

Leszek STOCH, Krzysztof BAHRANOWSKI, Zdzisława GĄTARZ, Jan ŚRODOŃ

Charakterystyka mineralogiczna ilów nadkładowych złoża siarki w Machowie koło Tarnobrzega

W artykule przedstawiono wyniki badań mineralogicznych ilów miocenских z nadkładu złoża siarki w Machowie. W wydzielonych sześciu seriach litologicznych stwierdzono jednakowy zespół minerałów ilastych (montmorylonit, chloryt, illit) i podrzędnie kalcyt. Ponadto określono zmienność składu mineralnego z uziarnieniem i głębokością oraz zmienność uziarnienia ilów z głębokością.

WSTĘP

Osady ilaste miocenu morskiego przykrywające złoże siarki w Machowie koło Tarnobrzega są od dłuższego czasu przedmiotem szerokiego zainteresowania. Eksploatacja odkrywkowa siarki wymaga zdjęcia kilkudziesięciometrowej serii osadowej, złożonej głównie z ilów, co stwarza szereg problemów zarówno natury górniczej, jak i geologiczno-inżynierskiej. Iły po wydobyciu stanowią kłopotliwy odpad wymagający zużytkowania. W związku z tym w kilku placówkach naukowych prowadzone są badania nad wykorzystaniem ich jako surowca do wytwarzania keramzytu (M. Kałwa, 1973) i ziem odbarwiających dla przemysłu chemicznego (Z. Gątarz, 1975). Istnieje również problem rekultywacji hałd skał nadkładu. Dla wszystkich tych prac istotne znaczenie ma znajomość składu mineralnego ilów, który determinuje ich własności fizykochemiczne i mechaniczne.

Skład mineralny ilów miocenских zapadliska przedkarpacciego, do których należą również iły z Machowa, był badany przez wielu autorów (Z. Tokarski, M. Kałwa, A. Przybyłek, H. Ropska, S. Wolfke, 1964; L. Stoch, E. Helios-Rybicka, 1973; R. Wyrwicki, A. Wiewióra, 1975). Badania te dotyczyły jednak ilów pochodzących z obszarów dość odległych od kopalni w Machowie. Ponadto nie wyjaśniły one wielu zagadnień, a między innymi kwestii zmienności ich składu mineralnego z głębokością.

Celem niniejszego opracowania jest przedstawienie wyników badań mineralogicznych ilów machowskich.

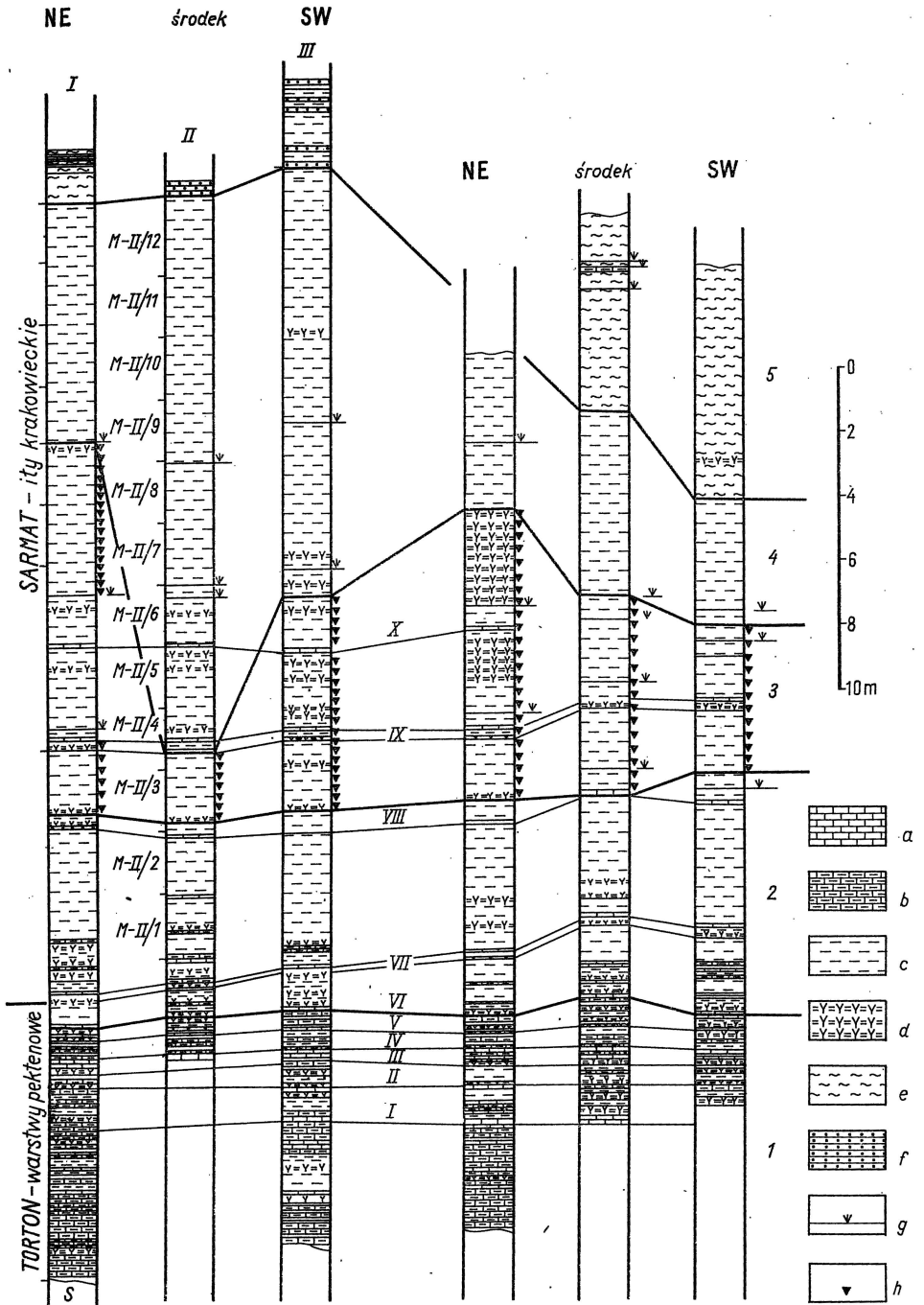


Fig. 1. Profile litologiczne 1 i 2 poziomu eksploatacji nadkładu złoża siarki z kopalni Machów z czerwca 1973 r. (profile I—III) i marca 1972 r. (pozostałe profile)

CHARAKTERYSTYKA LITOLOGICZNA

Badania¹ skał nadkładu siarki w Machowie wykonano na podstawie sześciu szczegółowych profili litologicznych od stropu pokładu siarki do powierzchni wyrobiska (fig. 1). Profile te zostały opracowane na podstawie obserwacji terenowych prowadzonych w latach 1972—1973. Omawiane skały należą do dwu jednostek litostratygraficznych trzeciorzędu zapadliska przedkarpackiego. Dolną część profili stanowią warstwy pektenowe zaliczane do tortonu, nad nimi zaś występują ily krakowieckie, reprezentujące sarmat. Dla celów niniejszego opracowania badany profil trzeciorzędu podzielono na sześć serii skalnych, wyłącznie na podstawie kryterium litologicznego, a więc niezależnie od wydzieleni stratygraficznych. Prześladowano również zmienność poziomą tych serii. Za poziom odniesienia profili przyjęto spąg najgrubszej warstwy tufitowej, położonej między dwiema grubymi warstwami wapieni. Tworzą one wspólnie najpewniejszy poziom korelacyjny możliwy do prześledzenia we wszystkich profilach (fig. 1; poziom korelacyjny II).

Szczegółowa charakterystyka litologiczna poszczególnych serii przedstawia się następująco:

1. Seria ilasto-marglista z wapieniami i tufitami — warstwy pektenowe (miąższość 8—10 m). We wszystkich profilach seria ta wykazuje dwudzielność. Dolna jej część o miąższości ok. 4 m zbudowana jest głównie z zielonych margli, niezbyt bogatych w faunę, szarych ilów laminowanych, pozbawionych fauny, oraz z cienkich warstw wapieni. Skały te zawierają kilka wkładek tufitowych. Część wapieni wykazuje znaczną twardość i wyraźnie oddziela się od skał otaczających. W pozostałych warstwach wapienie w sposób ciągły przechodzą w margle.

Dolną część warstw pektenowych charakteryzuje znaczna zmienność pozioma. Nie można tu wyróżnić żadnego poziomu korelacyjnego. W kierunku poziomym wapienie przechodzą w margle, a margle w ily. Udział wapieni jest we wszystkich profilach zbliżony, a stosunek ilościowy szarych ilów do zielonych margli zmienia się znacznie.

Górna część warstw pektenowych jest łatwa do wyróżnienia w profilach dzięki obecności dwóch grubych, jasnoszarych warstw stosunkowo miękkich wapieni, często zawierających cienkie wkładki zielonych margli. Zarówno warstwy margli, jak i ilów są cienkie. W marglach obserwuje się wyjątkowo duże nagromadzenie fauny. Jest ona reprezentowana głównie przez przegrzebki i duże otwornice. W rzadkich przypadkach

Lithological profiles of the levels 1 and 2 of blanket exploitation in Machów sulphur strip mine from June 1973 (profiles I—III) and March 1972 (the remaining profiles)

a — wapienie, b — margle, c — ily, d — tufity, e — mułki, f — piaskowce, g — wkładki bentonitowe, h — konkretje pirytu i markasytu, S — siarka; 1—5 — poziomy litologiczne; I—X — poziomy korelacyjne; M-II/1 — M-II/12 — oznaczenia badanych próbek i ich pozycja
a — limestones, b — marls, c — clays, d — tuffites, e — silts, f — sandstones, g — bentonite intercalations, h — pyrite and marcasite concretions, S — sulphur; 1—5 — lithological horizons; I—X — correlative horizons; M-II/1 — M-II/12 — numbers and location of samples

¹ Badania litologiczne wykonał J. Srodoń.

skały te mają charakter zlepow muszlowych. Część profilu wyróżnia się także obecnością ponad dwudziestukilkucentymetrowych poziomów tufitowych, w tym dwu o miąższościach ok. 5 i 12 cm. Następujące kolejno warstwy wapieni, margli i iłów oraz grubsze poziomy tufitowe wykazują znaczną rozciągłość poziomą, dzięki czemu można przeprowadzić ścisłą korelację wszystkich profili skał nadkładu.

2. Seria ilasta (miąższość 6—8 m). Granica między serią ilastą a warstwami pektenowymi jest stosunkowo ostra; zmiana polega na zaniku warstw miękkich wapieni i grubszych wkładek zielonych margli. Serię tę tworzą szare, laminowane iły, zawierające kilka cienkich poziomów tufitowych, kilkucentymetrowe warstwy zielonych margli ze szczątkami fauny oraz kilkucentymetrowe poziomy twarde wapieni, często laminowanych, ostro odcinających się jasnopopielatą barwą od otaczających iłów. Zielone margle występują na ogół w towarzystwie tufitów. Poziomy wapieni są nieciągłe, na ścianie wyrobiska obserwuje się ich wyklinowywanie. Granica stropowa wyróżnionej serii nie ma charakteru sedymentacyjnego. Postawiono ją w miejscu pojawiania się w iłach znacznych ilości dużych konkrecji siarczków żelaza.

3. Seria ilasta z siarczkami żelaza (miąższość 2—12 m). Granica spągowa tej serii przebiega mniej więcej w jednej warstwie stratygraficznej. Miąższość jej jest bardzo zmienna. Okruszczowanie siarczkami żelaza ma największy zasięg pionowy w północnej części złoża. Siarczki żelaza występują w postaci soczewkowatych konkrecji, o średnicach dochodzących do kilkunastu centymetrów, rzadziej w postaci warstw. Konkrecje rozrzucone są bezładnie lub tworzą stosunkowo ciągle poziomy. Wśród siarczków zdecydowanie przeważa markasyt. Zbudowane z niego konkrecje i warstwy mają budowę promienistą. Konkrecje piritowe są rzadsze i drobniejsze. Pirit wykształcony jest w formie idiomorficznych kryształów. W południowej części złoża w obrębie iłów z siarczkami żelaza stwierdzono poziom z fauną serpulową. Ze względu na diachroniczny charakter granicy stropowej omawianej serii jej charakterystyka litologiczna może być podana tylko wspólnie z charakterystyką serii ilastej z mułkami (seria 4).

4. Seria ilasta z mułkami (miąższość 8—18 m). Strop tej serii tworzą soczewki białego piasku drobnoziarnistego, tkwiące w laminowanych mułowcach lub iłach. Stwierdzono tu obecność kilkudziesięciocentymetrowej warstwy z bogatą fauną serpulową. Generalnie rzecz biorąc w iłach serii 3 i 4 zaznacza się stopniowy wzrost zawartości frakcji grubszej w kierunku stropu. Występują tu także dwie warstwy twarde, laminowanych wapieni oraz liczne, cienkie poziomy tufitowe. Ponadto w odróżnieniu od skał podścielających, iły zawierają kilka cienkich poziomów żółtych bentonitów, często bogatych w elipsoidalne konkrecje barytowe. Poziomy bentonitowe są nieciągłe i wyklinowują się lub przechodzą w tufity. Warstwy wapieni obserwuje się wyłącznie w dolnych częściach profili. Ilość wkładek bentonitów i tufitów również zdecydowanie maleje w kierunku stropu.

5. Seria mułków (miąższość 25—30 m). Jest to monotonna seria ciemnoszarych mułków ilastych z małymi soczewkami jasnoszarych piasków drobnoziarnistych. Ilość i grubość soczewek piaszczystych rośnie w kierunku stropu. W obrębie tej serii spotyka się lokalnie soczewki

jasnoszarego mułku lub piasku drobnoziarnistego o miąższości do 2 m i o długości od kilku do kilkunastu metrów. W partii spągowej serii spotyka się pojedyncze, cienkie poziomy tufitowe.

6. Seria mułków i piasków (miąższość 8 m). Ciemnoszare mułki i piaski drobnoziarniste tworzą kompleks naprzemianległych warstw o miąższości 1—20 cm. Stosunek ilościowy piasków do mułków wynosi ok. 1:1. Warstwa stropowa o miąższości 0,5 m wykazuje zażelenienie. Serię 6 stwierdzono wyłącznie w południowej części odkrywki, gdzie przykryta jest ona przez ok. 5 m warstwę piasków i żwirów czwartorzędowych. W części północnej i środkowej odkrywki utwory czwartorzędowe leżą wprost na serii 5, dlatego też seria 6 nie została przedstawiona na fig. 1 obejmującej profile wyłącznie 1 i 2 poziomu wydobywczego.

Badania wskazują, że najczystsze skały ilaste występują w seriach 2 i 3. Poniżej tych serii wzrasta znacznie zawartość wapieni i materiału tufowego, natomiast powyżej zaznacza się wyraźny, dostrzegalny makroskopowo wzrost zawartości kwarcu i mik detrytycznych. Jak wynika z analiz litologicznych profili, opisane skały wykazują małą zmienność w kierunku poziomym zarówno pod względem miąższości, jak i charakteru petrograficznego.

SKŁAD MINERALNY ILÓW

Badania litologiczne wykazały, że skały ilaste występują głównie w seriach 1—4 analizowanych profili geologicznych. Na nich więc skoncentrowały się szczegółowe badania mineralogiczne. Profil II uznano za najbardziej reprezentatywny dla ilów odsłoniętych pracami górniczymi i aktualnie urabianych. Serie ilaste tego profilu opróbowano bruzdowo, pobierając próbki w interwałach 2 m i oznaczając je odpowiednio symbolami (od M—II/1 do M—II/12), licząc od spągu ku stropowi (fig. 1).

Określenie składu mineralnego przeprowadzono na podstawie badań rentgenograficznych próbek nieorientowanych oraz analizy termicznej. Identyfikację składników ilastych wykonano na podstawie standardowych technik badawczych, takich jak nasywanie glikolem celem wykrycia minerałów pęczniejących, prażenie w temperaturze 580°C przez 1,5 godz. celem wykrycia chlorytu oraz trawienie 1:1 HCl przez 8 godz. na łaźni wodnej celem wykrycia kaolinitu. Badania pozwoliły stwierdzić, że głównym minerałem ilastym ilów machowskich jest montmorylonit. Obok niego występuje chloryt oraz illit. W podrzędnych ilościach spotyka się również koalinit. Wymienionym minerałom towarzyszy kwarc, węglany (kalcyt, dolomit, w niektórych próbkach syderyt) oraz skalenie. Te ostatnie występują w niewielkich ilościach.

ZMIENNOŚĆ SKŁADU MINERALNEGO ILÓW KRAKOWIECKICH Z MACHOWA Z UZIARNIENIEM

Rozdział składników mineralnych na poszczególne frakcje przeprowadzono na próbce z rdzenia wiertniczego z głębokości 132 m n.p.m. Stratygraficznie odpowiada ona mniej więcej 4 serii profilu II.

Tabela 1

Skład mineralny poszczególnych frakcji ilów krakowieckich z Machowa z głębokości 132 m n.p.m.

Fracje w μm	Zawar- tość w % wag.	Zawartość minerałów w % wag.							
		mont- mory- lonit	illit i miki	chloryt	kaolinit	kwarc	kalcyt	dolomit	skaleń
>60	11,9	—	3	—	—	94	2	—	1
60—15	16,5	—	10	9	3	60	4	7	7
15—4	28,5	—	25	30	12	20	8	4	1
4—1	14,1	37	15	17	8	15	7	0,7	0,3
1—0,5	10,0	77	10	3	3	7	—	—	—
<0,5	20,0	87	8	2	3	—	—	—	—

Próbkę w stanie naturalnym rozdzielono na frakcje: >60 μm , 60—15 μm , 15—4 μm , 4—1 μm , 1—0,5 μm , < 0,5 μm . Frakcję > 60 μm , wydzielno na mokro za pomocą sit. Frakcje 60—4 μm otrzymano w elutriatorze, wykorzystując sedymentację ziarn w regulowanym przy pomocy dysz przepływie wody. Frakcje < 4 μm wydzielono na wirówce. W poszczególnych frakcjach wyznaczono zawartość głównych składników mineralnych posługując się analizą rentgenograficzną. Skład mineralny poszczególnych frakcji przedstawia tab. 1 i diagram na fig. 2.

Najbardziej charakterystyczny minerał ilów krakowieckich — montmorylonit — jest głównym składnikiem frakcji 1—0,5 μm oraz < 0,5 μm . Znaczną jego ilość obserwuje się również we frakcji 4—1 μm . Towarzyszące montmorylonitowi: illit, chloryt i kaolinit występują we frakcji < 1 μm w niewielkich ilościach, natomiast większe ich zawartości wykazuje frakcja 4—15 μm . Kwarc jest dominującym składnikiem frakcji > 4 μm . Węglały, występujące w podrzędnych ilościach, grupują się w przedziale 4—60 μm .

Występowanie we frakcji < 0,5 μm samego prawie montmorylonitu umożliwia dokładniejsze poznanie jego charakteru krystalochemicznego. Jak wynika z badań rentgenograficznych tej frakcji jest to montmorylonit dioktaedryczny ($d_{060} = 1,497 \text{ \AA}$). Skład chemiczny frakcji < 0,5 μm przedstawia się następująco:

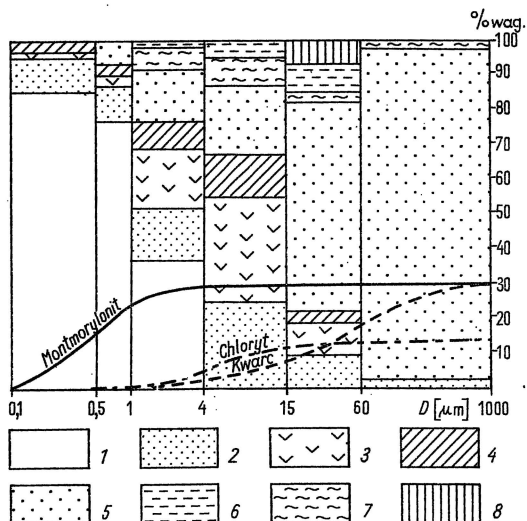
Składniki	% wag.
SiO ₂	47,04
Al ₂ O ₃	19,97
TiO ₂	0,53
Fe ₂ O ₃	6,42
CaO	2,72
MgO	3,08
Na ₂ O	0,40
K ₂ O	0,51
straty prażenia	19,08
Suma	99,75

Fig. 2. Diagram składu mineralnego poszczególnych frakcji ilów krakowieckich z Machowa z głębokości 132 m n.p.m.

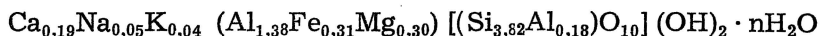
Diagramme of mineral composition of various fractions of Krakowiec clays from Machów; 132 m below sea level

1 — montmorylonit, 2 — illit — mika,
3 — chloryt, 4 — kaolinit, 5 — kwarc,
6 — dolomit, 7 — kalcyt, 8 — skalen

1 — montmorillonite, 2 — illite — mica,
3 — chlorite, 4 — kaolinite, 5 — quartz,
6 — dolomite, 7 — calcite, 8 — feldspar



Ponieważ inne minerały (kaolinit, chloryt) występują tu w znikomych ilościach, a skład chemiczny illitu, stanowiącego 8% wag. frakcji, jest bliski montmorylonitowi, przedstawiona analiza charakteryzuje z dostatecznym przybliżeniem skład chemiczny montmorylonitu z ilów krakowieckich z Machowa. Wzór chemiczny tego minerału wyliczony z analizy chemicznej ma postać:



Powyższy skład chemiczny pozwala określić badany minerał jako montmorylonit *sensu stricto*, ponieważ więcej niż 50% ładunku pakietu pochodzi z warstwy oktaedrycznej. Od typowych montmorylonitów z bentonitów różni się on wyższą zawartością żelaza w warstwie oktaedrycznej i glinu w warstwie tetraedrycznej. Ładunek pakietu tego montmorylonitu wynosi 0,47 jednostek elementarnych na połowę komórki elementarnej, podczas gdy w typowych montmorylonitach ładunek pakietu jest równy 0,33. W warstwie oktaedrycznej badanego montmorylonitu ok. 15% kationów stanowi żelazo i ok. 15% kationów — magnez. Montmorylonit z ilów miocenkich różni się od montmorylonitu z cienkich wkładek tufitowych występujących w dolnej części nadkładu, badanych przez J. Czerwińskiego i W. Rykę (1970), znacznie większą zawartością żelaza w warstwie oktaedrycznej. Montmorylonit z Machowa ma dużą powierzchnię rozwiniętą, bliską teoretycznej powierzchni rozwiniętej montmorylonitu. Powierzchnia teoretyczna montmorylonitu wynosi 790 m²/g, podczas gdy powierzchnia montmorylonitu z Machowa określona na podstawie sorpcji pary wodnej wynosi 770 m²/g. Jest to montmorylonit wapniowy, co ze względu na obecność węglanu wapnia w ilach jest w pełni zrozumiałe.

Innym charakterystycznym składnikiem ilu z Machowa jest chloryt. Koncentruje się on głównie we frakcjach 4—60 μm. Jest to chloryt trioctaedryczny, na co wskazuje linia 060 na rentgenogramie ($d_{060} = 1,533 \text{ \AA}$).

Wartość d_{000} chlorytu maleje nieco z rozdrobieniem, dochodząc do 1,528 Å we frakcji $< 0,5 \mu\text{m}$. Na podstawie położenia linii 001 tego minerału (13,5 Å) można sądzić, że w odróżnieniu od typowych chlorytów spotykanych w skałach metamorficznych charakteryzuje się on podwyższoną zawartością Al i Fe (chloryt żelazisty), a mniejszą zawartością Mg. Daje on stosunkowo słabe linie 001 i 003 oraz silne linie 002 i 004, co jest charakterystyczne dla chlorytów bogatych w żelazo.

Skład mineralny typowych ilów krakowieckich z głębokości 132 m n.p.m. przedstawia się następująco:

Minerały	Zawartość w % wag.
montmorylonit	30
illit	14
chloryt	13
kaolinit	6
kwarc	29
kalcyt	4
dolomit	2
skaleń	2

Z zestawienia widać, że charakterystyczną cechą tego łu jest stosunkowo znaczna zawartość kwarcu (29% wag.), występującego głównie we frakcjach 4–60 μm .

METODY OKREŚLANIA ZMIENNOŚCI SKŁADU MINERALNEGO

Zespół minerałów występujących w ilach miocenijskich z Machowa jest stały, natomiast zawartość niektórych minerałów zmienia się wraz z głębokością. Zawartość tych minerałów określono na podstawie integralnych intensywności linii rentgenowskich oraz strat na ciężarze w charakterystycznych interwałach temperatur, odczytanych z krzywych TG. Informacji dotyczących sumarycznej zawartości minerałów ilastych oraz węglanów w ilach z Machowa dostarczyła analiza termiczna. Typowy termogram łu z Machowa przedstawia fig. 3.

Termogramy wszystkich badanych próbek ilów mają podobny charakter. Można na nich wyróżnić następujące efekty termiczne:

1. Efekt endotermiczny związany z dehydratacją wody międzypakietowej montmorylonitu i illitu oraz usuwaniem wody zaadsorbowanej na powierzchni minerałów ilastych zaznacza się na krzywej DTA w interwale temperatur 20–200°C. Odpowiada mu stopień na krzywej TG. Strata na ciężarze w tym interwale wynosi ok. 5%.

2. Efekt egzotermiczny spalania się substancji organicznej i siarczków zaznacza się na krzywej DTA dwoma lub trzema maksimami w interwale temperatur 220–480°C. Odpowiada mu odcinek krzywej TG wolno opadający w dół. W zakresie tym zaznacza się niewielki ubytek masy próbki rzędu 1–2%.

3. Efekt endotermiczny dehydroksylacji minerałów ilastych (montmorylonit, chloryt, illit, kaolinit) zaznacza się na krzywej DTA w interwale temperatur 480–650°C. Często jest on słabo widoczny, gdyż na-

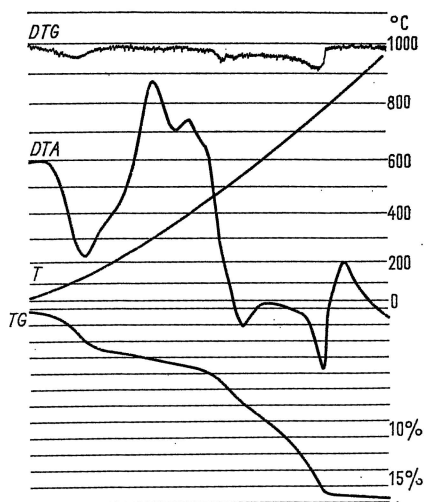


Fig. 3. Termogram próbki ilów krakowieckich z Machowa z głębokości 132 m n.p.m

Thermograph of Krakowiec clay sample from Machów; 132 m below sea level

kłada się nań efekt egzotermiczny spalania siarczków. Na krzywej TG odpowiada mu wyraźny stopień w przedziale temperatur 440—620°C, z którym związany jest 4,5—5,5% ubytek masy.

4. Efekt endotermiczny rozkładu minerałów węglanowych na krzywej DTA zaznacza się w interwale temperatur 640—780°C. Oddzielony jest wyraźnie od efektu endotermicznego dehydroksylacji minerałów ilastych. Na krzywej TG rozkładowi węglanów odpowiada stopień stanowiący przedłużenie stopnia dehydroksylacji minerałów ilastych. Oba stopnie oddzielone są mało wyraźnym przegięciem, które w przypadku większej zawartości węglanów jest praktycznie niedostrzegalne. Strata na ciężarze związana z rozkładem węglanów wynosi ok. 4%.

5. Efekt egzotermiczny tworzenia się nowych faz krystalicznych typu mullitu i spineli przez rekrystalizację produktów rozkładu minerałów ilastych na krzywej DTA zaznacza się w temperaturze ok. 920°C.

Z powodu różnych typów reakcji zachodzących podczas ogrzewania ilów krakowieckich i przebiegających w szerokich interwałach temperatur, częściowo nakładają się na siebie efekty termiczne odpowiadające tym reakcjom. W szczególności efekt egzotermiczny spalania się substancji organicznej nakłada się na efekt endotermiczny dehydroksylacji minerałów ilastych. Ponieważ jednak końcowe stadium spalania tej substancji wiąże się z małym ubytkiem masy w porównaniu z ubytkiem wywołanym dehydroksylacją minerałów ilastych, błąd wynikający z nakładania się krzywych TG jest stosunkowo mały i można go pominąć. Pozwala to przyjąć, że strata na ciężarze w interwale temperatur 220—440°C odpowiada spalaniu substancji organicznej zawartej w ile, zaś strata na ciężarze w interwale temperatur 440—640°C odpowiada dehydroksylacji minerałów ilastych. Strata na ciężarze w interwale temperatur 640—800°C może być przyjęta za miarę zawartości węglanów. Wielkości strat na ciężarze w wymienionych przedziałach temperatur zestawiono w tab. 2.

Tabela 2

Straty na ciężarze w charakterystycznych interwałach temperatur wyznaczone na podstawie krzywych TG

Próbka	Straty na ciężarze w % wag.			
	20 — 220°C	220 — 440°C	440 — 640°C	640 — 800°C
M-II/1	5,0	2,0	4,5	4,0
M-II/2	5,9	2,3	5,0	3,8
M-II/3	6,7	2,2	4,7	4,0
M-II/4	5,5	2,0	4,3	4,3
M-II/5	5,9	1,8	4,5	4,0
M-II/6	5,8	1,8	4,5	3,7
M-II/7	5,8	1,6	4,5	4,5
M-II/8	6,0	1,5	5,8	4,2
M-II/9	5,0	1,5	5,0	3,8
M-II/10	4,5	1,0	4,0	4,4
M-II/11	5,2	1,3	4,3	2,4
M-II/12	4,8	1,5	3,0	6,4
M-132 m n.p.m.:				
<0,5 μm	10,5	2,1	5,5	0,8
0,5—1 μm	8,8	4,3	4,8	0,9
1—4 μm	6,5	1,5	6,2	3,4
4—15 μm	5,0	2,1	3,4	5,8
15—60 μm	0,5	0,9	0,9	5,0

ZMIENNOŚĆ SKŁADU MINERALNEGO IŁÓW Z GŁĘBOKOŚCIĄ

Mała zawartość kaolinitu oraz niewielkie wahania w zawartości illitu w iłach z Machowa powodują, że strata na ciężarze w interwale temperatur 20—220°C jest w przybliżeniu proporcjonalna do łącznej zawartości montmorylonitu i chlorytu, oraz wskazują na zmienność ich procentowego udziału w profilu. Jak wynika z tab. 2 w próbkach od M-II/1 do M-II/9 strata na ciężarze w zakresie temperatur 20—220°C waha się w granicach 5—6% wag., wyjątkowo osiągając 6,7% wag., co oznacza, że różnice w zawartościach tych minerałów ilastych nie przekraczają w przybliżeniu 10% wag.

Zmienność zawartości węglanów w profilu iłów z Machowa charakteryzuje strata na ciężarze w interwale temperatur 640—800°C, którą przeliczono umownie na zawartość CaCO₃. Udział węglanów w poszczególnych próbkach przedstawia się następująco:

Próbka	Zawartość węglanów w % wag.
M-II/1	9,1
M-II/2	8,6
M-II/3	9,1
M-II/4	9,8
M-II/5	9,1
M-II/6	8,9
M-II/7	10,2
M-II/8	10,2

M-II/9	8,6
M-II/10	10,0
M-II/11	5,5
M-II/12	14,5

Z zestawienia widać, że zawartość węglanów ulega niewielkim zmianom z głębokością, wahając się w granicach 8,6—14,5⁰/₀ wag. W przedziale od M-II/1 do M-II/6 jest ona praktycznie stała i nieco mniejsza niż w pozostałej, wyższej leżącej partii profilu. Większa zmienność zaznacza się tylko w próbkach z partii stropowych.

Dla badanego profilu charakterystyczna jest zmienność z głębokością zawartości chlorytu i montmorylonitu. Określono ją na podstawie badań rentgenograficznych. Wykrycie chlorytu, podczas gdy współwystępuje z innymi minerałami ilastymi, a szczególnie kaolinitem i montmorylonitem, jest często zadaniem trudnym. Na rentgenogramach udaje się jednak rozdzielić linię 004 chlorytu i linię 002 kaolinitu ($\sim 3,5 \text{ \AA}$) oraz linie 001 chlorytu i montmorylonitu (14—15 \AA). Położenie linii 001 chlorytu występującego w badanych iłach jest zmienne. W górnej części profilu (od M-II/10 do M-II/12) występuje chloryt o linii 13,6 \AA . Wraz z głębokością linia ta przesuwa się w kierunku wyższych wartości. W dolnej części profilu poniżej M-II/5 (fig. 1) d_{001} chlorytu wynosi 14,2 \AA , zlewając się dalej z linią montmorylonitu. Wskazuje to na pewne różnice strukturalne między chlorytem z warstw stropowych i spągowych iłów.

Ilościowe określenie zawartości składników mineralnych iłów na podstawie badań rentgenograficznych jest trudne z uwagi na ich złożony skład mineralny. Możliwa jest natomiast względna ocena zmian zawartości niektórych minerałów na podstawie integralnych intensywności linii rentgenowskich (tab. 3).

Tabela 3

Integralne intensywności linii rentgenowskich minerałów ilastych iłów krakowieckich z Machowa (profil II)

Próbka	Integralna intensywność linii rentgenowskich						
	$I_{K,002}$	$I_{I,001}$	$I_{Ch,001}$	$I_{Mt,001}$	$\frac{I_{Mt,001}}{I_{Ch,001}}$	$\frac{I_{Ch,004}}{I_{(Ch,001+Mt,001)}}$	$\frac{I_{D,112}}{I_{D,112}+I_{C,112}}$
M-II/1	330	500	80	1270	16,0	0,13	0,19
M-II/2	370	400	100	1100	11,0	0,10	0,31
M-II/3	105	440	130	840	6,5	0,23	0,23
M-II/4	500	500	170	2200	13,0	0,15	0,24
M-II/5	370	420	240	820	3,4	0,19	0,28
M-II/6	400	384	240	800	3,3	0,22	0,28
M-II/7	420	360	270	750	2,8	0,46	0,39
M-II/8	280	440	260	670	2,6	0,56	0,30
M-II/9	260	385	230	440	2,6	0,25	0,20
M-II/10	200	210	190	260	1,4	0,34	0,31
M-II/11	420	255	240	410	1,7	0,37	0,31
M-II/12	320	255	320	420	1,3	0,33	0,33

Oznaczenia integralnych intensywności linii rentgenowskich: I_K — kaolinitu, I_I — illitu, I_{Ch} — chlorytu, I_{Mt} — montmorylonitu, I_D — dolomitu, I_C — kalcytu.

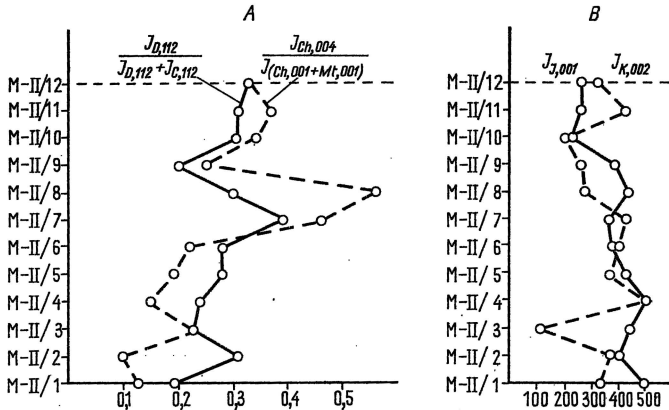


Fig. 4. Zmienność zawartości składników mineralnych łań krakowieckich wraz z głębokością: A — dolomitu, kalcytu, chlorytu, montmorylonitu, B — illitu, kaolinitu

Variability in content of some components of Krakowice clays along with depth: A — dolomite, calcite, chlorite, montmorillonite, B — illite, kaolinite

Integralne intensywności linii rentgenowskich: I_K — kaolinitu, I_I — illitu, I_{Ch} — chlorytu, I_{Mt} — montmorylonitu, I_D — dolomitu, I_C — kalcytu; oznaczenia pozycji badanych próbek jak na fig. 1

Integral intensities of X-ray lines: I_K — kaolinite, I_I — illite, I_{Ch} — chlorite, I_{Mt} — montmorillonite, I_D — dolomite, I_C — calcite; location of samples as in Fig. 1

Intensywność linii 001 illitu ulega małym wahaniom (fig. 4B i tab. 3) wykazując tendencję malejącą przy przechodzeniu ku partiom stropowym. Współczynnik zmienności intensywności integralnej linii rentgenowskiej (V) jest najmniejszy dla illitu i wynosi 23,9%.

Zawartość kaolinitu w profilu ulega dość znacznym wahaniom ($V = 31,2\%$; fig. 4B). Minerale ten daje na rentgenogramach silne linie podstawowe, stąd też stosunkowo znaczna ich intensywność, mimo że jego zawartość w łań jest rzędu kilku procent.

W łań z Machowa zwraca uwagę wyraźna zmienność zawartości chlorytu i montmorylonitu, przy czym próbki łań o intensywnej podstawie linii rentgenowskiej montmorylonitu zwykle wykazują słabą linię chlorytu i odwrotnie.

Nie mogąc określić bezwzględnej zawartości chlorytu, wyliczono stosunek integralnej intensywności linii rentgenowskiej 004 (3,54 Å) chlorytu (I_{Ch}) do sumarycznej integralnej intensywności linii 001 chlorytu (I_{Ch}) i montmorylonitu (I_{Mt}). Te dwie ostatnie linie nakładają się tworząc jedno pasmo. Stosunek:

$$c = \frac{I_{Ch,004}}{I_{(Ch,001+Mt,001)}}$$

jest w przybliżeniu równy stosunkowi zawartości chlorytu do sumarycznej zawartości chlorytu i montmorylonitu w łań. Zmienność wskaźnika c z głębokością przedstawia fig. 4A. Współczynnik zmienności dla tego wskaźnika wynosi 48,3%.

Innym charakterystycznym składnikiem ilów mioceńskich z Machowa, aczkolwiek występującym w małej ilości, jest dolomit. Wyznaczono względną zawartość tego minerału w stosunku do sumarycznej zawartości kalcytu i dolomitu. Jako jej miarę przyjęto stosunek integralnej intensywności najsilniejszej linii rentgenowskiej dolomitu ($I_{D,112}$) do sumy integralnych intensywności linii dolomitu ($I_{D,112}$) i kalcytu ($I_{C,112}$):

$$d = \frac{I_{D,112}}{I_{D,112} + I_{C,112}}$$

Względna zawartość dolomitu wyznaczona w ten sposób wykazuje największe wahania w środkowej części profilu (fig. 4A).

Z badań mineralogicznych wynika, że w całym profilu ilów mioceńskich zawartość illitu ulega małym wahaniom. Kaolinit występuje w niewielkiej ilości, lecz zawartość jego jest dość zmienna. Montmorylonit dominuje w partiach dolnych profilu (seria 1 i 2; próbki M-II/1 — M-II/5), gdzie zawartość chlorytu jest najmniejsza. Zwiększa się ona w środkowej i górnej części profilu kosztem montmorylonitu, którego zawartość z kolei maleje (fig. 4A). Wyraża to również stosunek intensywności linii montmorylonitu i chlorytu (tab. 3).

Charakterystyczna jest również zmienność udziału dolomitu w stosunku do sumy minerałów węglanowych występujących w ilach. Jest go najwięcej w środkowej części profilu (próbki M-II/7, M-II/8), gdzie obserwuje się również największą zawartość chlorytu. Istnieje korelacja między względną zawartością chlorytu i względną zawartością dolomitu (współczynnik korelacji $r_{Ch,D} = +0,60$). Jednostkowy wzrost udziału dolomitu pociąga za sobą wzrost udziału chlorytu średnio o 1,46 jednostek (współczynnik regresji $b_{Ch,D} = 1,46$).

ZMIENNOŚĆ UZIARNIENIA ILÓW KRAKOWIECKICH Z MACHOWA Z GŁĘBOKOŚCIĄ

Skład ziarnowy określono metodą sedymentacyjną za pomocą wagi firmy Sartorius. Dla stabilizacji zawiesiny ilu w wodzie stosowano pirofosforan sodu.

Wyniki pomiaru uziarnienia ilu przedstawia tab. 4 oraz fig. 5. Jak wynika z uzyskanych danych wszystkie próbki ilu z Machowa mają zbliżony skład ziarnowy. W większości przypadków obserwowane różnice mieszczą się w granicach błędu pomiaru. Oznacza to niezwykłą jednolitość osadu w całym badanym profilu. Na podstawie drobnych różnic krzywych uziarnienia pogrupowano je w zespoły (fig. 5). Jak można zauważyć, pewną zmienność obserwuje się w zawartości frakcji $< 2 \mu\text{m}$. Szczególnie wyróżnia się część spągowa i środkowa profilu (próbki M-II/1 — M-II/8) o największej zawartości ziarn $< 2 \mu\text{m}$ (50%) oraz część stropowa (M-II/9 — M-II/12), w której zawartość frakcji $< 2 \mu\text{m}$ wynosi nieco powyżej 47%. Powyższe różnice, aczkolwiek są drobne, wynikają z malejącej zawartości montmorylonitu w kierunku od spągu do stropu serii ilastej.

Tabela 4

Skład ziarnowy ilów krakowieckich z Machowa

Średnica zastępcza $D(\mu\text{m})$	Zawartość frakcji o ziarnie mniejszym od D w %											
	M-II/1	M-II/2	M-II/3	M-II/4	M-II/5	M-II/6	M-II/7	M-II/8	M-II/9	M-II/10	M-II/11	M-II/12
60	97,3	99,0	98,8	98,7	99,3	98,5	98,9	99,5	98,5	99,4	98,7	99,2
40	94,2	96,9	96,4	97,7	99,3	97,8	94,8	98,1	96,6	97,4	97,5	96,5
30	93,9	95,9	96,1	96,7	96,8	94,2	94,3	96,7	96,1	96,4	97,3	94,3
25	91,9	95,7	94,5	95,9	95,9	94,2	93,4	96,2	94,8	94,9	96,4	94,1
20	89,7	93,3	92,3	93,6	92,8	92,3	89,6	92,4	92,6	92,8	94,0	90,4
15	88,6	90,0	89,3	90,6	89,7	88,9	86,6	89,8	88,9	89,4	90,3	88,2
10	82,6	86,2	83,7	85,3	79,3	81,3	78,8	82,4	82,5	82,2	83,7	80,2
8	77,5	80,2	79,6	77,9	78,8	76,5	76,3	80,7	79,8	79,1	80,0	75,8
6	72,5	76,9	74,2	74,9	71,0	72,2	69,8	74,8	73,4	71,0	70,7	70,4
5	67,9	70,5	72,6	70,5	68,2	68,8	68,4	69,8	70,2	68,2	65,7	65,0
4	62,8	65,7	63,7	65,7	63,9	63,8	62,8	65,0	63,7	63,2	60,7	60,7
3	54,9	59,0	58,6	59,8	58,6	57,3	56,8	59,8	57,0	55,0	53,4	53,3
2	45,9	50,9	49,9	51,2	50,3	47,3	49,8	49,5	48,8	49,7	44,1	46,0

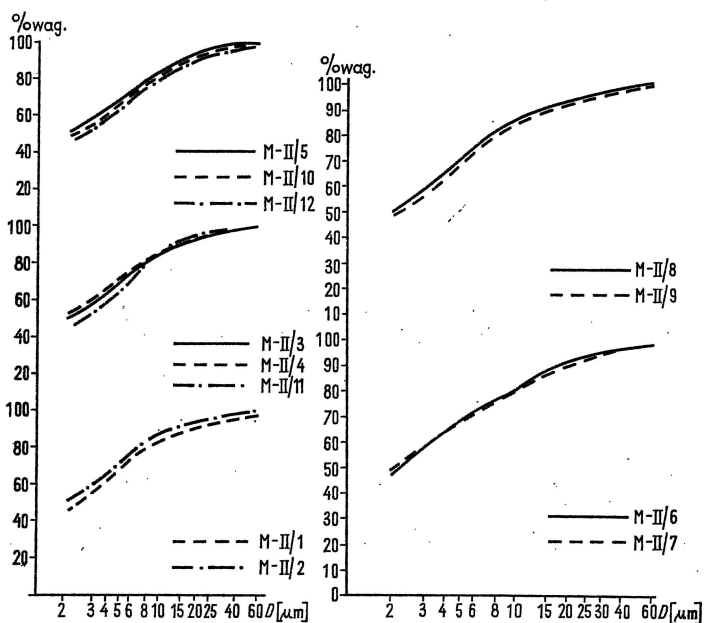


Fig. 5. Zmienność składu ziarnowego iłłów krakowieckich z Machowa z głębokością
 Variability of granulation of Krakowiec clays from Machów along with depth

WNIOSKI

W kompleksie osadów miocenu morskiego stanowiących nadkład złoża siarki w Machowie można wyodrębnić na podstawie litologii od spągu do stropu osadów sześć serii: 1 — ilasto-marglistą (warstwy pektenowe), 2 — ilastą, 3 — ilastą z siarczkami żelaza, 4 — ilastą z mułkami, 5 — mułków i piasków.

Iły występujące w tych seriach zawierają jednakowy zespół minerałów. Głównym składnikiem jest montmorylonit, w mniejszych ilościach występuje chloryt i illit. Ilościowo istotnym składnikiem jest pelityczny kwarc stanowiący ok. 30% wag. Podrzędnie (po kilka procent) występują: kalcyt, dolomit, kaolinit i skaleń (kwaśny plagioklaz).

Montmorylonit z iłłów miocenijskich różni się od montmorylonitu z wkładek bentonitowych spotykanych w iłach z Machowa (J. Czermiński, W. Ryka, 1970) większą zawartością żelaza w warstwie oktaedrycznej.

Chloryty należą do odmiany bogatej w żelazo i glin, a ubogiej w magnez.

Iły z Machowa pod względem składu mineralnego wykazują niewielką zmienność z głębokością. Wyraża się ona zmianą w zawartości niektórych minerałów. W szczególności charakterystyczna jest zmienność zawartości chlorytu i montmorylonitu. Najbogatsze w montmorylonit są ily z przy-

spagowej części profilu. Zawierają one zarazem najmniej chlorytu. Zawartość chlorytu zwiększa się w środkowej i stropowej części profilu (fig. 4), przy czym równocześnie zmniejsza się tam zawartość montmorylonitu. Zawartość illitu ulega małym zmianom.

W łażach z Machowa sumaryczna zawartość węglanów (kalcyt i dolomit) waha się w granicach 8,6—10,2% wag.; większa zmienność zaznacza się jedynie w partiach stropowych. Zmienna jest natomiast względna zawartość dolomitu w stosunku do sumy minerałów węglanowych. Maksymalny udział dolomitu obserwuje się w części środkowej profilu, która jest zarazem najbogatsza w chloryt. Z uwagi na trudności w ilościowym określeniu zawartości dolomitu i kalcytu, wprowadzono wskaźnik zawartości dolomitu d równy stosunkowi integralnej intensywności najsilniejszej linii rentgenowskiej dolomitu do sumy integralnych intensywności najsilniejszej linii kalcytu i dolomitu. Powinien on być w przybliżeniu proporcjonalny do zawartości dolomitu w zespole minerałów węglanowych.

Jak można przypuszczać dolomit występujący w łażach powstał przez częściową dolomityzację węglanu wapnia w stadium postsedymentacyjnym pod wpływem magnezu zawartego w wodzie morskiej. Zastosowany wskaźnik określa więc stopień dolomityzacji węglanu wapnia. Za takim powstaniem dolomitu przemawia fakt, że najwięcej jest go we frakcji 60—15 μm , podczas gdy we frakcjach drobniejszych zdecydowanie przeważa kalcyt (tab. 1). Dolomityzacja i związane z nią procesy rekryystalizacyjne przyczyniły się do scementowania ziarn węglanu wapnia w trwałe agregaty. Niezdolomityzowana część węglanu rozpadła się natomiast w wodzie na pojedyncze, drobne ziarna.

Na podstawie wyników badań mineralogicznych przypuszcza się, że minerały ilaste stanowiące główne składniki łażów z Machowa są pochodzenia terygenicznego. Źródłem ich mogły być erodowane łupki ilaste Karpat, których wietrzenie powodowało degradację zawartych w nich krzemianów warstwowych i przejście illitu i chlorytu w montmorylonit. Pod wpływem magnezu zawartego w wodzie morskiej nastąpiło częściowe przejście montmorylonitu w chloryt. Stopień chlorytyzacji montmorylonitu mógł być zależny od zasolenia i związanej z tym koncentracji Mg^{2+} . Podobną koncepcję powstania łażów miocenijskich zapadliska przedkarpacciego przedstawiono na podstawie badań nadkładu złoża siarki w Jeziórku (L. Stoch, E. Helios-Rybicka, 1973). Wyniki zawarte w niniejszym artykule stanowią dalsze tego potwierdzenie. Miarę stopnia chlorytyzacji montmorylonitu stanowi wskaźnik c równy stosunkowi integralnej intensywności linii rentgenowskiej 004 chlorytu do sumarycznej integralnej intensywności linii 001 chlorytu i montmorylonitu. Stopień chlorytyzacji mierzony tym wskaźnikiem okazał się największy w środkowej części profilu (fig. 4), gdzie występuje również największa dolomityzacja węglanu wapnia. Ponieważ oba te procesy uwarunkowane są stężeniem jonów magnezu w wodzie morskiej, powyższa zgodność przemawia na korzyść postawionej hipotezy powstawania łażów z Machowa. Istnienie wyraźnej korelacji między wskaźnikami d i c potwierdza również analiza statystyczna.

Badania mineralogiczne wskazują na zmienność zasolenia morza miocenijskiego podczas osadzania się łażów. Zmienność tę pozwalają prześledzić

proponowane wskaźniki dolomityzacji węgla wapnia i chloryzacji montmorylonitu. Jak z nich wynika najmniejsze zasolenie występowało podczas osadzania się spągowej serii ilastej (seria pektenowa). Później zaczęło ono wyraźnie wzrastać, by następnie ponownie ulec zmniejszeniu. Maksymalne zasolenie przypadało więc na ility środkowej części profilu.

Stażność składu mineralnego i uziarnienia iłłów na całej długości profilu dowodzi jednolitości dostarczanego materiału terygenicznego.

Iły z dolnej i środkowej części profilu stanowią najlepszy surowiec do wytwarzania ziem aktywnych dla rafinacji siarki i odbarwiania olejów mineralnych. Do tego celu nadają się szczególnie ility z 3 i 4, a częściowo także i 2 serii litologicznej. Zawierają one najwięcej minerałów ilastych, wśród których stosunkowo duży jest udział montmorylonitu. Zawartość kwarcu i minerałów węglanowych w iłłach tych serii jest natomiast najmniejsza.

Iły z serii 1, mimo dużej zawartości montmorylonitu, zanieczyszczone są licznymi przerostami wapieni, margli oraz zmienionymi w różnym stopniu tufitami, zaś ility serii 5 są dość piaszczyste.

Institut Geologii i Surowców Mineralnych AGH
Kraków, al. Mickiewicza 30
Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Siarkowego
„Siarkopol” w Machowie
Zakład Nauk Geologicznych PAN
Kraków, ul. Oleandry 2a
Nadesłano dnia 1 kwietnia 1976 r.

PIŚMIENNICTWO

- CZERMIŃSKI J., RYKA W. (1970) — Bentonity mioceńskie z Machowa. *Kwart. geol.*, **14**, p. 705—712, nr 4. Warszawa.
- GAȚARZ Z. (1975) — Zasoby i kierunki wykorzystania kopalni towarzyszących i surowców wtórnych związanych z eksploatacją i przeróbką rudy siarkowej. *Symposium nt.: Dziś i jutro wykorzystania nauki do zmniejszenia materiałochłonności wyrobów z tworzyw pochodzenia mineralnego lub nieorganicznego.* Sopot.
- KAŁWA M. (1973) — Kompleksowe wykorzystanie surowców odpadowych z nadkładu kopalni siarki w Machowie do produkcji sztucznych kruszyw lekkich. *Zesz. nauk. AGH, Ceramika*, nr 24. Kraków.
- STOCH L., HELIOS-RYBICKA E. (1973) — Charakterystyka mineralogiczna iłłów nadkładowych złoża siarki w Jeziórku. *Kwart. geol.*, **17**, p. 106—117, nr 1. Warszawa.
- TOKARSKI Z., KAŁWA M., PRZYBYŁEK A., ROPSKA H., WOLFKE S. (1964) — Surowce ceramiki budowlanej. *Pr. Kom. Nauk. Techn. PAN. Oddz. w Krakowie. Ceramika*, nr 1. Warszawa.
- WYRWICKI R., WIEWIÓRA A. (1975) — Minerale ilaste miocenu morskiego z profilu Kobylniki (zapadlisko przedkarpackie). *Kwart. geol.*, **19**, p. 313—323, nr 2. Warszawa.

Лешек СТОХ, Кжиштоф БАХРАНОВСКИ, Здзислава ГОНТАЖ, Ян СЬРОДОНЬ

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛИН, ЗАЛЕГАЮЩИХ В КРОВЛЕ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ СЕРЫ В МАХОВЕ ОКОЛО ТАРНОБЖЕГА**

Резюме

Комплекс морских миоценовых отложений, являющихся покровом месторождения серы Махув, делится на следующие литологические серии: 1 — глинисто-мергелистую (пектеновые пласты), 2 — глинистую, 3 — глинистую с сульфидами железа, 4 — глинистую с суглинками, 5 — суглинистую, 6 — суглинок и песков (фиг. 1). Во всех этих сериях имеет место одна и та же группа глинистых минералов (монтмориллонит, железистый хлорит, иллит и как второстепенный минерал каолинит). Имеется также кальцит и доломит, которые в сумме составляют около 10 весовых процентов. Установлено, что отношение содержания хлорита к сумме содержания хлорита и монтмориллонита изменяется с глубиной, достигая максимальной величины в средней части разреза. Самое низкое значение это соотношение имеет в пределах пектеновых глин. Так же изменяется отношение содержания доломита и кальцита (таб. 3, фиг. 4). Хлорит образовался вероятно путём трансформации монтмориллонита терригенного происхождения (выветриваемые породы карпатского флиша) и подвергался хлоритизации в условиях морской седиментации. Одновременно происходила доломитизация карбоната кальция. Увеличение содержания хлорита и доломита, выражающееся указанными соотношениями содержания минералов в глинах, можно считать мерой изменчивости концентрации Mg^{2+} в миоценовом море.

Leszek STOCH, Krzysztof BAHRANOWSKI, Zdzisława GAŁARZ, Jan ŚRODOŃ

**MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF CLAYS FORMING BLANKET
OF SULPHUR DEPOSIT FROM MACHÓW NEAR TARNOBRZEG**

Summary

Marine Miocene deposits forming blanket of sulphur deposit from Machów may be divided into the following lithological series: 1 — clay-marly (Pecten beds), 2 — clay, 3 — clay with iron sulphides, 4 — clay with silts, 5 — silty, 6 — silts and sands series (Fig. 1). The assemblage of clay minerals is uniform in all the series, consisting of montmorillonite, ferruginous chlorite, illite and subordinate amounts of kaolinite. Calcite and dolomite occur in amounts equal about 10 weight per cent. It was found that the ratio of chlorite content to the summative content of chlorite and montmorillonite changes along with depth, reaching maximum in the middle part of the profile and the minimum in the Pecten clays. The ratio of dolomite content to the summative content of dolomite and calcite changes in the similar way (Tab. 3, Fig. 4). Chlorite pre-

sumably originated from transformation of terrigenous montmorillonite (montmorillonite from weathering of the Carpathian Flysch) and underwent chloritization in marine sedimentary environment. Dolomitization of calcium carbonate was accompanying these processes. The increase in contribution of chlorite and dolomite, reflected by the values of the content ratios, may be treated as a measure of concentration of Mg^{2+} in the Miocene sea.