным компонентом сланца являются: трехоктаэдрный хлорит, диоктаэдрные слюды $2M_1$ и $1Md$ (иллит), а также смешанно-слоистый иллит (монтмориллонит), образующийся в процессе выветривания сланца. Он содержит также каолинит, гематит, плагиоклазы, кальций и сидерит. Приведена детальная характеристика этого минерала. Сланец проявляет способность к пирогенному набуханию в температуре свыше 1150° , вызванному образованием обильной жидкой фазы и одновременным выделением газовых компонентов, в частности в результате редукции гематита в магнетит.

Leszek STOCH, Krzysztof BAHRANOWSKI

MINERALOGICAL CHARACTERISTICS AND THERMAL PROPERTIES OF MOTTLED CLAY SHALE FROM MIĘDZYBRODZIE NEAR SANOK

Summary

The shale from Międzybrodzie represents the illite-chlorite variety of Carpathian clay shales. Its typical components include: trioctahedral chloride, dioctahedral micas $2M_1$ and $1Md$ (illite) and mixed-layered illite/montmorillonite mineral of the weathering origin. The shale also consists of kaolinite, haematite, plagioclases, calcite and siderite. Detailed characteristics of the I/M mineral is given. The shale displays pyrogenic swelling at temperatures over 1150°C which is connected with formation of liquid phase in large amounts and accompanying emanation of gaseous components (e.g. due to reduction of haematite to magnetite).