

GÓRNICTWO z. 57

P.3352/43 LIDIA CHODYNIECKA

**KARBOŃSKIE SFEROZYDERYTY ILASTE  
Z GÓRNOŚLĄSKIEGO ZAGŁĘBIA WĘGLOWEGO**

(STUDIUM MINEROLOGICZNO-CHEMICZNE)

**P O L I T E C H N I K A Ś L Ą S K A  
ZESZYT NAUKOWY Nr 369 – GLIWICE 1973**

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA**

**ZESZYTY NAUKOWE**

**Nr 369**



P.3352/43

**LIDIA CHODYNIECKA**

**KARBOŃSKIE SFEROZYDERYTY ILASTE  
Z GÓRNOŚLĄSKIEGO ZAGŁĘBIA WĘGLOWEGO**

**(STUDIUM MINEROLOGICZNO-CHEMICZNE)**

**PRACA HABILITACYJNA Nr 125**

---

**GLIWICE 1973**

**REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH  
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ**

*Iwo Pollo*

**REDAKTOR DZIAŁU**

*Miroslaw Chudek*

**SEKRETARZ REDAKCJI**

*Helena Ogrodnik*

**Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej  
Gliwice, ul. Kujawska 2**

---

Netł. 50+170 Ark. wyd. 3,86 Ark druk. 4 Papier offsetowy kl. III, 70×100, 80 g  
Oddano do druku 3.5.1973 Podpis. do druku 3.7.1973 Druk ukończ. w sierpniu 1973  
Zam. 634 26 4. 1973 M-23 Cena zł 5,-

---

**Skład, fotokopie, druk i oprawę  
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach**

Pj-189/73

SPIS TREŚCI

	str
Wstęp .....	5
2. Omówienie ważniejszej literatury .....	
3. Metodyka badań i pobieranie prób .....	9
4. Konkrecje z warstw gruszkowskich .....	10
5. Konkrecje z warstw jakłowieckich .....	18
6. Konkrecje z warstw porębkich .....	21
7. Konkrecje z warstw siodkowych .....	32
8. Konkrecje z warstw rudzkich .....	40
9. Konkrecje z warstw orzeskich .....	43
10. Konkrecje z warstw łaziskich .....	47
11. Sferosyderyty ilaste jako surowiec hutniczy .....	48
12. Wyniki z przeprowadzonych badań .....	50
13. Wnioski .....	55
14. Literatura .....	58

E r r a t a

Str.	Jest	Ma być
46	Rys. 12. Trójkąt klasyfikacyjny węglanów konkrecji z warstw orzeskich	Rys. 13. Trójkąt klasyfikacyjny węglanów konkrecji z warstw łaziskich
48	Rys. 13. Trójkąt klasyfikacyjny węglanów konkrecji z warstw łaziskich	Rys. 12. Trójkąt klasyfikacyjny węglanów konkrecji z warstw orzeskich

**REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH  
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ**

*Iwo Pollo*

**REDAKTOR DZIAŁU**

*Miroslaw Chudek*

**SEKRETARZ REDAKCJI**

*Helena Ogrodnik*

## SPIS TREŚCI

	str
Wstęp .....	5
2. Omówienie ważniejszej literatury .....	9
3. Metodyka badań i pobieranie prób .....	9
4. Konkrecje z warstw gruszowskich .....	10
5. Konkrecje z warstw jakłowieckich .....	18
6. Konkrecje z warstw porębkich .....	21
7. Konkrecje z warstw siodłowych .....	32
8. Konkrecje z warstw rudzkich .....	40
9. Konkrecje z warstw orzeskich .....	43
10. Konkrecje z warstw łaziskich .....	47
11. Sferosyderyty ilaste jako surowiec hutniczy .....	48
12. Wyniki z przeprowadzonych badań .....	50
13. Wnioski.....	55
14. Literatura .....	58



## Wstęp

W ostatnich latach karbońskie rudy żelaza budzą duże zainteresowanie zarówno wśród mineralogów i geochemików, jak też geologów złożowych. Jak z podanej niżej literatury wynika, istnieją poważne rozbieżności w poglądach, dotyczących genezy sferosyderytów, dyskusyjna jest również przydatność tych rud jako surowca hutniczego.

Z uwagi na dotychczasowe fragmentaryczne opracowania syderytów karbońskich podjęto szczegółowe badania mineralogiczne i geochemiczne tych utworów ze wszystkich poziomów stratygraficznych karbonu Górnego Śląska.

Celem niniejszej pracy było:

- 1) Określenie budowy mineralogiczno-chemicznej karbońskich kongrecji węglanowych uważanych za sferosyderyty.
- 2) Przeprowadzenie klasyfikacji kongrecji węglanowych na podstawie ich budowy mineralogiczno-chemicznej.
- 3) Wyjaśnienie ich genezy.
- 4) Określenie wartości przemysłowej sferosyderytów dla hutnictwa.

Omówienie ważniejszej literatury.

Kongrecje syderyczne, opisywane były w literaturze od dawna. Z nowszych prac podaję poniżej, moim zdaniem, najważniejsze.

H.M. Strachow [52], [55], [56] uważa, że utwory te tworzyły się w czasie diagenety, podczas której dochodziło do powstania wyizolowanych skupień - kongrecji. Skład mineralny kongrecji jest zmienny, ściśle uzależniony od warunków fizykochemicznych. W facjach błotnych tworzyły się kongrecje monomineralne - syderytyczne z minimalną zawartością Ca i Mg w facjach morskich i przejściowych - węglany o zmiennym składzie chemicznym. Żelazo gromadziło się w luźnych osadach basenów w formie wodorotlenków, a w czasie diagenety, pod wpływem rozkładającej się substancji organicznej, następowała jego redukcja do syderytu.

H. Borchert [3] jest zdania, że żelazo dostaje się do zbiorników morskich w postaci rozpuszczalnych związków. Formy mineralogiczne rud żelaza, tworzących się na dnie zbiorników morskich, zależne są od odległości linii brzegowej. W strefach przybrzeżnych, w warunkach utleniających, żelazo wytrąca się w postaci limonitu. W dalszej odległości od brzegu, w strefie zasobnej w  $\text{CO}_2$  powstaje  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ , z którego na granicy stre-



fy oksydacyjnej i redukującej wytrącają się oolity syderytowe, a w obecności krzemionki - szamozytowe. Przy zetknięciu z opadami atmosferycznymi bogatymi w tlen, może obok syderytu dojść do wytrącania uwodnionych tlenków żelaza. W strefach głębokiego morza, w mułach gnilnych, bogatych w siarkowódór wytrącają się siarczki żelaza.

H.W. Marel [33] badał eksperymentalnie formy minerałów żelaza tworzące się z żelów wodorotlenków tego metalu. Żele te uważa autor za pierwotną formę żelaza w osadach. Wykazał on, że ich wytrącanie się następuje przy pH 6,5 - 8,0. W pierwszej fazie starzenia się żelu powstaje getyt i lepidokrokit, a następnie minerały te przechodzą w hematyt względnie, w obecności  $\text{CO}_2$ , w syderyt.

W.S. Krumbein, R.M. Garrels [24] rozpatrywali warunki stabilizacji podstawowych minerałów żelaza w zależności od pH i Eh środowiska. Hematyt i getyt powstają w warunkach utleniających o wysokich dodatnich wartościach Eh przy pH w granicach 6 - 9. Na granicy potencjału utleniającego i redukującego, przy pH 6 - 9 stabilny jest syderyt i szamozyt. Przy ujemnych wartościach Eh, poniżej 0,2, powstają siarczki żelaza.

P. Halbach [18] opisuje oolity żelaziste ze źródeł w Petnitz, zbudowane głównie z getytu, obok którego występują uwodnione tlenki glinu oraz w formie domieszek kwarc, kaolinit i ilmenit. Utwory te powstały w wyniku koagulacji żeli wodorotlenków żelaza w środowisku utleniającym.

Z.W. Timofiejewa [58] badała konkrecje syderytyczne występujące w Zagłębiu Donbasu. Są to konkrecje żelazowo-wapniowo-magnezowe o różnym stosunku wymienionych kationów. Autorka wyróżniła trzy zasadnicze typy konkrecji: 1) Konkrecje syderytyczne zbudowane głównie z  $\text{FeCO}_3$  o zawartości 70 do 90% tego związku. 2) Konkrecje żelazowo-wapniowo-magnezowe o zawartości  $\text{FeCO}_3 = 45$  do 70%,  $\text{CaCO}_3 = 15\%$ ,  $\text{MgCO}_3 = 10 - 20\%$ . 3) Konkrecje wapniowo-żelazowe o zawartości  $\text{FeCO}_3 = 5 - 30\%$ ,  $\text{CaCO}_3 = 35 - 99\%$  i  $\text{MgCO}_3 = 5 - 15\%$ .

Konkrecje syderytyczne tworzyły się w osadach lądowych względnie przejściowych. Konkrecje dwóch pozostałych typów są charakterystyczne dla osadów morskich, przy czym żelazowo-wapienne tworzyły się w strefach przybrzeżnych, wapniowo-żelazowe, w głębszych partiach morza.

A.W. Makadonow [31], [32] badał konkrecje syderytyczne występujące w Zagłębiu Peczerskim. Budowa mineralogiczno-chemiczna tych konkrecji jest zmienna w różnych poziomach stratygraficznych, co stwarza możliwość wykorzystania ich jako horyzontów korelacyjnych przy identyfikacji pokładów węglowych.

P. Zaricki [61], [62], [64] przedstawił wyniki badań konkrecji syderytycznych występujących w osadach karbońskich w zagłębiach węglowych ZSSR. Autor wydzielił 9 podstawowych grup konkrecji: kalcytowe, kalcyto-

wo-ankierytowe, wapienno-magnezowo-syderytowe, magnezowo-syderytowe, syderytowe, pirytowe, pirytowo-markasytowe, chalcedonowe, chalcedonowo kwarcowe. Odnosnie genezy tych utworów autor zasadniczą rolę przypisuje procesom diagenety.

W Polsce konkretno węglanowym, a w szczególności syderytom, poświęcono dużo uwagi.

St. Jaskólski [19] podaje opis jurajskich rud żelaza okręgu Częstochowy, wyróżniając wśród nich syderyty pokładowe, sferosyderyty i syderyty oolitowe. Autor wykazał, że syderyty oolitowe powstały z szamozytów.

M. Turnau-Morawska [59] omawia oolitowe rudy żelaza, Zdaniem autorki rudy te tworzą się w partiach przybrzeżnych ciepłych mórz, przy występowaniu intensywnych prądów morskich. Określone ściśle warunki tworzenia się rud oolitowych, stwarzają możliwości wykorzystania ich jako wskaźników środowiska sedymentacji.

R. Osika [40] omawia wyniki prac poszukiwawczych, rud żelaza, pod kątem możliwości ich wykorzystania. Autor zwraca uwagę na rudy typu osadowego, które w Polsce, ze względu na duże zasoby, mogą stanowić bazę dla przemysłu hutniczego. Wskazuje również na możliwości praktycznego wykorzystania sferosyderytów karbońskich.

W. Narębski [36], [37], wyróżnił wśród konkretności węglanowych we fliszu karpaccim: - syderoplezyty, oligonity, ponity i dolomity żelaziste. Ustalił związki minerałów węglanowych z określonymi facjami litologicznymi. Uważa, że syderyty karpaccie ukształtowały się w fazie wczesnodiatagenetycznej. W pierwszym etapie wytrącały się wodorotlenki żelaza, które przy zmianie środowiska utleniającego na redukcyjne, w obecności CO<sub>2</sub>, ulegały przekształceniu w syderyt.

K. Skoczylas-Ciszewska [50], opisuje formy i warunki geologiczne występowania rud syderytowych w okolicach Bochni i Brzeska. Najczęściej ukształcone są one w postaci ławic, spotyka się również skupienia bochenkowate. Znaczenie przemysłowe mogą mieć rudy występujące w Rajbrocie, Kamiennej i Rudzie Kameralnej.

R. Osika [41] przedstawił wyniki badań karpaccich rud żelaza w rejonie Ustronia, Żywca oraz Pilzna i Bochni. Za interesujące pod względem przemysłowym uważa syderyty z serii rudnej warstw wierzowskich w okolicy Pilzna i Bochni.

R. Osika [39] opisał dolnokredowe syderyty glaukonitowe z okolic Przytyku k/Radomia. Rudy te powstały w warunkach redukcyjnych, na co wskazywać może ich ciemne zabarwienie i znaczna zawartość w nich pirytu.

M. Kita-Badak [20] badając syderyty karpaccie stwierdziła, że występowanie ich w basenie sedymentacyjnym jest ściśle uzależnione od warunków paleogeograficznych. Autorka zauważyła, że w miarę pogłębiania się basenu

sedymencyjnego w miejsce syderytów pojawiają się margle. Uważa ona, że istnieje ciągłość sedymencyjna serii rudnej z marglami.

K. Birkenmajer i W. Narębski [1] opisali kongrecje węglanowe, występujące w Pieninach w serii czorsztyńskiej, niedzickiej i branickiej. Na podstawie badań geologiczno-litologicznych i geochemicznych wykazali, że węglany bogate w kalcyt tworzyły się w środowisku morskim w znacznej odległości od linii brzegowej.

Syderyty z karbonu nadbużańskiego opisali T. Bocheński, A. Bolewski i Z. Michałek [2]. Autorzy stwierdzili trzy poziomy syderytów: są to syderyty oolitowe o wielkości oolitów od 1 do 3 mm. Zawierają znaczne ilości izomorficznych domieszek  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  i  $\text{MnCO}_3$ . Tworzyły one płytkowodne, przybrzeżne osady szelfowe.

M. Budkiewicz, L. Stoch, W. Wrochniak [4] opisali syderyty, występujące wśród karbońskiej serii łowcowo-mułowcowej w rejonie Chełma. Wykazali obecność kilku poziomów syderytowych.

T. Ratajczak [42] przeprowadził badania krystalo-chemiczne kongrecji syderytowych z utworów westfalskich lubelskiego zagłębia węglowego. Kongrecje te stanowią pod względem krystalochemicznym izomorficzny roztwór stały  $\text{MgCO}_3$  i  $\text{FeCO}_3$ .

W Zagłębiu Górnos Śląskim na kongrecje węglanowe zwrócono uwagę już dawno. W przeważającej większości zbudowane są one z węglanów żelaza, dlatego też objęto je wspólną nazwą syderytów, a ze względu na zaokrąglone formy i znaczną zawartość w nich minerałów ilastych - sferosyderytów ilastych.

C. Gaebler [13], [14] stwierdził największe koncentracje syderytów w warstwach górnorudzkich i orzeskich, gdzie stanowiły one w latach osiemdziesiątych ubiegłego stulecia przedmiot eksploatacji.

Pierwszą analizę chemiczną syderytu z pokładu Jakub [410/411] przedstawił E. Michael [34]. Na uwagę zasługuje stwierdzenie autora, że obok sferosyderytów występują w karbonie produktywnym również syderyty pokładowe (ławicowe), które zauważył w grupie pokładów łękowych.

J. Kuhl [26] wyróżnia wśród syderytów karbonu G. Śląska dwa typy: sferosyderyty ilaste oraz ilaste syderyty węglowe. Pierwszy typ syderytów przedstawia buły o wielkości dochodzącej do 50 cm, lub wyklinowujące się soczewki. Drugi typ wykazuje strukturę oolitową. Oolity występują pojedynczo w ziarnach wielkości 1-5 mm, lub tworzą większe skupienia w postaci soczewek syderytowo-ilastych o długości do 0,5 m.

J. Kuhl [27] stwierdził w warstwach orzeskich w upadowej Bujaków ławicowy (pokładowy) syderyt ilasty o miąższości od 10 do 30 cm. W jego składzie mineralnym autor wyróżnił obok syderytu kwarc, koalinit, chalcedon i

skalanie. Pod względem chemicznym syderyt ławicowy wykazuje dużą zmienność po rozciągłości. Obok  $Fe^{2+}$  występuje w nim znaczna ilość  $Fe^{3+}$ , którą autor uważa za charakterystyczną dla syderytów karbońskich. Korzystna pod względem górniczym forma występowania ławicy syderytowej jak i dobra jej jakość stwarzają możliwości jej eksploatacji.

V. Skosek [49] opisuje konkrecje syderytyczne z Zagłębia Ostrawsko-Karwińskiego. Wydziela konkrecje pochodzenia morskiego i lądowego. Jako wskaźniki facjalne przyjmuje zawartość w konkrecjach  $CaCO_3$  i  $MgCO_3$ . Konkrecje morskie zawierają powyżej 10%  $CaCO_3$  i powyżej 14%  $MgCO_3$ . Konkrecje lądowe są znacznie uboższe w te składniki. O środowisku sedimentacyjnym świadczą również paragenezy mineralne. Obecność w konkrecjach kalcytu obok syderytu wskazuje na środowisko lądowe, natomiast występowanie dolomitu, na środowisko morskie.

J. Łabuś [30] opisuje pokładowe rudy syderytowe występujące w rejonie Jaworzna i Sierszy. W rejonie Jaworzna występują one w sąsiedztwie pokładów 312, 318, 324, w rejonie Sierszy 308, 309 i 312. Ze względu na znaczne miąższości ławic syderytów od 10-150 cm autor wskazuje na możliwości ich eksploatacji.

J. Kralik [23] opisuje konkrecje z namurze A i B oraz w westfalu A w Zagłębiu Ostrawskim. Wyróżnia dwa typy konkrecji: konkrecje syderytyczne i konkrecje żelazisto-dolomityczne. Zdaniem autora syderyt tworzył się syngenetycznie z osadami karbonu. W czasie późnej diagenety, przy podniesionym pH, powstał dolomit żelazisty.

L. Chodyniecka [5] daje ogólną charakterystykę sferosyderytów pochodzących z różnych poziomów stratygraficznych Zagłębia Górnośląskiego. Badania chemiczne wykazały dużą zmienność chemiczną tych skał. Pod względem mineralogicznym utwory te zaliczyć należy do syderoplezytów.

W. Gabzdyl [12] stwierdził w pokładzie 510 w kop. Kazimierz-Juliusz występowanie wkładek syderytowych o budowie oolitowej. Uderzającą jest w tych syderytach wysoka zawartość  $MgO$ . Autor zalicza te utwory do syderoplezytów.

#### Metodyka badań i pobieranie próbek

Konkrecje syderytyczne stanowią trudny materiał do analitycznego badania. Wynika to z jednej strony z bardzo zróżnicowanego ich składu mineralnego, z drugiej ze złożonej budowy krystalochemicznej.

W czasie badań stosowano metody optyczne i chemiczne, uzupełniając je analizą rentgenograficzną, termiczno-różnicową, a w szczególnych wypadkach analizą spektrofotometryczną w podczerwieni i badaniami wykonanymi w mikroskopie elektronowym.

Przy pobieraniu próbek starano się uzyskać konkrecje pochodzące z prawie wszystkich poziomów stratygraficznych karbonu. Pobierając materiał do

badan kierowano się ich częstością występowania w danym poziomie stratygraficznym. Ogółem pobrano do badań 2000 próbek pochodzących z kopalń jak również z wierceń.

### Konkrecje z warstw gruszowskich

Warstwy gruszowskie opróbowano w dwóch rejonach; w południowo zachodnim polu kopalni Gliwice oraz w rejonie Sośnicy, gdzie wykorzystane zostały materiały pochodzące z otworu wiertniczego.

W kopalni Gliwice próbki pobrano w stropie pokładu 814 oraz w spągu pokładu 813. W otworze wiertniczym warstwy gruszowskie napotymane zostały w strefie między pokładami 801 a 814. W otworze tym stwierdzono na głębokości 560 do 590 m horyzont morski VII.

W przebadanej strefie warstw gruszowskich stwierdzono liczne nieregularnie rozmieszczone konkrecje. Najliczniej występują one wśród ilowców, rzadziej wśród mułowców, a sporadycznie spotyka się je wśród piaskowców. Wśród ilowców wykazują na ogół większe rozmiary niż w piaskowcach.

Konkrecje wykazują nieprawidłowe kształty, rzadziej występują formy kuliste, elipsoidale i spłaszczone. Barwa jest ich szarobrunatna, miejscami przechodzi w czerwono-brunatną. Odcień czerwieni utrzymuje się na ich powierzchni, gdy wewnątrz wykazuje barwę szarą. Wielkość konkrecji jest zmienna. Obok skupień drobnych, nieprzekraczających paru mm, spotyka się buły o rozmiarach 10 x 15 x 10 cm.

Konkrecje często wykazują nierpawidłowe spękania o szerokości od 1 mm do 20 mm. Najczęściej są one zablżnione minerałami wtórnymi: kalcytem, kwarcem i pirytem.

### Badania mikroskopowe

Konkrecje warstw gruszowskich mają strukturę mikroziarnistą o wielkości ziaren 0,05 - 0,01 mm.

Wśród minerałów węglanowych wyróżnić można ziarna brunatnawe rzadziej białawe. Ziarna brunatne tworzy syderyt o przeciętnym  $n = 1,853$ , białe kalcyt o  $n = 1,571 - 1,674$  [7]. Na brzegach wielu ziaren syderytu widoczne są brunatne obwódki świadczące o jego utlenieniu. Szczególnie wyraźne występują one w pobliżu brzegów i spękań konkrecji.

Substancja organiczna w postaci detrytu węglowego rozmieszczona jest w konkrecjach nierównomiernie. Wyróżnić wśród niej można większe okruchy z dobrze zachowaną tkanką organiczną oraz bardzo drobne fragmenty rozproszone w masie węglanowej.

Minerały ilaste reprezentowane są głównie przez kaolinit, obok niewielkich ilości illitu.

Charakterystycznym składnikiem omawianych konkrecji są minerały z grupy krzemionki. Wyróżniono wśród nich dwa typy genetyczne. Pierwszy typ tworzą ziarna kwarcu terrygenicznego, obtoczone, o wielkości 0,1 - 0,2 mm.

Często w konkrekcjach spotyka się całe fragmenty piaskowców i mułowców otoczone minerałami węglanowymi. Drugi typ tworzy krzemionka autigeniczna, w postaci opalu, chalcedonu względnie kwarcynu. Minerale te spotyka się je zarówno w postaci nieprawidłowych skupień w obrębie masy węglanowej, jak i w szczelinach. Niekiedy grupują się one wzdłuż płaszczyzn łupliwości ziarn kalcytu, co wskazuje na wypieranie tego minerału przez krzemionkę. Należy zwrócić uwagę, że krzemionka wypiera głównie kalcyt nie naruszając kryształów syderytu. O podobnej selektywnej sylifikacji wspomina K. Smulikowski [51] uważając, że słaby kwas krzemowy może rozpuszczać tylko najłatwiej rozpuszczalny węglan - kalcyt. Minerale krzemionkowe występujące jako wypełnienie żył są niejednorodne. Centralne partie żyłek są przeważnie zbudowane z opalu, brzegi natomiast z chalcedonu względnie kwarcynu. W niektórych żyłach chalcedonowo-opalowych występuje także kalcyt. Ze sposobu współwystępowania kalcytu i minerałów krzemionkowych można wnioskować, że kalcyt jest wypierany przez krzemionkę.

Prawie we wszystkich próbkach występuje getyt oraz piryt. W niektórych próbkach w sąsiedztwie kalcytu stwierdzono drobne kryształki apatytu o  $n = 1,63 - 1,65$ .

#### Badania chemiczne

Do badań chemicznych wytypowano 15 próbek. Szczególną uwagę zwrócono na próbki pochodzące ze zidentyfikowanego poziomu morskiego VII. Wyniki niektórych analiz chemicznych oraz wyliczony na ich podstawie skład mineralny i hipotetyczny skład mineralny węglanów zestawiono w tabl. 1.

Badane konkrekcje charakteryzują się zróżnicowaniem prawie wszystkich składników chemicznych.

Zawartość  $\text{SiO}_2$  waha się od 9 - 27%, a w niektórych próbkach dochodziła nawet do 40%. Na zróżnicowanie krzemionki, w tak dużym zakresie, wpływa zmienna w poszczególnych próbkach zawartość minerałów ilastych i wolnego kwarcu. Szczególnie wysokie zawartości krzemionki obserwuje się w konkrekcjach posiadających inkludowane fragmenty piaskowców. Zawartość glinki waha się od 2 - 13%.

Zwraca uwagę znaczna zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obok  $\text{FeO}$ , która związana jest z obecnością obok syderytu również getytu. Sumaryczna zawartość żelaza wynosi 17 - 42%.

Zawartość  $\text{CaO}$  waha się od 1 - 12%,  $\text{MgO}$  od 0,5 do 4,9%. Charakterystyczna w niektórych konkrekcjach jest zawartość  $\text{P}_2\text{O}_5$ , (np. w próbce g-4 dochodzi do 1,35%).

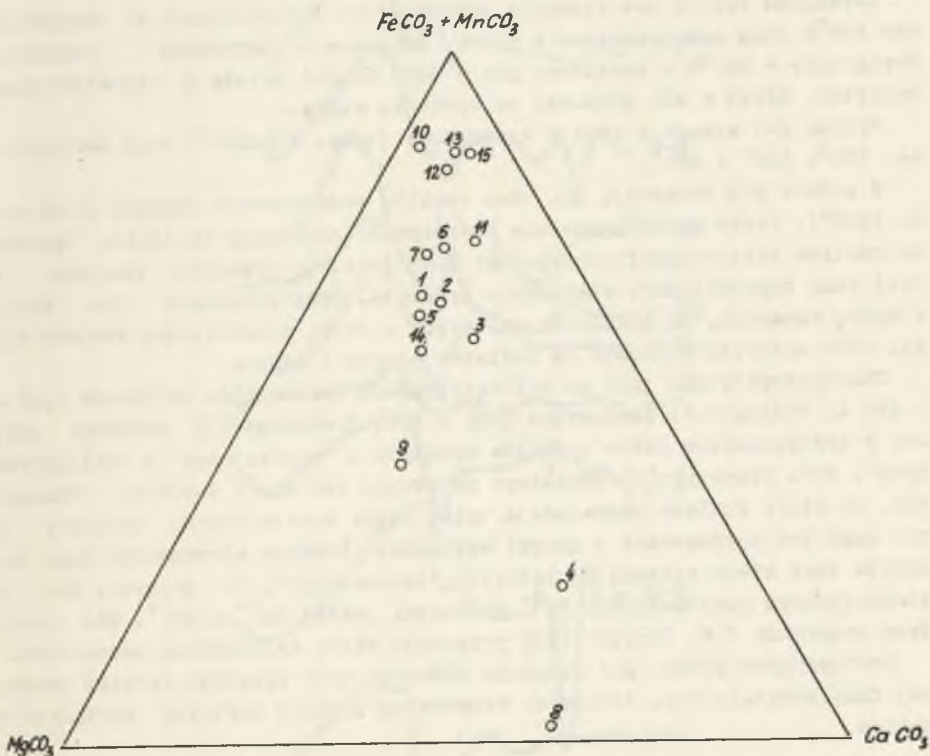
Wszystkie analizowane próbki wykazują obecność siarki, związanej z wykazanym mikroskopowo pirytem.

Z wyliczonego składu mineralnego wynika, że konkrekcje są zróżnicowane pod względem zawartości w nich węglanów. Posługując się klasyfikacją skał węglanowo-ilasto-krzemionkowych L. Ruchina [4] można wydzielić wśród



konkrecji warstw gruszowskich trzy zasadnicze klasy: II (5-25%), III(25-50%), IV (50-75%). Najliczniej reprezentowana jest klasa o przedziale 25-50% węglanów.

W celu wykazania składu chemicznego minerałów węglanowych przeliczono zawartości CaO, MgO, FeO, MnO i CO<sub>2</sub> do 100%. Skład chemiczny czystych węglanów zestawiono w tabl. 1 i naniesiono na trójkąt klasyfikacyjny (rys. 1). Z wyliczeń wynika, że większość konkrecji posiada charakter sydereytowy o zawartości FeCO<sub>3</sub> powyżej 60%, a tylko niektóre z nich wykazują charakter żelazowo-wapienno-magnezowy. Dostrzega się ścisłą zależność między zawartością i składem chemicznym węglanów w konkrecjach. Konkrecje o zawartości węglanów powyżej 25% wykazują charakter sydereytyczny, konkrecje zawierające od 5-25% węglanów, charakteryzują się większą zawartością obok FeCO<sub>3</sub> również CaCO<sub>3</sub> i MgCO<sub>3</sub>.



Rys. 1. Trójkąt klasyfikacyjny węglanów konkrecji z warstw gruszowskich

Na uwagę zasługuje wyliczony skład mineralny węglanów w próbkach g-7, g-8 i g-9. Próbki te pochodzą z horyzontu morskiego VII. Uwidacznia się w nich znaczne wzbogacenie w CaCO<sub>3</sub> i MgCO<sub>3</sub> w stosunku do pozostałych próbek



co odpowiadałoby poglądom H.M. Strachowa (56), że horyzonty morskie są bogatsze w te węglany.

Podwyższona zawartość  $\text{CaCO}_3$  w próbce g-4 związana jest z obecnością licznych mikroskopowych wielkości żyłek kalcytowych (II).

#### Badania termiczno różnicowe i rentgenograficzne

Analizy termiczne przedstawiono na rys. 2. Próbką g-15 przedstawia konkrekcje o zawartości syderytu powyżej 60%. Próbki g-4, g-7, g-9 obrazują charakter zmian termicznych w konkrekcjach o niższej zawartości syderytu.

Charakter krzywej termicznej próbki g-15 wskazuje na jedną fazę krystaliczną odpowiadającą syderytowi (efekty termiczne w  $450-550^\circ$ ) obok pewnej zawartości substancji organicznej. Widoczne niewielkie załamania w  $300^\circ$  należy wiązać z rozkładem uwodnionych tlenków żelaza.

Termogram próbki g-4 wykazuje główny efekt endotermiczny w temperaturze  $550^\circ\text{C}$  oraz egzotermiczny w  $650^\circ\text{C}$ , związane z obecnością syderytu. Przegięcie w  $800^\circ\text{C}$  i wydłużony pik w  $900^\circ$  wiązać należy z dolomitem oraz kalcytem. Efekt w  $430$  pochodzi ze spalania węgla.

Próbka g-7 wykazuje efekty syderytowe (temp.  $500-600^\circ$ ) oraz kaolinitowe  $130^\circ$ ,  $590^\circ$  i  $980^\circ$ .

W próbce g-9 obserwuje się obok efektów syderytowych również dolomitowe ( $890^\circ$ ). Efekt w  $970^\circ$  wskazuje na obecność domieszek kaolinitu. Wykonana analiza rentgenograficzna próbki g-15 (rys. 3) wykazała obecność w niej fazy krystalicznej węglanów - syderytu. Brak odrębnych faz  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{MgCO}_3$  wskazuje, że składniki te tworzą z  $\text{FeCO}_3$  izomorficzny roztwór stały. Obok syderytu widoczne są refleksy pirytu i kwarcu.

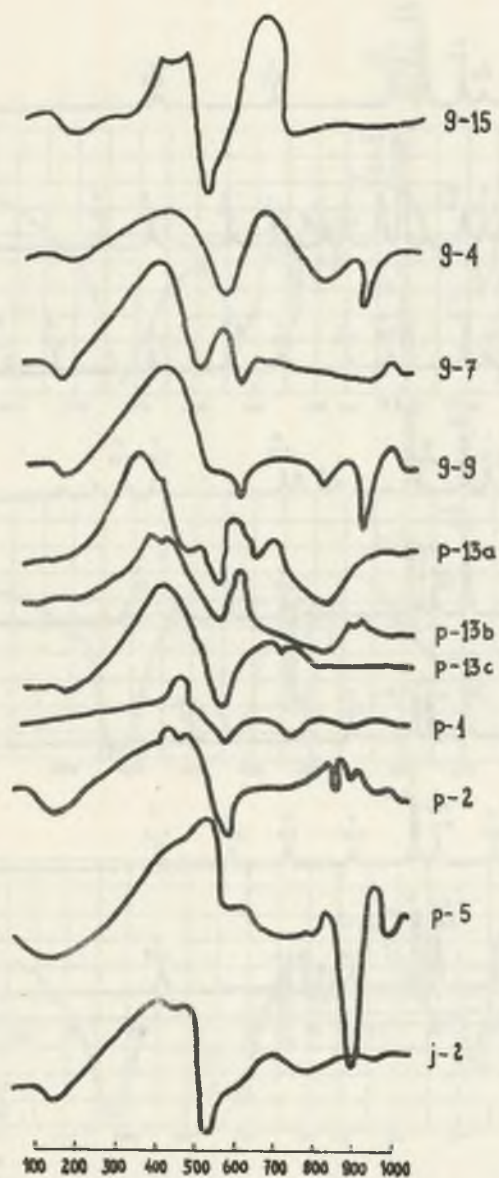
Charakterystyczne jest na dyfraktogramach rozdwojenie refleksów 2,73 - 280 Å. Według P.W. Zarickiego [63] i B.G. Erenburga [9] związane jest ono z występowaniem dwóch rodzajów syderytu - "zwyčajnego" i "kalciosyde-rytu". B.G. Erenburg [9] pomierzył położenie obu linii dubletu. Okazało się, że linie dubletu odpowiadają tylko fazie krystalicznej syderytu i nie mogą być porównywane z innymi węglanami. Komórka elementarna tego syderytu jest nieco większa od syderytu "zwyčajnego", co związane jest z izomorficznym podstawieniem  $\text{Fe}^{2+}$  większymi jonami  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mn}^{2+}$ . Dla tego typu syderytów P.W. Zaricki [63] proponuje nazwę kalcionanga osyderytów.

Rentgenogram próbki g-4 wykazuje obecność obok syderytu również odrębnej fazy krystalicznej dolomitu. Wyraźne są również refleksy kaolinitu i kwarcu.

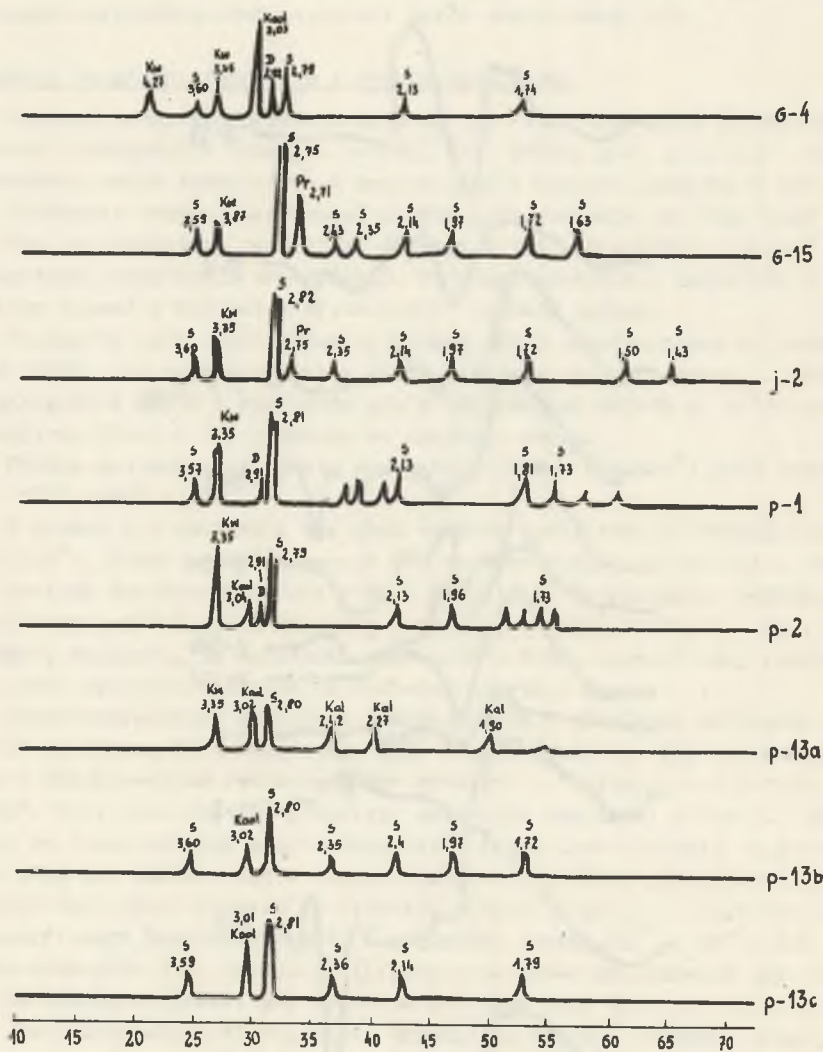
#### Badania spektrofotometryczne w podczerwieni

Pomiary wykonano na spektrofotometrze UR-10 firmy Zeiss, w zakresie liczb falowych  $400-1900$  oraz  $3500-3900\text{ cm}^{-1}$ . Preparaty do badań sporządzone w postaci pastylek będących mieszaniną badanej substancji i KBr.

Do badań wytypowano próbkę g-6 (rys. 4). Występujące w spektrogramie maksima absorpcji świadczą o obecności syderytu i kaolinitu. Maksima o

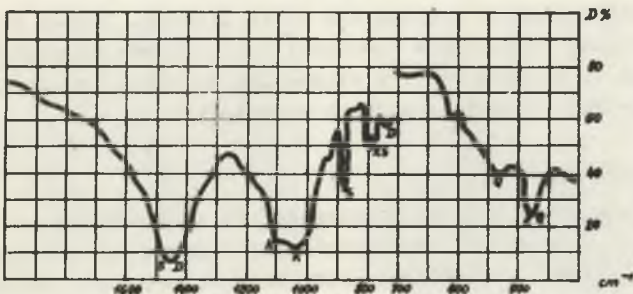
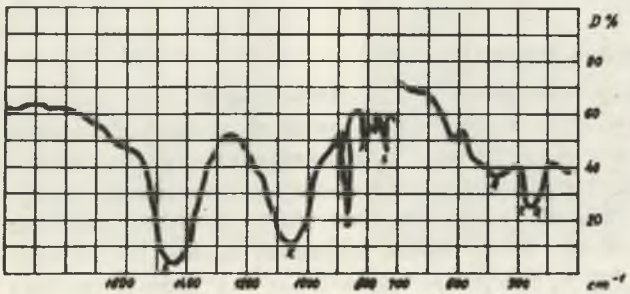
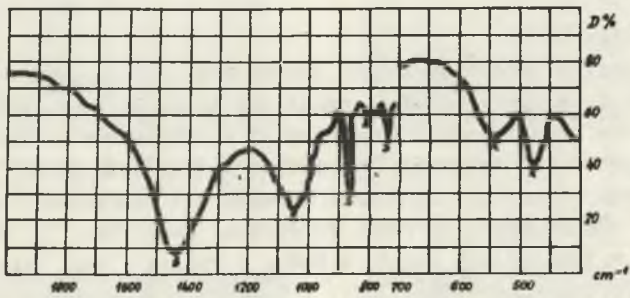


Rys. 2. Krzywe termicznoróżnicowe kongrecji z warstw gruszowskich, porębskich i jakłowieckich



S- syderyt  
 Kw- kwarc  
 Kaol- kaolinit  
 Kal - kalcyt  
 D - dolomit  
 Pr - piryt

Rys. 3. Rentgenogramy konkrekcji z warstw gruszowskich, jaklowieckich i po-  
rębskich



Rys. 4. Spektrogramy podczerwieni próbek konkretji z warstw gruszkowskich, porębskich i siódłowych

wartościach liczb falowych 745, 870, 1440 i 1830  $\text{cm}^{-1}$  są charakterystyczne dla syderytu, a ich intensywność wskazuje, że minerał ten jest dominującym w badanej próbce. Uwidocznione na spektrogramie przesunięcia pasm absorbcyjnych w stosunku do wzorcowych, podawanych przez H. Moenke [35], należy tłumaczyć obecnością podstawień izomorficznych w syderycie - głównie magnezu. Maksyma absorpcji pochodzące od kaolinitu występują przy 475, 570, 810, 1050  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Pierwiastki rozproszone

Dla wytypowanych próbek określono pierwiastki rozproszone takie jak: Ni, Co, Cr, Ba, Sr, V, Cu. Pierwiastki te oznaczono metodami polarograficznymi (tabl. 6). Celem przesledzenia koncentracji pierwiastków w konkrekcjach i w skałach otaczających oznaczono je również w tych ostatnich.

W konkrekcjach dostrzega się zawsze zubożenie w pierwiastki rozproszone w stosunku do otaczających je skał. Porównując zawartości pierwiastków rozproszonych w konkrekcjach bogate w  $\text{FeCO}_3$  i ubogie w ten składnik dostrzega się większą koncentrację Ni, V i Cr w konkrekcjach syderytowych. Sr natomiast występuje w większych ilościach w konkrekcjach zawierających więcej  $\text{CaCO}_3$ .

#### Konkrekcje z warstw jakłowieckich

Konkrekcje z warstw jakłowieckich zcharakteryzowano na podstawie materiałów pochodzących z otworu wiertniczego wykonanego w Sośnicy oraz próbek zebranych w kopalni Sośnica w przekopie głównym zachodnim na poziomie 550 m. Otwór wiertniczy udostępnia warstwy jakłowieckie w stropowych partiach pokładu 705, w obrębie pokładów 708 i 723 oraz jego skał spągowych do poziomu morskiego Enna. Łączna miąższość warstw jakłowieckich w tym otworze wynosi 200 m. Konkrekcje koncentrują się głównie poniżej pokładu 723 w pobliżu poziomu morskiego Enna. W kopalni Sośnica pobrano próbki ze spagu i stropu pokładu 702 oraz ze spagu i stropu pokładu 705. Konkrekcje w warstwach jakłowieckich spotyka się wśród ilowców. Tworzą one soczewkowane lub nieforemne skupienia o wielkości 1-5 cm barwy brunatno-szarej. Często widoczne są na nich odciski stigmarii. Spękania konkrekcji są zabliźnione kalcytem lub minerałami z grupy krzemionki.

#### Badania mikroskopowe

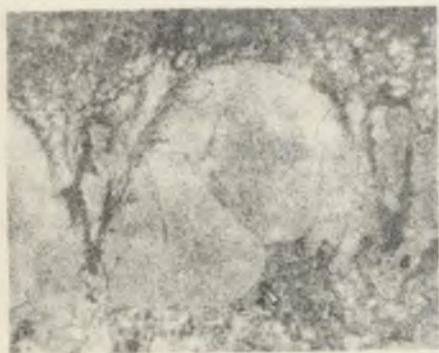
Analiza mikroskopowa konkrekcji wykazała, że zbudowane są one z bardzo drobnoziarnistej, miejscami mikroziarnistej masy węglanowej, wśród której dominującym minerałem jest syderyt obok niewielkich ilości kalcytu i dolomitu. W niektórych konkrekcjach obserwuje się obok węglanów skupienia getytu. Skład mineralny uzupełnia kaolinit. Konkrekcje są często spękane, a w spękaniach krystalizuje kalcyt (pl. I. fot. 1).



Fot. 1 - Konkrecje z warstw jaskółwieckich. Struktura mikroziarnista. Widoczna żyłka kalcytu przecinająca konkrecję. Nikole X. Pow. 80 x.



Fot. 2 - Konkrecje z warstw porębskich. Struktura drobnoziarnista charakteryzująca się obecnością ośrodków krystalizacyjnych. Nikole równoległe. Pow. 80 x.



Fot. 3 - To samo Nikole II



Fot. 4 - Konkrecje z warstw porębskich. Widoczny grubokrystaliczny kalcyt oraz budowa komórkowa węgla. Nikole X. Pow. 60 x.



Fot. 5 - Konkrecje z warstw siodłowych. Widoczna zkarbonatyzowana tkanka roślinna. Nikole równoległe Pow. 80 x.



Fot. 6 - Konkrecje z warstw siodłowych. Struktura oolitowa. Nikole równoległe. Pow. 60 x.

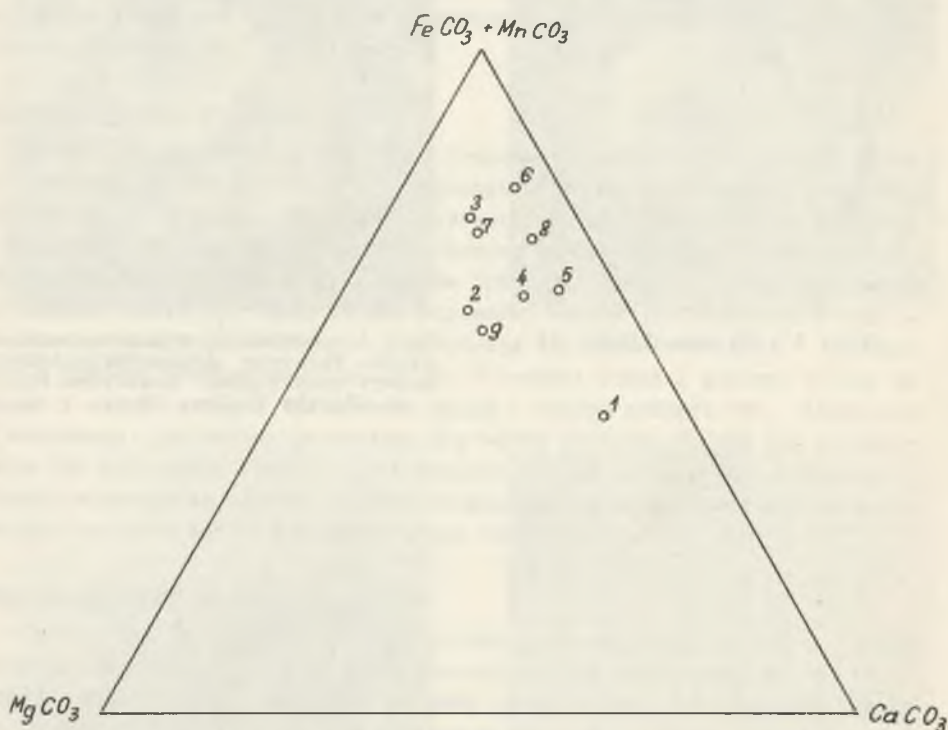
Liczne są w tych konkrekcjach minerały z grupy krzemionki, wśród których wyróżniono: kwarc detrytyczny, fragmenty piaskowców oraz wypełniające szczeliny -chalcedon, kwarcym względnie kwarc.

We wszystkich konkrekcjach występuje piryt oraz substancja organiczna.

### Badania chemiczne

Badaniom chemicznym poddano 9 próbek. Analizy dwóch reprezentatywnych próbek oraz wyliczony na ich podstawie skład mineralny i hipotetyczny skład czystych węglanów zestawiono w tabl. 1. Jak wynika z analiz chemicznych, obok FeO, który jest dominującym składnikiem tych konkrekcji, występuje również pewna ilość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sumaryczna zawartość Fe dochodzi do 28%. Zawartość siarki waha się od 0,25-2,0%. Podwyższone zawartości SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wskazują na ilasty charakter badanych syderytów.

Z wyliczonego składu węglanów wynika, że dominującym jest wśród nich syderyt. Podwyższoną natomiast ilość CaCO<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub> w niektórych konkrekcjach należy tłumaczyć obecnością minerałów wypełniających, mikroskopowej wielkości, szczelinki i spękania - kalcytu i chalcedonu (rys. 5)



Rys. 5. Trójkąt klasyfikacyjny węglanów konkrekcji z warstw jakłowieckich

Na podstawie wyliczonego składu mineralnego należy badane konkracje zaliczyć według podziału L. Ruchina do IV klasy (50-70% węglanów).

#### Pierwiastki rozproszone

Zawartość pierwiastków rozproszonych wykazuje zbliżone wartości do konkracji z warstw gruszowskich, bogatych w żelazo (tabl.6).

#### Badania termiczno-różnicowe i rentgenograficzne

Na rys. 2 przedstawiono termogram reprezentatywnej dla konkracji z warstw jakłowieckich próbki j-2. Na termogramie widoczne są efekty termiczne w temperaturze 500-600° odpowiadające syderytowi oraz niewielki efekt w temp. 780° wskazujący na obecność małej ilości kalcytu. Reakcje w temp. 130 i 590° oraz małe przegięcie w 980° dowodzą obecność kaolinitu o słabo uporządkowanej strukturze.

Z przedstawionego defraktogramu tej próbki (rys. 3) wynika, że główną fazę krystaliczną reprezentuje kalcjomanganosyderyt z charakterystycznym rozdzieleniem refleksów 2,82Å. Widoczne są również refleksy typowe dla kwarcu i pirytu.

#### Konkracje z warstw porębskich

Konkracje z warstw porębskich pobrano z rdzenia wiertniczego w Sośniicy oraz w przekopach górniczych w kopalniach Szombierki i Karol. Konkracje w otworze wiertniczym koncentrują się w dwóch horyzontach. Pierwsze ich nagromadzenie występuje wśród II horyzontu morskiego z fauną (Roemer) drugie wśród skał ilastych w stropach i spągach pokładów 620 i 621.

Konkracje są znacznie zróżnicowane. W przeważającej większości występują w skupieniach kulistych i elipsoidalnych, obok których dostrzega się również wkładki i warstewki. Barwa konkracji jest szara, brunatna, a nawet wiśniowa. Częstym składnikiem konkracji jest piryt. Na niektórych konkracjach obserwuje się spękania wypełnione kalcytem lub minerałami z grupy krzemionki.

Wśród próbek pobranych z rdzenia wiertniczego na szczególną uwagę zasługują konkracje występujące w stropie pokładu 620. Grupują się one w 20 cm warstewce, wyróżniającej się strukturą i teksturą od pozostałych skał występujących w tym rdzeniu.

Warstewka ta zbudowana jest z jasnoszarych prawie białych konkracji miejscami ściśle przylegających do siebie, miejscami spojonych szarą, ilastą substancją. Konkracje pokryte są licznymi dendrytami. Intensywnie reagują one z HCl (próbki p-4, p-5).

Próbki z kopalni Szombierki pochodzą ze stropu pokładu 620 (p-9) oraz ze spągu pokładu 610 (p-10). W pokładzie 620 pobrano próbkę p-13a, b, c. Występują tu różnej wielkości konkracje bulaste. Mniejsze z nich charakteryzują się budową jednorodną, na większych dostrzega się budowę skorupową



Z kopalni Karol pobrano próbki ze stropu pokładu 621 (p-12). Charakteryzują się one kulistą formą.

### Badania mikroskopowe

Konkrecje są zróżnicowane pod względem struktury i składu mineralnego. Wydzielić wśród nich można szereg odmian.

Pierwszą odmianę reprezentują konkrecje stwierdzone w obrębie łkowców z poziomu morskiego Roemer oraz w stropie pokładu 620 (próbki p-1, p-2, p-3, p-9) o strukturze bardzo drobno ziarnistej, charakteryzującej się obecnością osrodków krystalizacyjnych (pl.I.fot.2). Podstawowa masa węglanowa jest w nich niejednorodna. Obok bardzo drobnych ziaren syderytu, stwierdza się większe ziarna kalcytu, a czasami dolomitu. Często kalcyt impregnuje szczątki organiczne. Obok kalcytu pierwszej generacji występuje kalcyt gruboziarnisty (późniejszy), który wypełnia mikrospeknięcia i szczeliny. Na uwagę zasługuje obecność getytu, w który szczególnie wzbogacona jest próbka g-9. Często spotyka się nieprawidłowe skupienia pirytu. Niekiedy występuje również kwarc detrytyczny oraz chalcedon. Dostrzega się też zjawiska wypierania kalcytu przez chalcedon. Z minerałów ilastych występuje głównie kaolinit z pewną domieszką illitu. Miejscami widoczne są drobne ziarenka apatytu.

Drugą odmianę stanowią konkrecje, koncentrujące się w pobliżu pokładów 620 i 621 (próbki p-8, p-10, p-12). Wykazują one jednorodną mikroziarnistą budowę. Zbudowane są z syderytu z niewielką domieszką kalcytu oraz kaolinitu. Konkrecje te są często spękane, a spęknięcia wypełnione są kalcytem i chalcedonem.

Trzeci typ reprezentują syderyty węglowe. Stwierdzono je w pokładzie 620 (próbki p-13, a, b, c). Wykazują formy kuliste o zonalnej budowie. Jądro konkrecji posiada barwę jasnobeżową, warstwy zewnętrzne charakteryzują się bardziej brunatnym zabarwieniem. Jądro zbudowane jest z grubokryształicznego kalcytu (pl.I.fot. 3 i 4), w mniejszych ilościach występuje w nim syderyt. Miejscami dostrzega się skupienia kaolinitu, getytu i pirytu oraz dobrze zachowane skarbonatyzowane szczątki organiczne. W partiach środkowych obok grubokryształicznego kalcytu i syderytu pojawia się dolomit. Występuje też w nich więcej kaolinitu i pirytu. Zewnętrzna warstwa zbudowana jest z bardzo drobnoziarnistej masy węglanowej zawierającej znaczne ilości substancji ilastej - kaolinitowej, słabo reagującej na światło spolaryzowane. W pewnych partiach dostrzega się okrągłe, koncentryczne, brunatne ziarna zachowujące się izotropowo, o cechach optycznych allofanu. W zewnętrznej warstwie występują liczne żyłki kalcytu.

Czwarty typ reprezentują konkrecje kalcytowe, stwierdzone w rdzeniu na głębokości 409 m w stropie pokładu 620 (p-4, p-5). Występują one w 20 cm warstwie łkowca, który ze względu na swoją strukturę i skład mineralny należy uważać za tonstein łyszczykowy. Podobny typ tonsteinu został opisany przez J. Kuhla [28] z pokładu 610. Zawarte w tonsteinie konkrecje kalcy-

Analizy chemiczne konkrekcji z warstw porębkach o budowie jednorodnej

Tabela 2

Pochodzenie próbeki	w.gł. 328.5m		w.gł. 329 m		w.gł. 334 m		w.gł. 409,4m		w.gł. 409 m		w.gł. 328 m		Kopalnia Szosobierki				Kop. Carol	
	strop p. 620		strop p. 610		strop p. 621													
Nr próbeki	p-1		p-2		p-3		p-4 (ciężne)		p-5 (jaśnie)		p-6		p-7		p-10		p-12	
Składniki	% wag.	r.molek	% wag.	r.molek	% wag.	r.molek	% wag.	r.molek	% wag.	r.molek	% wag.	r.molek	% wag.	r.molek	% wag.	r.molek	% wag.	r.molek
SiO <sub>2</sub>	17,07	2145	3,66	609	7,76	1293	30,80	5133	8,81	1460	13,37	2227	12,05	2008	4,23	704	19,57	3261
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,30	1230	26,23	2571	3,03	294	17,70	1740	9,40	920	9,94	974	8,30	814	4,61	452	9,50	930
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,45	467	8,26	516	8,04	554	2,01	121	3,08	191	8,74	543	21,90	1371	25,40	1552	9,20	580
FeO	12,13	1009	10,30	1430	1,96	273	2,62	364	2,72	377	32,97	4975	8,50	1050	27,51	2021	20,40	3344
knO	0,60	33	0,55	90	0,15	21	0,45	62	0,30	42	0,25	115	0,60	30	0,50	70	0,30	70
Al <sub>2</sub> O	5,55	1366	6,55	1624	0,09	2237	3,55	1356	4,00	1507	1,51	274	0,00	1984	3,55	883	1,20	446
CaO	12,62	2253	12,62	2253	30,00	5357	14,02	2503	30,66	5406	2,60	500	11,10	1973	3,66	1010	2,30	410
Na <sub>2</sub> O	0,00	13	0,11	18	0,14	23	0,09	15	0,03	5	0,07	11	0, 2	35	0,20	32	0,30	48
K <sub>2</sub> O	0,24	25	0,39	41	0,14	15	0,52	55	20,20	21	0,29	31	0,19	31	0,52	82	0,15	16
- H <sub>2</sub> O	1,61		1,85		1,56		2,32		2,25		0,07		0,00		0,60		2,00	
+ H <sub>2</sub> O	3,99	3117	3,18	2776	2,00	1422	4,00	3511	3,00	2592	2,91	2100	5,05	3250	4,00	2550	3,95	3300
CO <sub>2</sub>	22,91	5182	21,81	4957	31,82	7163	17,61	4048	31,92	7230	24,01	5459	22,26	5061	20,38	4633	21,00	4770
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,06	142	0,77	55	2,00	140	0,77	55	0,92	60	a		0,60	43	0,60	41	0,15	11
S	0,30	250	0,80	666	0,50	416	0,30	250	0,20	166	1,00	834	0,50	416	1,00	834	1,00	834
S	1,11	359	2,54	793	1,12	350	0,80	254	0,62	193	0,35	109	0,20	62	0,32	102	0,32	102
Suma:	93,99	19044	99,72	18399	100,11	19558	99,76	19497	100,09	20486	99,60	17852	100,33	18184	100,09	15666	100,14	18722
Sum. Fe	14,64		13,77		7,69		3,44		4,26		31,71		21,94		39,63		28,80	
Wyciążony z analiz chemicznych skład mineralny konkrekcji																		
węglany	51,76		48,74		70,99		40,35		70,95		61,46		50,52		56,68		53,35	
m-łasto	37,19		35,40		9,58		45,78		24,29		25,65		23,13		14,46		26,29	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> n H <sub>2</sub> O	7,98		9,24		10,40		2,23		3,42		9,62		24,60		27,30		10,30	
piryt	2,43		5,44		2,38		1,71		1,21		0,75		0,42		0,69		0,19	
... mionne	-		-		4,23		0,73		-		-		1,00		-		5,40	
... azot n.	(-)		0,80		2,30		0,30		1,00		0,50		1,30		1,30		1,30	
Suma:	99,66		99,62		99,58		100,10		100,17		99,4		100,17		100,13		100,03	
Hipotetyczny skład mineralny węglanów																		
Fe CO <sub>3</sub>	32,61		24,39		1,59				4,74		55,48		25,81		69,42		85,32	
Mn CO <sub>3</sub>	2,06		2,16		0,34				0,67		2,19		1,68		1,42		1,51	
Mg CO <sub>3</sub>	11,48		28,11		25,45				17,91		5,01		33,11		13,13		1,41	
Ca CO <sub>3</sub>	42,66		45,34		72,61				75,68		3,32		39,20		16,03			
Suma:	100,01		100,00		100,00				100,00		100,00		100,00		100,00		100,00	

Analizy chemiczne kongrecji z warstw porębkich  
o budowie zonalnej

Pochodzenie próbki	Kopalnia S z o m b i e r k i pokład 620					
Nr próbki	p-13a		p-13b		p-13c	
Składniki	% wag	r.molek	% wag	r.molek	% wag	r.molek
SiO <sub>2</sub>	18,37	3061	4,45	741	13,80	2300
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,60	650	8,95	875	9,60	940
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,65	915	13,00	815	30,00	1818
FeO	7,71	1071	25,90	3597	12,60	1752
MnO	0,10	14	0,80	220	0,80	110
MgO	ś		3,84	952	3,91	970
CaO	22,00	3920	9,34	1668	4,68	836
Na <sub>2</sub> O	0,35	56	0,41	66	0,15	24
K <sub>2</sub> O	0,50	53	0,65	69	0,30	32
- H <sub>2</sub> O	0,24		0,42		0,85	
+ H <sub>2</sub> O	3,90	2312	3,00	1900	6,11	3861
CO <sub>2</sub>	21,38	4860	26,05	5922	15,59	3544
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,70	120	0,45	32	0,20	14
C	2,00	1668	0,50	416	0,55	458
S	0,80	250	2,15	674	0,50	156
Suma:	100,30	18950	99,91	17837	99,64	16815
Zaw. Fe	16,21		37,05		30,79	
Wyliczony z analiz chemicznych skład mineralny						
Węglany	48,19		63,15		36,68	
m.ilaste	20,76		17,21		26,05	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · n H <sub>2</sub> O	16,45		14,60		33,35	
piryt	1,70		4,55		1,06	
krzemionka	10,50		-		2,80	
c.organiczn.	2,00		0,50		0,55	
Suma:	99,60		100,01		100,49	
Hipotetyczny skład mineralny węglanów						
Fe CO <sub>3</sub>	22,76		59,99		52,70	
Mn CO <sub>3</sub>	0,33		2,02		3,47	
Mg CO <sub>3</sub>	-		12,70		22,19	
CaCO <sub>3</sub>	76,91		25,29		21,64	
Suma:	100,00		100,00		100,00	

towe wykazują strukturę grubokrystaliczną. W formie domieszek występuje w nim kwarc oraz dendryty manganowe.

Piąty typ przedstawia próbka p-2. Zbudowana jest ze związłej skrytokry-  
stalicznej, słabo reagującej na światło spolaryzowane, substancji o włas-  
nościach optycznych allofanu, w której występują bezładnie rozmieszczone  
kryształki syderytu.

### Badania chemiczne

Badaniom chemicznym poddano 13 próbek. Wyniki 10 charakterystycznych a-  
naliz chemicznych oraz wyliczony na ich podstawie skład mineralny i skład  
hipotetyczny węglanów zestawiono w tabl. 2 i 3. Analizy p-1, p-2, p-3,  
przedstawiają skład chemiczny próbek z horyzontu morskiego VII z fauna  
Roemer. Wykazują one zawartość FeO od 1,96 - 12,13% obok znacznej ilości  
CaO 12,62 - 30,0% i Mg 05,55 - 9,09%, w związku z tym skład węglanów za-  
wartych w konkrekcjach charakteryzuje się przewagą CaCO<sub>3</sub> i MgCO<sub>3</sub> nad FeCO<sub>3</sub>  
Wskazuje on na morskie środowisko sedimentacyjne, w którym tworzyły się  
te konkrekcje. Pod względem zawartości węglanów należy zaliczyć je według  
L. Ruchina do IV klasy. Stałą domieszką w badanych konkrekcjach stanowi  
substancja ilasta, której zawartość waha się od 9,58, do 37,19%. W próbce  
p-1 i p-3 występuje ona w postaci kaolinitu. Próbka p-2 jest znacznie  
wzbogacona w glinę przewyższającą wielokrotnie zawartość krzemionki, co  
wskazywałoby na obecność wolnych wodorotlenków glinu. Wobec  
nie stwierdzenia mikroskopowo i rentgenograficznie tych minerałów należy  
przyjąć, że glina ta związana jest w allofanie. Na obecność glinki  
związanej w allofanie wskazują również analizy fazowe wyciągów w HCl, w  
których zawartość rozpuszczalnej w HCl glinki wynosiła kilkanaście pro-  
cent. Badania B. Sieferta [48] wykazały, że przy niskim pH środowiska mo-  
że nastąpić oddzielenie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> od SiO<sub>2</sub> i odprowadzenie krzemionki przez  
krążące roztwory. W wyniku tego procesu masa żelowata ulega wzbogaceniu w  
amorficzne wodorotlenki glinu. Prawdopodobnie podobne reakcje zachodziły  
również w czasie tworzenia się opisywanych konkrekcji. próbki te zawiera-  
ją fosfor (0,7 - 2,0%), który występuje w postaci apatyty. Zawartość piry-  
tu wynosi 2,43 - 5,44%.

Analizy p-4 i p-5 wykonano w konkrekcji kalcytowych. Próbka p-4 ilustru-  
je skład chemiczny iłowca towarzyszącego konkrekcjom próbka p-5 wydzielo-  
nych konkrekcji. Badany iłowiec zawiera, mimo mechanicznego oddzielenia go  
od konkrekcji kalcytowych, znaczne jeszcze zawartości CaCO<sub>3</sub>, co związane  
jest z obecnością wśród kaolinitu mikroskopowych skupień węglanowych.

Ze składu chemicznego wydzielonych konkrekcji wynika, że zbudowane są  
one z CaCO<sub>3</sub> lub CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> obok niewielkich ilości FeCO<sub>3</sub>.

Omawiane konkrekcje należy uważać za produkty karbonatyzacji tonsteinów,  
które nie są związane genetycznie z konkrekcjami syderytycznymi.

Analiza p-8 jest reprezentatywna dla II typu kongrecji występujących w stropie i spągu pokładów 620 i 621. W stosunku do poprzednio opisanych próbek wykazuje ona bardziej sydereityczny charakter. Pod względem zawartości węglanów mieści się w IV grupie klasyfikacji L.Ruchina. Wśród węglanów dominuje  $\text{FeCO}_3$ . Zawartość minerałów ilastych wynosi 26,65%. W stosunku do próbek z poziomu morskiego zawiera mniej fosforu i siarki.

Analiza p-9 ilustruje skład chemiczny kongrecji występujących w stropie pokładu 620 w kopalni Szombierki. Wykazuje ona pewne podobieństwo w składzie chemicznym węglanów do próbki p-1 z poziomu morskiego z Sośnicy. Występują w nich obok  $\text{Fe}_2\text{CO}_3$  w znacznej ilości  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{MgCO}_3$ . O. Niemczyk [38] opisał faunę brackiczną z kopalni Concordia, stwierdzoną w stropie pokładu 620. W kopalni Szombierki dotychczas nie stwierdzono takiej fauny w stropie tego pokładu, jednak duże podobieństwo chemiczne tej kongrecji z kongrecjami z poziomu morskiego pozwala przypuszczać, o pewnym wpływie środowiska morskiego na tworzenie się tych utworów. Charakterystycznym składnikiem jest w tej próbce  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , którego zawartość wynosi 21,9%, związaną z wykazaną mikroskopowo obecnością większej ilości getytu. Zawartość substancji ilastej wynosi 23%.

Analiza p-10 przedstawia skład chemiczny kongrecji występujących w spągu pokładu 610 w kopalni Szombierki. Charakteryzuje się ona przewagą  $\text{FeCO}_3$  nad pozostałymi węglanami. Na szczególną uwagę zasługuje tu znaczna zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 26,4%.

Analiza chemiczna kongrecji z kopalni Karol p-12 wykazuje zbliżony skład chemiczny do próbki p-10. Różni się tylko mniejszą zawartością  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i większą zawartością glinokrzemianów.

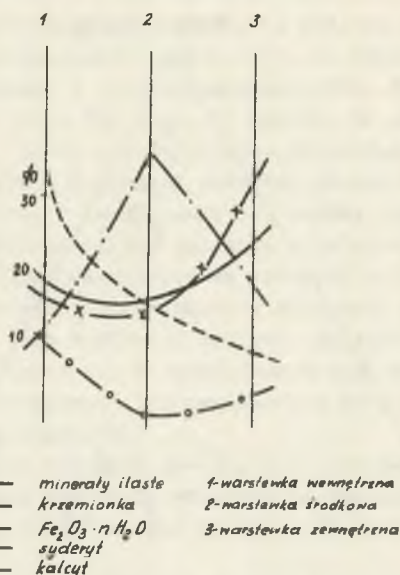
Analizy p-13 a, b, c (tabl. 3) ilustrują skład chemiczny wydzielonych warstw z kongrecji o budowie zonalnej. W jądrze kongrecji (an.13a) występuje wyraźna przewaga  $\text{CaCO}_3$  nad  $\text{FeCO}_3$ . Charakterystyczny jest tutaj brak  $\text{MgCO}_3$ . W warstewce środkowej (an.13b) wzrasta zawartość  $\text{FeCO}_3$ , pojawia się też  $\text{MgCO}_3$ . W warstewce tej występuje przewaga  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nad  $\text{SiO}_2$  wskazująca na obecność allofanów.

Warstewka zewnętrzna (analiza 13-c) charakteryzuje się znaczną przewagą  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nad pozostałymi składnikami. Występuje w niej również większa zawartość minerałów ilastych.

Na rys. 6 przedstawiono graficznie zmiany w składzie mineralnym w poszczególnych warstewkach kongrecji zonalnych.

Na podstawie przeprowadzonych badań można przedstawić następującą kolejność krystalizacji minerałów w kongrecjach o budowie zonalnej.

W luźnym niezdiagenezowanym osadzie zachodził rozkład substancji organicznej, w wyniku którego w osadzie gromadziły się kwasy organiczne i  $\text{CO}_2$ . Kwasy te łągowały zaabsorbowane przez ily kationy, jak również rozpuszczały otaczające je węglany. Najłatwiej rozpuszczalnym węglanem jest  $\text{CaCO}_3$  i on w głównej mierze przechodził do roztworu. Wynikiem tych procesów było wytworzenie się środowiska słabo alkalicznego, na powstanie którego miały

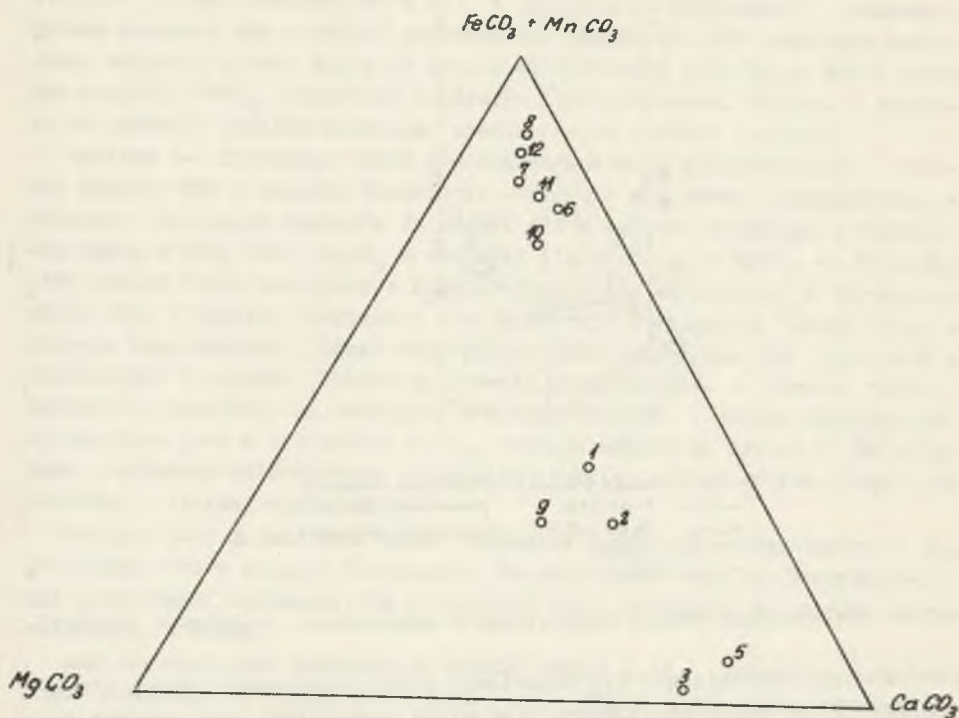


Rys. 6. Wykres zmian składu mineralnego w koncentracjach o budowie zonalnej

również wpływ rozkładające się organizmy, które dostarczały pewne ilości amoniaku. W tak słabo alkalicznym środowisku wytworzyły się warunki dla krystalizacji kalcytu. W późniejszym okresie wskutek zakwaszenia środowiska krystalizował syderyt, wokół poprzednio wytworzonych skupień kalcytu. W ten sposób powstała środkowa warstewka koncentracji.  $CaCO_3$  nie tworzył już w niej samodzielnych minerałów, lecz występował w postaci izomorficznych podstawień w syderycie. Warstewka zewnętrzna charakteryzuje się znaczną zawartością  $Fe_2O_3$  i minerałów ilastych, przy mniejszej ilości syderytu i kalcytu. Powstała ona w późnej diagenecie w osadzie częściowo zlitfikowanym, obejmując w koncentracje otaczające ją minerały ilaste. Wzrost w niej  $Fe_2O_3$  tłumaczyć należy utlenieniem syderytu.

Na uwagę zasługuje zawartość  $Fe_2O_3$  w warstewkach badanych koncentracji. Ilość jego w wewnętrznej i środkowej warstewce utrzymuje się na tym samym poziomie (około 15%), wzrasta natomiast znacznie w warstewce zewnętrznej. Obecność  $Fe_2O_3$  w wewnętrznych warstewkach koncentracji pozwala przypuszczać, że związek ten występował pierwotnie w osadzie jako żel, który uległ później częściowej karbonatyzacji. Wzrost  $Fe_2O_3$  w zewnętrznej warstewce należy tłumaczyć jego obecnością zarówno w formie pierwotnej, jak i wtórnej powstałej w wyniku utlenienia syderytu.

O obecności utworów żelowatych świadczy również obecność bezpostaciowej krzemionki, której najwięcej spotyka się w wewnętrznej warstewce.



Rys. 7. Trójkąt klasyfikacyjny węglanów konkrecji z warstw porębskich

Obliczony skład mineralny węglanów warstw porębskich naniesiono na trójkąt klasyfikacyjny (rys. 7). Z przedstawionej projekcji uwidacznia się znaczne zróżnicowanie węglanów zależnie od facji sedimentacyjnej w jakiej się one tworzyły.

#### Pierwiastki rozproszone

Wyniki oznaczeń pierwiastków rozproszonych w konkrecjach oraz w skałach otaczających przedstawiono w tabl. 6. Jak z przedstawionej tabeli wynika, zawartość pierwiastków rozproszonych uzależniona jest od rodzaju węglanów dominujących w danej konkrecji.

W konkrecjach bogatych w  $\text{CaCO}_3$  dostrzega się wzbogacenie w Sr, w sydereitycznych występuje wzbogacenie w Ni, Cr, V. Wszystkie konkrecje są znacznie zubożałe w pierwiastki rozproszone w stosunku do otaczających je skał ilastych.

## Badania termicznie różnicowe i rentgenograficzne

W próbce p-1 reprezentującej kongrecję z poziomu morskiego, wykazano na podstawie badań rentgenograficznych (rys. 3) obecność faz krystalicznych syderytu zwyczajnego i kalciomanganosyderytu. Występują również refleksy dolomitu. Z krzywej TAR (rys. 2) wynika, że obok syderytu i dolomitu występują w niej pewne ilości pirytu. Dyfraktogram próbki p-2 wskazuje na obecność syderytu i dolomitu, jako faz głównych, pojawiają się również refleksy kaolinitu. W termogramie tej próbki (rys. 2) obok charakterystycznych reakcji dla syderytu, dolomitu i kalcytu, występują również reakcje w 130, 580 i 980<sup>o</sup> wskazujące na obecność składników allofanowych.

Dyfraktogramy warstewek wydzielonych z kongrecji zonalnych potwierdziły obecność w jądrze tych kongrecji kalcytu, syderytu i kalcytu w środkowej, w zewnętrznej - syderytu. W termogramach analizowanych warstewek zaznaczają się obok podstawowych faz węglanowych efekty termiczne związane z rozkładem minerałów ilastych.

Termogramy kongrecji zonalnej (p-13a, b, c) wykazują zróżnicowany charakter. Termogram jądra kongrecji wskazuje na obecność syderytu i kalcytu. Reakcję endotermiczną w 650<sup>o</sup> wiązać należy z obecnością substancji ilastej.

W termogramie warstewki środkowej pojawiają się obok reakcji syderytu również niewielkie przegięcia w 800-900<sup>o</sup> wskazujące na obecność dolomitu. Termogram warstewki zewnętrznej jest typowy dla syderytu.

## Badania spektrofotometryczne w podczerwieni i mikroskopie elektronowym

Badania spektrofotometryczne i badania w mikroskopie elektronowym przeprowadzono dla kongrecji, pochodzących z poziomu morskiego z uwagi na ich złożoną budowę mineralną.

Badania spektrofotometryczne przeprowadzono w zakresie fal o długości 400 do 2000 cm<sup>-1</sup> w KBr. Na rys. 4 przedstawiono przykładowo spektrogram próbki p-2. Na krzywej spektrofotometrycznej stwierdzono obecność maksimum absorpcji wskazujących na syderyt pasma przy 740, 870 i 1450 cm<sup>-1</sup>, dolomit 740 i 1430 cm<sup>-1</sup>, kaolinit 480, 750, 1040, 1100 cm<sup>-1</sup> i kwarc 480 i 540 cm<sup>-1</sup>.

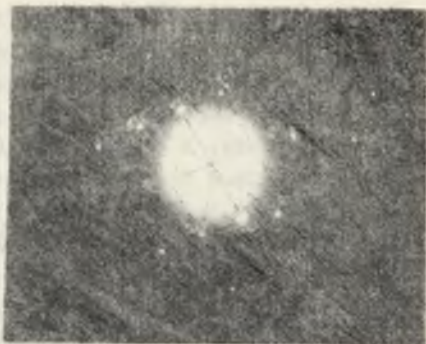
Badania w mikroskopie elektronowym. Badania wykonano na mikroskopie typu JEM 6-A typu JEOL - Japonia.

Na pl. II. fot. 1 przedstawiono konglomerat ziarn węglanowych z próbki p-1, w wyniku badań dyfrakcyjnych wykazano wśród nich kryształy głównie syderytu i kalcytu. Otrzymana dyfrakcja kalcytu wykazuje pewne odchylenia w sieci przestrzennej. Odchylenia te mogą być wynikiem zaburzeń w strukturze krystalicznej. Mogą one również być spowodowane obecnością podstawień izomorficznych (pl. II. fot. 3). Obok kalcytu i syderytu zidentyfikowano bemit (B), którego dyfrakcję ilustruje (pl. II. fot. 2). Wykazano również obecność getytu i lepidokrokitu (pl. II. fot. 4, 5).

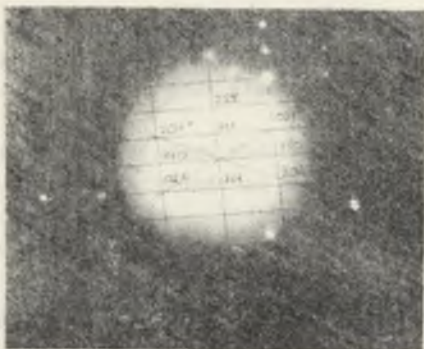




Fot. 1 - Zdjęcie wykonane w mikroskopie elektronowym konglomerat ziaren. K - kryształ kalcytu, B - kryształ berylu. Pow. 40000 x.



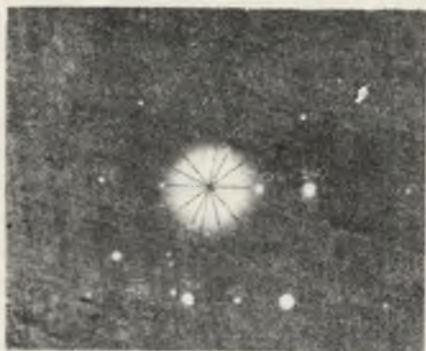
Fot. 2 - Dyfrakcja kryształu berylu - B



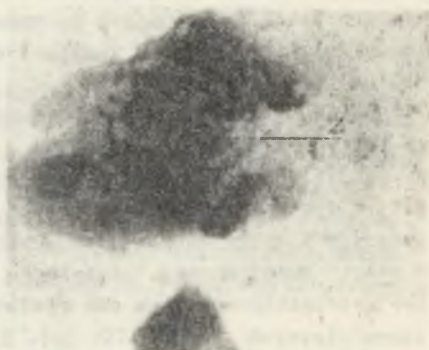
Fot. 3 - Dyfrakcja kryształu kalcytu - K



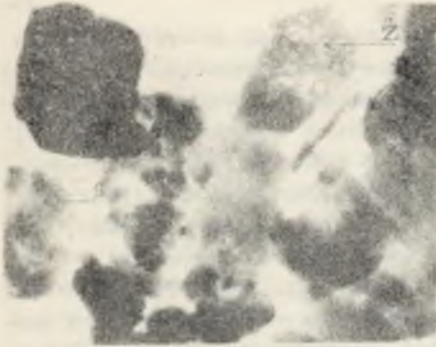
Fot. 4 - Konglomerat minerałów wśród których wyróżniono getyt - g. Pow. 24 000 x.



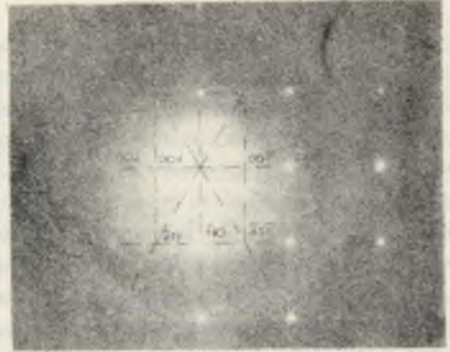
Fot. 5 - Dyfrakcja kryształów getytu i lepidokrokitu.



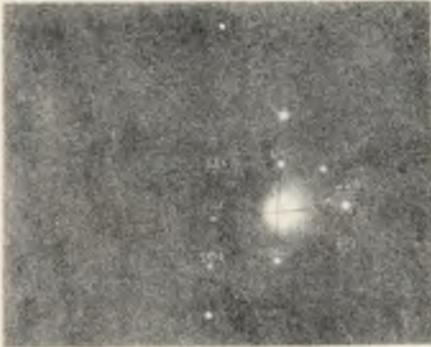
Fot. 6 - Zdjęcie żeluz Pow. 60000 x.



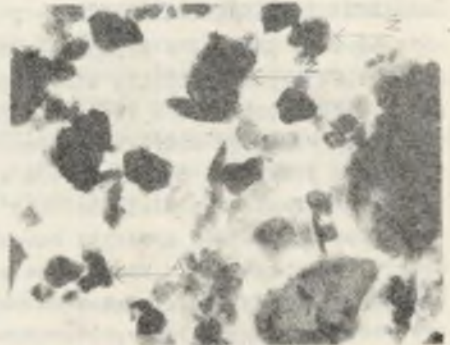
Fot. 1 - Konglomerat ziaren wśród których wyróżniono żele (Ż) oraz syderyt (S) Pow. 42 000 x.



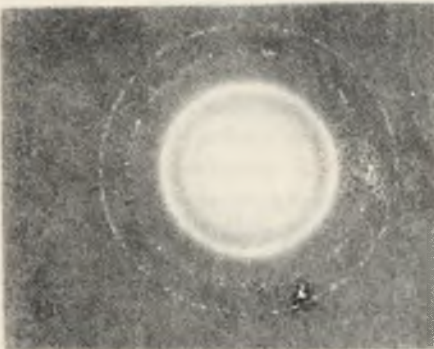
Fot. 2. Dyfrakcja z kryształu syderytu (S)



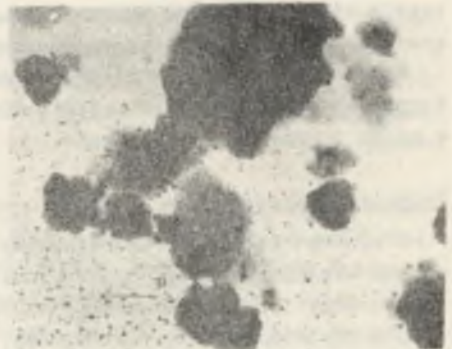
Fot. 3 - Dyfrakcja z kryształu ankierytu (A)



Fot. 4 - Konglomerat ziaren wśród których występuje ankieryt (A) oraz żele (Ż).



Fot. 5 - Dyfrakcja z drobnych kryształów dolomitu D.



Fot. 6 - Agregat ziarn. Wyróżniono dolomit D.

Obrazy mikroskopowe i dyfrakcje próbki p-2 wykazują, że występujący w niej syderyt charakteryzuje się odchyleniami w strukturze (pl. III. fot. 1 2). Związane to jest najprawdopodobniej z izomorficznymi podstawieniami w syderycie. Przeprowadzone badania wykazały również obecność ankierytu, którego dyfrakcję przedstawia (pl. III. fot. 3 i 4). Na szczególną uwagę zasługuje obecność w badanej próbce żeli (pl. II. fot. 6). Na podstawie badań Sho Suzuki [47] dotyczących morfologii żeli, można wnioskować, że są to żele gliniwo-żelazowe. W próbce tej występuje również bemit.

W próbce p-3 zidentyfikowano kalcyt i dolomit (pl. III. fot. 6,5). Występujące tu minerały są zmienne pod względem budowy strukturalnej. W jednych kryształach stwierdzono wysoki stopień uporządkowania struktury, w innych jest ona zaburzona. Również w tej próbce stwierdzono żele glinowo-żelazowe.

### Konkrecje z warstw siodłowych

Konkrecje pobrano w kopalniach Sośnica, Chorzów, Grodziec i Kazimierz Juliusz. W kopalni Sośnica konkrecje występują w stropie pokładu 505, gdzie wykształcone są w formie owalnych skupień w wielkości 2-10cm. Na przełomie wykazują charakterystyczną koncentryczną foliację. W spągu jak i w samym pokładzie 501 występują w formie spłaszczonych soczewek konkrecje ciemnowisniowe o wielkości 4-8 cm.

W kopalni Chorzów syderyty koncentrują się w spagowych partiach pokładu 510. W bezpośrednim spągu tego pokładu stwierdzono ławicę iławca syderytowego o grubości 1,2 m zbudowaną z naprzemianległych warstewek iłowców pozbawionych węglanów i warstewek syderytowych. W dalszej odległości od spągu pokładu 510 (około 5,4 m) występują pojedyncze soczewki, względnie wyklinowujące się warstewki dochodzące do długości 2 m i grubości 10 cm.

W kopalni Grodziec konkrecje występują w spągu pokładu 510. Charakteryzują się one znaczną zmiennością. Tworzą wyklinowujące się warstewki, soczewki i pojedyncze buły miejscami dochodzące do 1 m.

W kopalni Kazimierz Juliusz stwierdzono pojedyncze drobne soczewki syderytowe występujące w obrębie pokładu 510 oraz wśród skał występujących w spągu i stropie tego pokładu.

### Badania mikroskopowe

W wyniku obserwacji mikroskopowych wyróżnić można wśród konkrecji warstw siodłowych kilka typów strukturalnych.

Pierwszy typ przedstawiają konkrecje o strukturze bardzo drobnoziarnistej o wielkości ziaren 0,1-0,01mm. Zawierają zmienne ilości substancji węglowej, stałą domieszkę minerałów ilastych oraz sporadyczne drobne ziarna kwarcu. W niektórych próbkach widoczne są dobrze zachowane skarbonatyzowane tkanki roślinne (pl. I. fot 5). Konkrecje są spękane, a ich szcze-

liny zabliźnione grubokrystalicznym kalcytem. Omówiony typ reprezentowany jest najliczniej, wśród warstw siódzowych.

Drugi typ stanowią skarbonatyzowane iłowce o strukturze oolitowej (pl. I. fot. 6). Zbudowane są z mikrokrystalicznej względnie afanitowej masy ilastej, przeważnie silnie zsyderytowanej. Masa ta wykazuje własności optyczne zbliżone do allofanów. W podstawowej masie występują koncentryczne skupienia oolitów syderytycznych. Budowa oolitów jest złożona. Niektóre są zbudowane z grubokrystalicznych węglanów, inne wykazują obwódki węglanowe, a wewnątrz ich wypełnia substancja ilasta o cechach allofanu. Czasami oolity zbudowane są z koncentrycznie ułożonych warstewek ilastych, w różnym stopniu zkarbonatyzowanych. Niektóre z tych oolitów mają w jądrze załączki krystalizacyjne w postaci ziaren kwarcu lub węgla wokół których krystalizowały węglany.

Trzeci typ przedstawiają konkrecje limonityczno-syderytyczne. Zawierają one przerosty iłowców względnie mułowców znacznie zawęglonych. Minerale węglanowe występują w tym typie w formie nieregularnych skupień, koncentrujących się w pobliżu okruchów węgla. Na wielu ziarnach syderytu wodoczne są ślady jego utlenienia. Z form współwystępowania syderytu i limonitu nie można jednoznacznie odpowiedzieć, czy występujące tu tlenki żelaza są produktem utlenienia syderytu, czy też minerały te były pierwotne i tylko częściowo nie zostały objęte karbonatyzacją.

#### Badania chemiczne

Badaniom chemicznym poddano 14 próbek kierujące się ich zmiennością w budowie makro- i mikroskopowej oraz miejscem ich występowania.

Wyniki analiz chemicznych reprezentatywnych próbek obejmujących wszystkie typy strukturalne oraz wyliczony na ich podstawie skład mineralny i hipotetyczny skład czystych węglanów przedstawiono w tabl. 4.

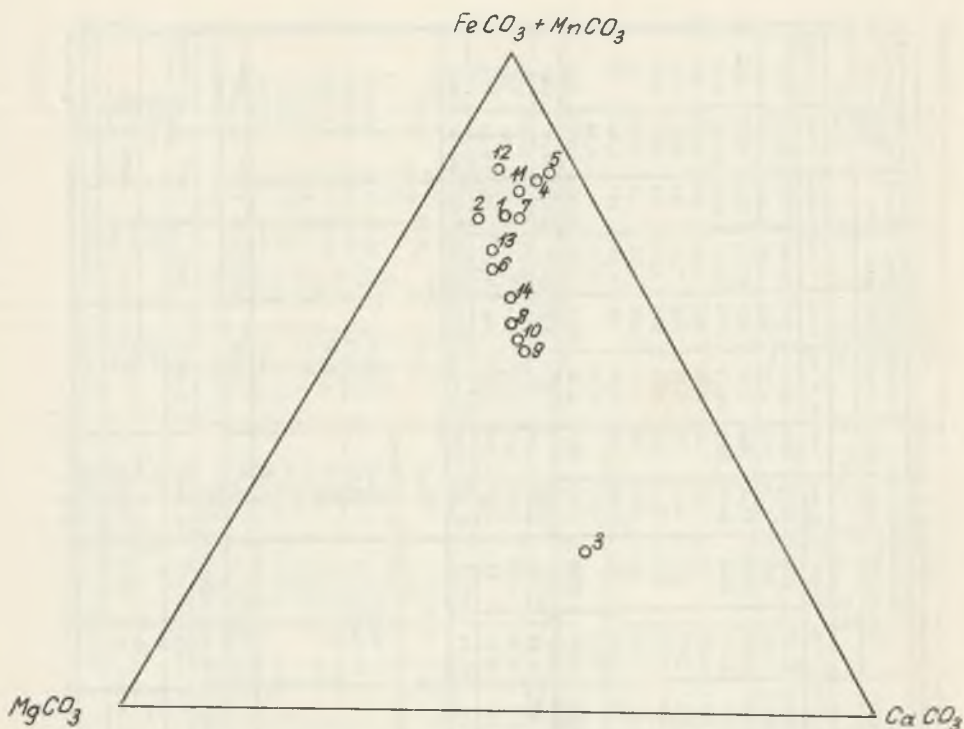
Analiza chemiczna próbki s-1, reprezentującej syderyt mikrokrystaliczny, wskazuje na typowy syderyt ilasty o zawartości FeO ok. 29% przy zawartości CaO = 4,0 i MgO = 2,7%. Zawartość minerałów ilastych wynosi w niej 27%. Pod względem składu chemicznego węglanów wskazuje ona charakter syderytyczny z niewielką domieszką  $MgCO_3$  i  $CaCO_3$ . W trójkącie klasyfikacyjnym (rys. 8) próbka ta mieści się w polu syderytu. Zawartość pirytu jest w niej niewielka.

Próbka s-2 reprezentująca typ oolitowy wykazuje również wysoką zawartość FeO = 27,8% przy zawartości MgO = 3,48 i CaO = 2,38%. Od poprzednio opisanej odmiany różni się wyższą zawartością S. Próbka ta jest wzbogacena w stosunku do próbki s-1 w  $Fe_2O_3$ . Charakterystyczna jest w niej przewaga  $Al_2O_3$  nad  $SiO_2$ . Skład chemiczny węglanów pozwala je zaliczyć do syderytów i izomorficznymi podstawieniami  $MgCO_3$  i  $CaCO_3$ . Obie próbki ze względu na zawartość węglanów mieszczą się w IV klasie klasyfikacji Ruchina.



Analizy chemiczne kongrecji z warstw orzeskich i łaziskich

Pochodzenie próbek	gł.w.456		gł.w. 826		Kopalnia Boże Dary				Kopalnia Sobieski				Kop.Kom.Parys strop p.332/2		Kop. Silesie str. p.211		Kop.Bol.Śmiały spąg p.215	
	0-1		0-6		0-26		0-28		0-33		0-37		0-43		Ł-1		Ł-2	
Składniki	% wag	r.molek	% wag	r.molek	% wag	r.molek	% wag	r.molek	% wag	r.molek	% wag	r.molek	% wag	r.molek	% wag	r.molek	% wag	r.molek
SiO <sub>2</sub>	1340	2023	2903	4790	24,88	4013	17,07	2978	11,02	1836	16,00	2666	5,54	923	11,42	1736	10,10	1663
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,49	830	9,00	880	13,52	1325	4,20	411	8,19	800	9,30	910	4,50	440	3,00	294	4,70	460
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,63	480	4,07	252	11,00	690	12,18	760	22,27	1394	11,00	690	5,20	320	20,34	1273	7,13	442
FeO	34,38	4763	21,40	2972	19,26	2676	32,35	4493	23,47	3246	29,08	3689	42,65	5860	32,56	4524	30,30	4166
Li <sub>2</sub> O	0,75	106	0,90	126	0,60	80	0,70	100	0,39	55	0,30	42	0,80	110	1,20	170	1,00	140
MgO	0,50	124	4,50	1120	1,24	307	1,92	476	3,37	836	3,20	790	2,11	523	1,80	446	6,00	1320
CaO	4,65	865	2,80	500	3,30	590	0,94	168	2,51	446	3,55	620	3,63	640	0,90	161	6,00	1070
Na <sub>2</sub> O	0,10	16	0,07	11	0,24	39	0,22	35	0,30	48	0,15	24	0,20	32	0,25	40	0,15	24
K <sub>2</sub> O	0,75	80	0,80	85	0,61	65	0,84	89	0,40	42	0,45	48	0,30	32	0,95	101	0,20	21
- H <sub>2</sub> O	0,06		0,03		1,20		0,40		1,15		0,80		0,50		0,13		0,52	
+ H <sub>2</sub> O	2,88	1618	2,26	1255	6,08	4046	4,02	2455	5,20	3528	3,60	2440	3,20	2050	4,08	2322	5,80	3600
CO <sub>2</sub>	24,94	5662	18,37	4175	13,40	3046	22,05	5012	20,09	4566	21,00	4779	31,24	7100	23,14	5260	28,10	6386
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,51	36	1,62	110	0,25	18	0,40	28	0,82	57	0,35	29	0,10	7	0,20	14		14
C	81		3,00	2500	1,00	834	0,80	666	0,60	494	0,70	587	0,80	660	0,13	40	0,40	125
S	1,00	312	2,19	687	3,33	1040	1,01	315	0,14	43	0,50	156	0,20	62	0,40	117	0,40	334
<b>Suma:</b>	<b>100,24</b>	<b>16905</b>	<b>100,04</b>	<b>19463</b>	<b>99,91</b>	<b>18769</b>	<b>99,90</b>	<b>17986</b>	<b>99,92</b>	<b>17393</b>	<b>99,98</b>	<b>17665</b>	<b>100,07</b>	<b>18752</b>	<b>100,50</b>	<b>16791</b>	<b>100,30</b>	<b>19785</b>
Zaw. Fe	32,05		19,45		24,86		33,64		33,84		30,29		36,90		39,50		28,52	
Wyliczony z analiz chemicznych skład mineralny kongrecji																		
węglany	64,00		44,44		33,60		56,45		49,63		54,69		70,21		59,34		68,51	
min. ilaste	23,68		24,63		36,53		12,62		24,58		26,18		14,15		9,60		13,96	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · n H <sub>2</sub> O	8,50		4,53		12,80		15,00		15,00		12,20		5,76		23,12		11,75	
piryt	2,12		4,59		7,03		2,14		0,34		1,00		0,42		0,20		0,60	
trwoniarka	2,17		10,03		0,95		12,94		-		5,08		-		7,38		4,50	
o. organiczn.	-		3,00		1,00		0,80		0,60		0,50		0,40		0,50		0,10	
<b>Suma:</b>	<b>100,47</b>		<b>100,02</b>		<b>99,91</b>		<b>99,95</b>		<b>99,92</b>		<b>99,71</b>		<b>99,94</b>		<b>100,20</b>		<b>100,00</b>	
Hipotetyczny skład mineralny węglanów																		
Fe CO <sub>3</sub>	83,55		68,80		74,57		89,09		76,46		76,86		84,68		88,04		66,77	
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,89		3,27		2,82		2,02		0,70		0,87		2,63		3,27		2,35	
Mg CO <sub>3</sub>	1,12		21,17		7,73		7,12		14,17		12,20		8,12		6,34		15,59	
Ca CO <sub>3</sub>	13,44		6,76		14,88		1,77		8,67		10,07		5,58		2,35		15,29	
<b>Suma:</b>	<b>100,00</b>		<b>100,00</b>		<b>100,00</b>		<b>100,00</b>		<b>100,00</b>		<b>100,00</b>		<b>100,00</b>		<b>100,00</b>		<b>100,00</b>	



Rys. 8. Trójkąt klasyfikacyjny węglanów konkrecji z warstw siodłowych

Próbka s-3, reprezentująca typ limonitowo-syderytowy, zawiera znaczną zawartość  $Fe_2O_3$ , przy niskiej zawartości FeO, oraz znaczne ilości minerałów ilastych. Skład chemiczny węglanów charakteryzuje się występowaniem w większej ilości obok  $FeCO_3$ ,  $CaCO_3$  i  $MgCO_3$ . Stosunkowo wysoka zawartość  $CaCO_3$  jest dla warstw siodłowych uznanych za czysto lądowe bardzo charakterystyczna.

#### Pierwiastki rozproszone

Analizowane próbki wykazują pewne wzbogacenie w Ni, V i Cr. Mniej jest w nich natomiast Sr. (tabl. 6).

#### Badania termiczno-różnicowe i rentgenograficzne

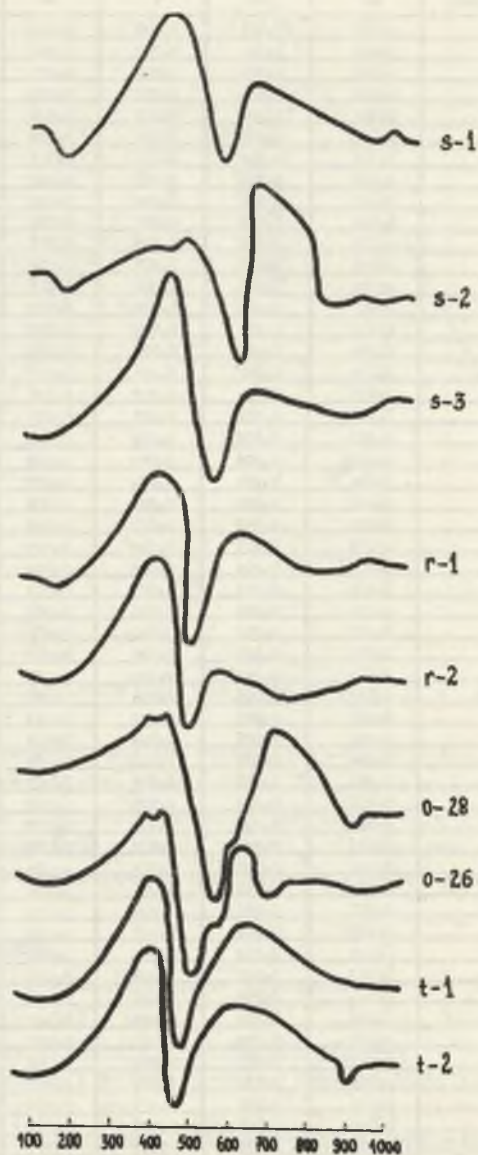
Analizowane chemicznie próbki poddano również badaniom (rys. 9). TAR i rentgenograficznym (rys. 10).

Termogram próbki S-1 wykazuje typowe reakcje syderytu ( $550$  i  $650^{\circ}$ ) wskazujące na jedną fazę krystaliczną.

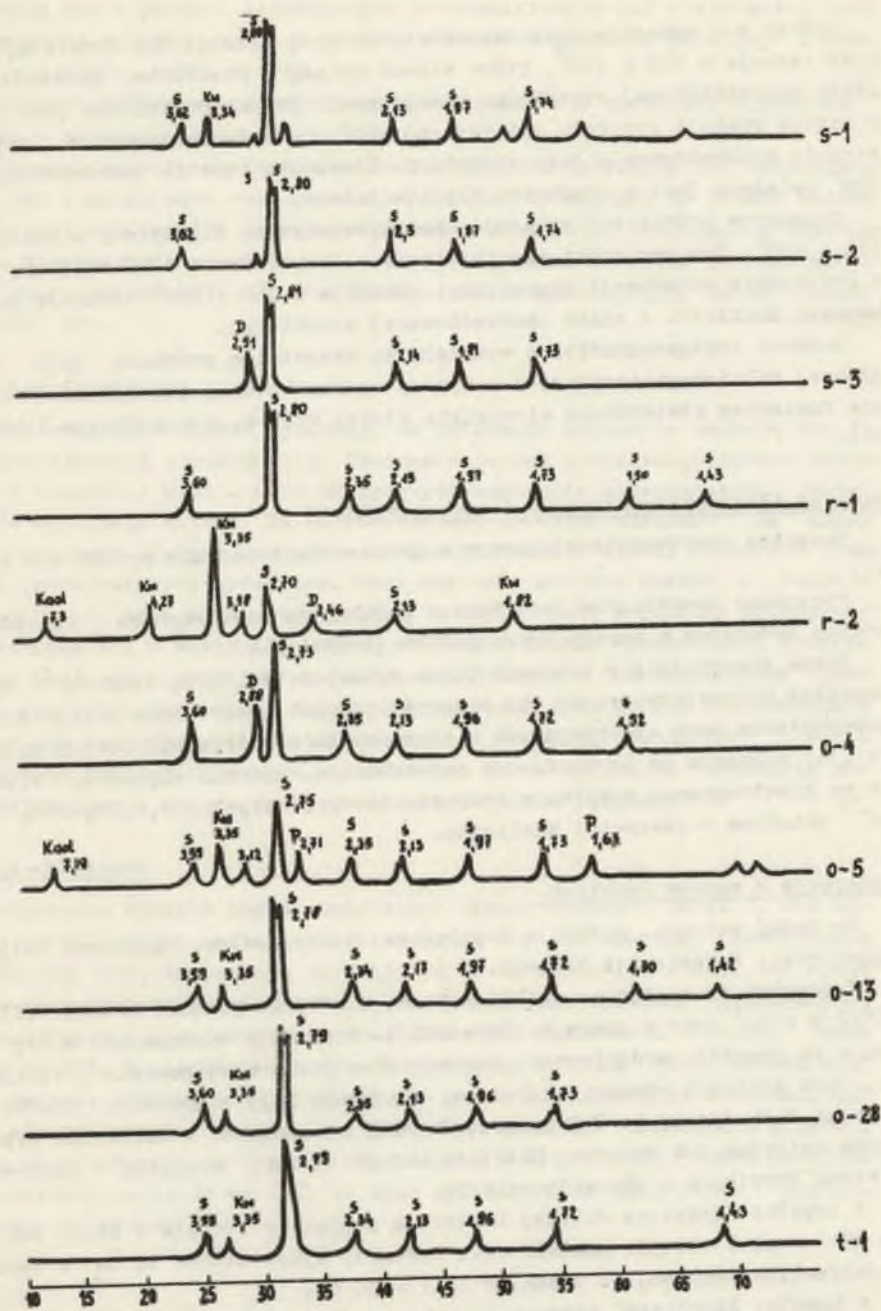
Pierwiastki rozproszone w konkrejach z Górnośląskiego Zagłębia Wąglowego

Nr próbki	Pochodzenie próbki	Ni	Cr	V	Co	Cu	Ba	Zr
c-4	konkrete	0,001	0,002	0,002	0,001	0,003	0,03	0,02
	s. otaczające	0,004	0,002	0,003	0,002	0,005	0,03	0,01
c-7	konkrete	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002	0,02	0,02
	s. otaczające	0,002	0,003	0,002	0,002	0,004	0,03	0,04
c-9	konkrete	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,02	0,03
	s. otaczające	0,003	0,003	0,004	0,002	0,005	0,03	0,03
c-14	konkrete	0,002	0,005	0,004	0,001	0,001	0,01	0,02
	s. otaczające	0,006	0,006	0,005	0,001	0,004	0,03	0,02
c-15	konkrete	0,003	0,006	0,004	0,001	0,002	0,02	0,01
	s. otaczające	0,005	0,008	0,005	0,002	0,003	0,03	0,01
j-2	konkrete	0,003	0,004	0,003	0,002	0,002	0,02	0,01
	s. otaczające	0,006	0,005	0,005	0,002	0,004	0,03	0,02
j-3	konkrete	0,004	0,004	0,002	0,001	0,003	0,02	0,01
	s. otaczające	0,005	0,005	0,004	0,002	0,004	0,03	0,01
k-1	konkrete	0,004	0,005	0,003	0,001	0,002	0,01	0,01
	s. otaczające	0,004	0,006	0,003	0,002	0,004	0,02	0,02
p-1	konkrete	0,002	0,002	0,001	0,001	0,004	0,03	0,01
	s. otaczające	0,002	0,003	0,002	0,001	0,005	0,03	0,02
p-3	konkrete	0,002	0,002	0,001	0,001	0,003	0,03	0,02
	s. otaczające	0,003	0,002	0,002	0,002	0,004	0,03	0,02
p-6	konkrete	0,005	0,004	0,003	0,002	0,003	0,01	0,01
	s. otaczające	0,006	0,006	0,004	0,003	0,005	0,02	0,01
p-9	konkrete	0,002	0,002	0,002	0,002	0,003	0,02	0,02
	s. otaczające	0,003	0,002	0,003	0,002	0,004	0,03	0,02
p-10	konkrete	0,004	0,005	0,004	0,003	0,002	0,01	0,01
	s. otaczające	0,005	0,006	0,005	0,004	0,004	0,02	0,01
p-11	konkrete	0,004	0,003	0,003	0,001	0,003	0,01	0,01
	s. otaczające	0,006	0,006	0,005	0,002	0,004	0,02	0,02
s-1	konkrete	0,005	0,004	0,003	0,002	0,002	0,02	0,01
	s. otaczające	0,006	0,005	0,004	0,003	0,003	0,02	0,01
s-2	konkrete	0,005	0,004	0,004	0,001	0,003	0,01	0,01
	s. otaczające	0,007	0,005	0,004	0,002	0,004	0,02	0,01
s-3	konkrete	0,007	0,005	0,003	0,003	0,003	0,01	0,01
	s. otaczające	0,007	0,005	0,004	0,004	0,004	0,02	0,02
r-1	konkrete	0,004	0,004	0,003	0,002	0,003	0,01	0,01
	s. otaczające	0,005	0,005	0,004	0,003	0,004	0,01	0,01
r-6	konkrete	0,005	0,004	0,003	0,002	0,003	0,01	0,01
	s. otaczające	0,005	0,006	0,004	0,003	0,004	0,02	0,02
r-9	konkrete	0,003	0,005	0,003	0,002	0,003	0,01	0,01
	s. otaczające	0,005	0,005	0,004	0,004	0,003	0,02	0,01
r-13	konkrete	0,005	0,005	0,004	0,001	0,002	0,01	0,01
	s. otaczające	0,007	0,006	0,005	0,003	0,004	0,02	0,02
o-1	konkrete	0,005	0,004	0,002	0,002	0,002	0,02	0,01
	s. otaczające	0,006	0,004	0,004	0,002	0,002	0,02	0,01
o-6	konkrete	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,02	0,01
	s. otaczające	0,005	0,004	0,003	0,003	0,003	0,02	0,01
o-17	konkrete	0,002	0,003	0,002	0,002	0,002	0,01	0,01
	s. otaczające	0,006	0,004	0,003	0,002	0,003	0,02	0,01
o-20	konkrete	0,003	0,003	0,002	0,002	0,003	0,02	0,01
	s. otaczające	0,004	0,004	0,004	0,002	0,003	0,02	0,02
o-33	konkrete	0,004	0,004	0,002	0,002	0,003	0,02	0,01
	s. otaczające	0,005	0,005	0,004	0,003	0,003	0,02	0,01
o-37	konkrete	0,001	0,002	0,003	0,003	0,002	0,02	0,01
	s. otaczające	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,02	0,01
z-1	konkrete	0,004	0,004	0,003	0,002	0,002	0,02	0,01
	s. otaczające	0,005	0,004	0,003	0,002	0,002	0,02	0,01
z-2	konkrete	0,004	0,003	0,003	0,001	0,002	0,03	0,01
	s. otaczające	0,005	0,005	0,003	0,002	0,002	0,02	0,01





Rys. 9. Krzywe termiczno-różnicowe konkretacji z warstw siodłowych, rudz-  
kich, orzeskich i łaziskich



Rys. 10. Rentgenogramy konkrecji z warstw siódłowych, rudzkich, orzeskich i łaziskich

Próbka s-2 wykazuje obok charakterystycznej reakcji dla syderytu, również reakcje w 150 i 510<sup>o</sup>, które wiążąc należy z rozkładem kaolinitu o słabo uporządkowanej strukturze wewnętrznej. Charakterystyczne jest przesunięcie reakcji rozkładu syderytu do 590<sup>o</sup>, co może świadczyć o wysokim stopniu uporządkowania jego struktury. Niewielka reakcja endotermiczna w 409<sup>o</sup> związana jest z rozkładem tlenków żelaza.

Termogram próbki s-3 wykazuje charakterystyczne dla syderytu reakcje w 530 - 600<sup>o</sup>. Znaczny efekt egzotermiczny w temperaturze 400<sup>o</sup> związany jest z obecnością substancji organicznej. Reakcje w 150 i 980<sup>o</sup> wskazują na obecność kaolinitu o słabo uporządkowanej strukturze.

Badania rentgenograficzne wykazały we wszystkich próbkach jako fazy głównej kalciomagnezsyderytu o wysoko uporządkowanej strukturze. W formie domieszek stwierdzono niewielkie ilości kwarcu, a w próbce s-3 kaolinit.

#### Badania spektrofotometryczne w podczerwieni

Badaniom spektrofotometrycznym w podczerwieni poddano próbkę s-1 (rys. 4).

Otrzymany spektrogram jest bardzo podobny do spektrogramu niektórych odmian syderytów z warstw gruszowskich (próbka g-6).

Pasma absorbcyjne w zakresie liczb falowych 740, 870, 1440 cm<sup>-1</sup> są w zasadzie charakterystyczne dla syderytu. Jednak obserwowane w tej próbce przesunięcia pasm absorbcyjnych w stosunku do spektrow wzorcowych syderytu (35) wskazują na izomorficzne podstawienia, głównie magnezem. Widoczne na spektrogramie maksima w zakresie liczb falowych 475, 570, 810, 1050 cm<sup>-1</sup> świadczą o obecności kaolinitu.

#### Konkrecje z warstw rudzkich

Do badań pobrano próbki w kopalniach: Szczygłowice, Kazimierz Juliusz, Szombierki, Makoszowy i Silesia.

W kopalni Szczygłowice próbki pobrano w stropie pokładu 404/1, 403/1, 403/2 i 415/2 oraz w spągu pokładu 403/2. Konkrecje występujące w tej kopalni są znacznie zróżnicowane pod względem formy występowania i wielkości. Obok drobnych skupień od 1-2 cm, występują buły o średnicy 50-100 cm i wadze dochodzącej do 300 kg. Często buły są spękane, a szczeliny wypełnione kalcytem lub kwarcem. Niekiedy kalcyt tworzy wewnątrz konkrecji większe skupienia o charakterze druz.

W kopalni Kazimierz Juliusz konkrecje pobrano w stropie i spągu pokładu 401 oraz w stropie pokładu 402. Syderyty wykształcone są tu w formie pojedynczych konkrecji o średnicy od 1 - 30 cm.

W kopalni Szombierki pobrano konkrecji z bezpośredniego spągu pokładu 414/1 oraz ze skał występujących w spągu i stropie pokładów 407/1 i 410.

Występują one w postaci pojedynczych nieprawidłowych buł o wielkości 1-10 cm, rzadziej spotyka się je w postaci warstewek grubości paru cm, a długości sięgającej kilka metrów.

W kopalni Makoszowy pojedyncze próbki syderytu o wielkości 0,5-10 cm pobrano w stropie i spągu pokładu 401.

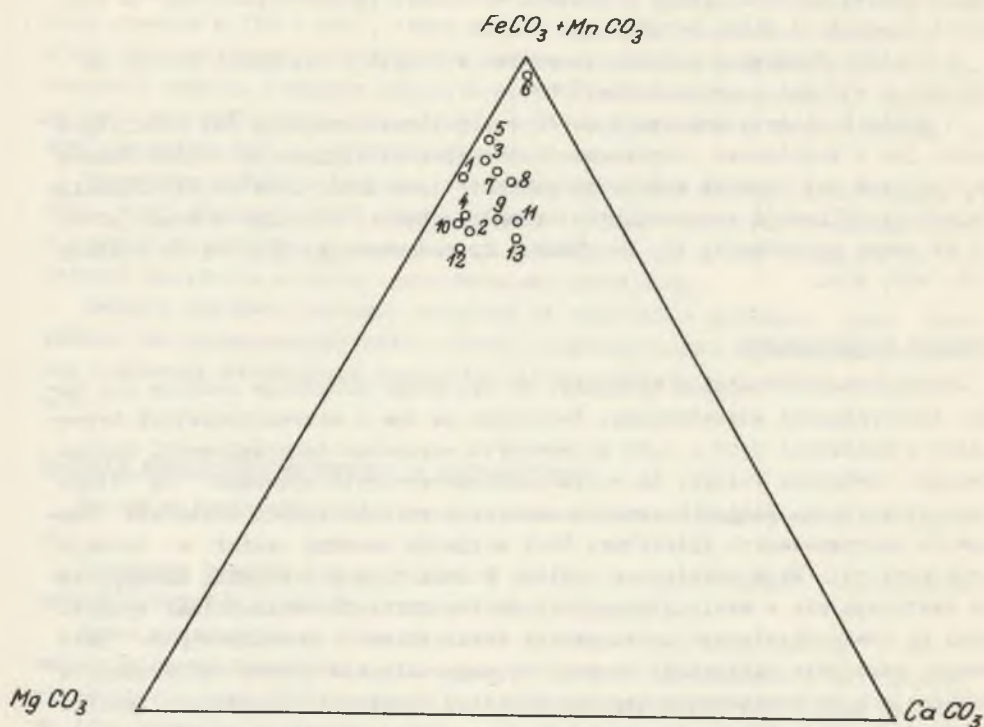
W kopalni Silesia występują zarówno regularne horyzonty buł syderyticznych, jak i pojedyncze rozproszone konkracje. Ze względu na trudną budowę geologiczną tej kopalni numeracja pokładów jest tutaj lokalna, nie odpowiadająca klasyfikacji przyjętej dla całego zagłębia. Do badań pobrano próbki ze spągu pokładu 23, 27, 29. Według K. Kruszewskiej [25] są to pokłady 403, 408, 410.

#### Badania mikroskopowe

Przeprowadzone badania wykazały, że opisywane konkracje cechują się dużą jednorodnością strukturalną. Zbudowane są one z mikroziarnistych kryształów o wielkości 0,01 - 0,05 mm syderytu względnie syderoplezytu. Spora-dycznie występuje kalcyt. Na wielu ziarnach syderytu widoczne są ślady jego utlenienia. Badane konkracje zawierają znaczne ilości szczątków fuzytowych impregnowanych syderytem. Obok węglanów znaczny udział w budowie tych konkracji mają kaolinit i illit. W konkracjach z kopalni Szczygłowiec dostrzega się w masie ilastej krystality zbliżone własnościami optycznymi do kwaśnych plagioklazów. Stałym składnikiem sferosyderytów jest kwarc, względnie chalcedon. Szczególne nagromadzenie kwarcu stwierdzono w konkracjach pochodzących z kopalni Silesia. Formy morfologiczne kwarcu wskazują na jego autogeniczne pochodzenie. Skład mineralny uzupełnia piryt występujący w formie drobnych nieprawidłowych skupień.

#### Badania chemiczne

Zestawienie wyników badań chemicznych przedstawiono w tabl. 4. Jak wynika z przytoczonych analiz, charakteryzują się one znaczną zawartością węglanów ok. 60%, co pozwala je zaliczyć do IV klasy (44). Obok FeO występuje w nich znaczna zawartość  $Fe_2O_3$ , co potwierdza wykazany mikroskopowo pewien stopień utlenienia syderytu. Zawartość substancji ilastej waha się od 20-30%. W niektórych próbkach występuje znaczna ilość potasu oraz sodu. Badania mikroskopowe wykazały, że potas związany jest w postaci illitu, sól natomiast w postaci krystalitów skaleni. Zawartości pirytu i kwarcu są w badanych syderytach niewielkie. Z wyliczonego składu chemicznego czystych węglanów wynika, że mają one charakter syderytowy względnie syderoplezytowy (rys. 11).



Rys. 11. Trójkąt klasyfikacyjny węglanów konkretacji z warstw rudzkich

#### Pierwiastki rozproszone

Wynik analiz chemicznych pierwiastków rozproszonych Ni, Co, V, Cr, Ba, Sr, Cu, zestawiono w tabl. 6. Zawartość tych pierwiastków w poszczególnych konkretacjach jest do siebie zbliżona. W stosunku do skał otaczających, konkretacje, są znacznie uboższe w te pierwiastki.

#### Badania termicznie różnicowe i rentgenograficzne

Termogramy badanych próbek są do siebie bardzo zbliżone. Potwierdzają one badania mikroskopowe i chemiczne, że głównymi składnikami badanych konkretacji są syderyt (efekty termiczne 400–500°) oraz kaolinit (efekty w 130, 590 i 980°) o słabo uporządkowanej strukturze wewnętrznej (rys. 9).

Badania rentgenograficzne wykazały, że zawarty w konkretacjach syderyt należy zaliczyć do kalciomagnezsyderytu. Potwierdziły one również obecność w badanych konkretacjach kaolinitu o słabo uporządkowanej strukturze wewnętrznej oraz kwarcu (rys. 10).

### Konkrecje z warstw orzeskich

Próbki do badań pobrano z otworu wiertniczego wykonanego w Warszowicach jak również z kopalń: Silesia, Bolesław Śmiały, Boże Dary, Mortimer Porąbka, Sobieski, Lenin (Wesoła) oraz Komuna Paryska.

Otwór wiertniczy w Warszowicach odsłania warstwę orzeskie od głębokości 407 - 1542 m, obejmując serię skalną od skał stropowych pokładu 330 do spągu pokładu 363. W odcinku tym stwierdzono 140 poziomów sydereitycznych. Najliczniej spotyka się konkrecje wśród iłowców i mułowców. Wielkość ich waha się od 1 do 30 cm o. Wykazują barwę brunatno szarą. Miejscami są spękane, a szczeliny wypełnione są kalcytem, kwarcem, rzadziej pirytem. Na licznych konkrecjach widoczne są odciski stigmarii. Wśród piaskowców konkrecje występują sporadycznie, tworząc drobne skupienia o wielkości od 1 do 5 cm i barwie brunatno-czerwonej.

W kopalni Silesia konkrecje syderytowe wykazują przeważnie horyzontalne rozprzestrzenienie. Do badań pobrano próbki ze stropów i spągów pokładów 6, 8 i 12.

W kopalni Bolesław Śmiały syderyty występują w formie pojedynczych skupień jak i płatów (soczew). Długość płatów jest zmienna wahająca się od 20 - 30m, a czasami dochodząca do 70 m, a ich grubość wynosi od 5 do 30 cm, w niektórych miejscach spotyka się zgrubienia dochodzące do 90 cm. Próbkę do badań pobrano z płatu syderytowego występującego poniżej pokładu 308, w obrębie upadowej Bujaków. Wykazuje on w tym miejscu miąższość 90 cm.

W kopalni Boże Dary syderyty koncentrują się w większej ilości w sąsiedztwie pokładów 308, 310, 312, 315 i 317. Są to pojedyncze konkrecje o rozmiarach 3 x 5 x 10 cm.

W kopalni Mortimer Porąbka pobrano konkrecje w obrębie stropowych i spagowych warstw pokładu 364. Tworzą one niewielkie soczewki i pojedyncze skupienia.

W kopalni Sobieski opróbowano syderyty w spągu pokładów 318, 321, 324, 334 oraz w stropie pokładu 361. Występują one w formie pojedynczych konkrecji o budowie sferycznej jak również soczew i płatków o strukturze zbitiej.

W kopalni Lenin próbki pobrano w stropie pokładów 318, 334. Na uwagę zasługuje syderyt ze stropu pokładu 334, gdzie tworzy płat grubości 20 i długości 350 cm. Budowa tego płatu jest zmienna. W części stropowej wykazuje on strukturę zbitą, w spagowej jest bardziej zapiaszczony, przez co struktura jego przyjmuje charakter gruzełkowaty. Ponadto w kopalni tej występują pojedyncze konkrecje towarzyszące prawie wszystkim pokładom węgla.

W kopalni Komuna Paryska opróbowano syderyty w stropie pokładu 332/2 i w spągu pokładu 342/3. Obok pojedynczych drobnych konkrecji występują płaty, rozprzestrzeniające się na obszarach od kilku do kilkuset m<sup>2</sup> o miąższości od 20 - 60 cm.

## Badania mikroskopowe

Badane kongregacje są znacznie zróżnicowane pod względem strukturalnym. Najliczniej reprezentowane są syderyty o strukturze zbitej, o wielkości syderytu 0,01 do 0,05 mm. Obok syderytu i kalcytu widoczne są drobne skupienia getytu względnie lepidokrokitu. Zawierają zmienne ilości kaolinitu i illitu. W niektórych kongregacjach występuje znaczna domieszka kwarcu. Detryt węglowy tworzy nieprawidłowe skupienia, wyróżniono tu witryt oraz rzadziej fuzyt z zachowaną budową komórkową. Odmiana ta charakteryzuje się obecnością licznych żyłek wypełnionych grubokrystalicznym kalcytem (pl. IV fot. 1). Na ich brzegach występuje kalcyt ciemny, natomiast środkowe partie wypełnione są kalcytem bezbarwnym. Rzadziej występują żyłki kalcyto-wo-chalcedonowe.

Drugą odmianę stanowią kongregacje o strukturze gruzełkowej. Odmiana ta cechuje się znaczną zawartością dobrze zachowanych fragmentów fuzytu. Liczne są tu również ziarenka kwarcu terrygenicznego. Substancja węglanowa - syderytowa występuje najczęściej w formie kulistych skupień, wewnątrz których często występują fragmenty węgla lub drobne ziarenka kwarcu. Opisana budowa wskazuje, że krystalizacja węglanów następowała wokół znajdujących się w osadzie ośrodków krystalizacyjnych, jakimi były kwarc i substancja organiczna. Obok syderytu występuje w tej odmianie również getyt. Kongregacje zawierają liczne nieprawidłowe spękania.

Trzecią odmianę stanowią kongregacje o strukturze grubiej krystalicznej. Zbudowane są one z prawidłowo wykształconych romboedrycznych kryształów syderytu o wielkości 0,05 - 0,2 mm, spojonych zbitą masą węglanowo-ilastą. Budowa tych kongregacji wskazuje, że tworzyły się one w dwóch etapach. W pierwszym etapie wykryształizowały romboedry syderytu, a następnie drobnoziarnista masa węglanowa. Często drobne węglany (drugiej generacji) są wypierane przez chalcedon. Kongregacje o strukturze grubiej krystalicznej zawierają znaczne ilości substancji organicznej (pl. IV. fot. 2 i 3). Również liczne są w nich żyłki wypełnione kalcytem, chalcedonem lub kwarcem.

Kongregacje występujące wśród piaskowców charakteryzują się jak już wspomniano strukturą zbitą i barwą brunatnoczerwoną. Zbudowane są one głównie z getytu, a tylko sporadycznie spotyka się w nich skupienia węglanów. Są one znacznie uboższe w substancję organiczną niż kongregacje występujące wśród iłowców i mułowców. Licznie występuje w nich kwarc zarówno detrytyczny, jak i autogeniczny.

## Badania chemiczne

Do badań chemicznych wytypowano 43 kongregacje pochodzące z różnych poziomów stratygraficznych warstw orzeskich. Wyniki niektórych analiz oraz wyliczony skład mineralny i hipotetyczny skład czystych węglanów zestawiono w tabl. 5.



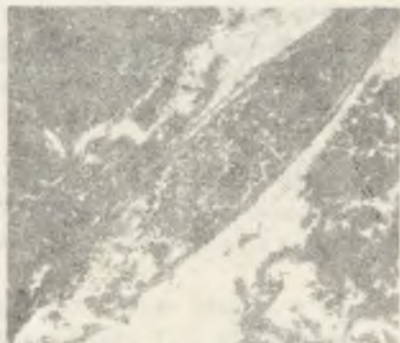
Fot. 1 - Konkrecje z warstw orzeskich. Widoczny przekrój żyłki. Wnętrze (pole ciemne) zajmuje opal, brzegi - (pola jasne) - kalcyt.



Fot. 2 - Konkrecje z warstw orzeskich. Widoczna dobrze zachowana tkanka organiczna. Komórki wypełnione węglanami. Nikole równoległe Pow. 80 x.



Fot. 3 - Konkrecje z warstw orzeskich. Wśród węglanów dobrze zachowana makrospora. Nikole równoległe. Pow. 60 x.



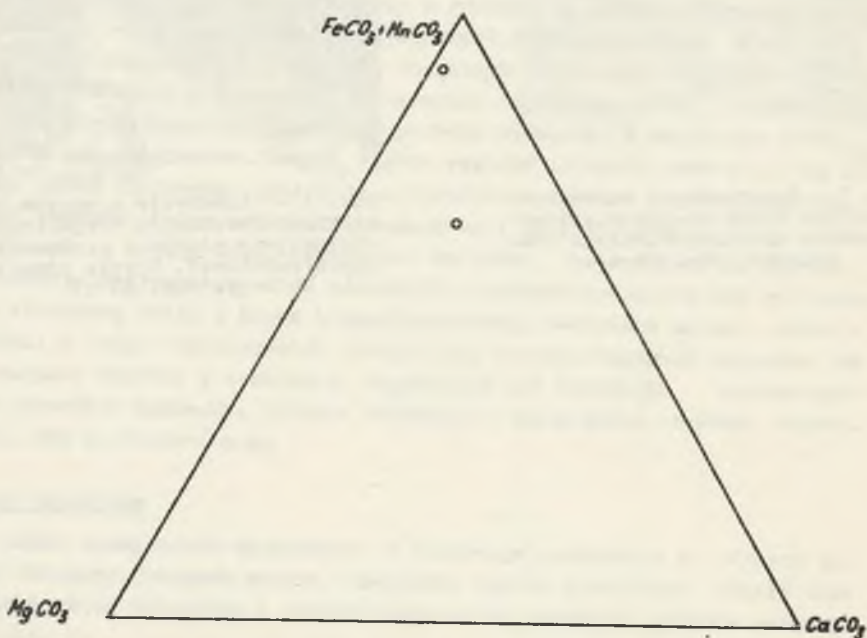
Fot. 4 - Konkrecje z warstw łąziskich. Substancja organiczna występuje w postaci równoległych warstewek. Nikole równoległe Pow. 80 x.



Wszystkie badane kongrecje charakteryzują się znaczną zawartością substancji węglanowej od 33,60 do 79%. Na podstawie klasyfikacji L. Ruchina należy je zaliczyć do II i IV grupy.

Podobnie, jak w kongrecji ze starszych poziomów stratygraficznych, cechują się one zmienną zawartością  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Związek ten występuje w kongrecjach noszących ślady utlenienia jak również w utworach, w których mikroskopowo nie stwierdzono tego procesu. Wskazywałoby to znowu na dwie generacje:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pierwotną oraz wtórną, powstałą w wyniku utlenienia syderytu. Wszystkie próbki zawierają zmienne ilości minerałów ilastych od 2,68 do 36,53%. Znaczna jest w niektórych próbkach zawartość  $\text{K}_2\text{O}$  świadcząca o obecności illitu. Potas mógł być częściowo dostarczony do sedymentu z rozkładającej się substancji organicznej. Zawartość wolnej krzemionki jest zmienna, dochodzi do 18%. Zawartość siarki utrzymuje się na poziomie podobnym do innych warstw stratygraficznych. W niektórych próbkach dostrzega się wzbogacenie w fosfor. Przeprowadzone badania nie wykazały obecności żadnego minerału fosforowego, prawdopodobnie znajduje się on w postaci amorficznej. Prawie we wszystkich próbkach znajduje się rozproszona substancja węglowa.

Z wyliczonego składu czystych węglanów wynika, że badane kongrecje mają w przeważającej większości charakter syderytyczny z niewielkimi domieszkami  $\text{MnCO}_3$  i  $\text{MgCO}_3$  (rys. 12).



Rys. 12. Trójkąt klasyfikacyjny węglanów kongrecji z warstw orzeskich.

### Pierwiastki rozproszone

Pod względem zawartości pierwiastków rozproszonych konkracje z warstw orzeskich są zbliżone do konkracji z poprzednio opisanych warstw. Charakterystyczna jest w nich jedynie podwyższona zawartość baru w stosunku do konkracji z warstw starszych (tabl.6).

### Badania termiczno różnicowe i rentgenograficzne

Krzywe termiczno różnicowe konkracji z warstw orzeskich są do siebie bardzo podobne, dlatego też załączono przykładowo tylko dwie (rys. 9).

Termogramy analizowanych próbek wskazują, że dominującym minerałem w tych skałach jest syderyt ( $400-550^{\circ}$ ). Obok syderytu obecne są w nich minerały ilaste ( $130^{\circ}$  i  $650^{\circ}$ C) i substancja organiczna ( $200-400^{\circ}$ C).

Przeprowadzone badania rentgenograficzne (rys. 10) wykazały, że badane konkracje zbudowane są głównie z jednej fazy krystalicznej - syderytu. Charakterystyczne rozdwojenie refleksów przy  $2,75 \text{ \AA}$  wskazują na izomorficzne podstawienia Ca, Mg i Mn. W niektórych próbkach poza syderytem stwierdzono również dolomit. Na rentgenogramach widoczne są również refleksy kaolinitu i kwarcu.

### Konkracje z warstw łaziskich

Warstwy łaziskie są bardzo ubogie w konkracje syderytyczne. Sporadycznie spotyka się je wśród iłowców. Tworzą kuliste lub elipsoidalne skupienia, barwy szarej z brunatnym odcieniem. Makroskopowe wykazują budowę jednorodną.

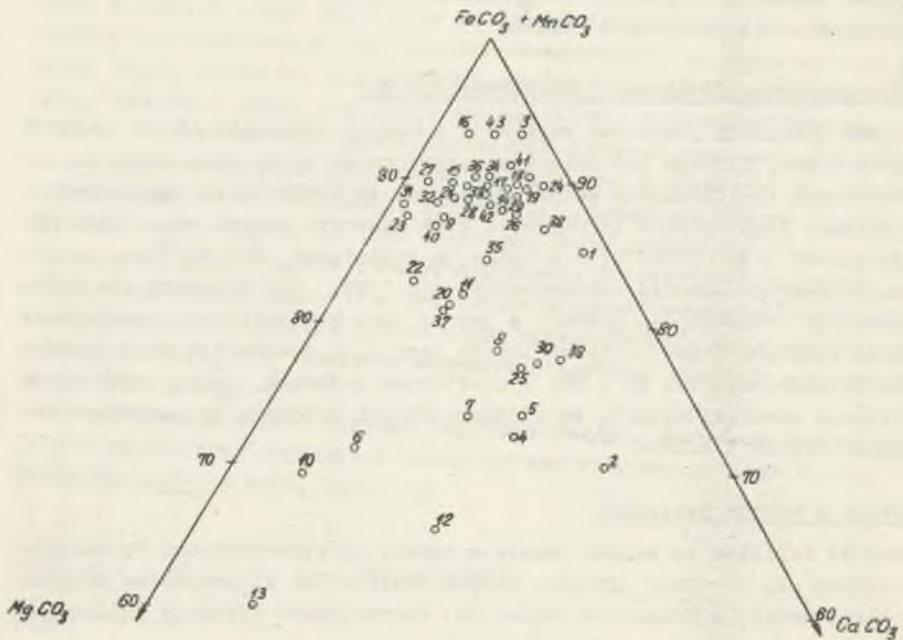
Do badań pobrano próbki z kopalni Silesia i Bolesław Śmiały. W kopalni Silesia występują one w bezpośrednim stropie pokładu 211, gdzie tworzą elipsoidalne skupienia o wielkości  $5 \times 7 \times 4 \text{ cm}$ , w kopalni Bolesław Śmiały występują w spągu pokładu 215. Wykazują wielkość  $3 \times 2 \times 5 \text{ cm}$ .

### Badania mikroskopowe

Badane konkracje charakteryzują się strukturą mikroziarnistą. Zbudowane są z syderytu, obok którego występuje w niewielkich ilościach kalcyt. Kryształy syderytu są miejscami utlenione, co wyraźnie uwidacznia się w pobliżu spękań konkracji. Z minerałów ilastych obok kaolinitu występuje illit. Skład mineralny uzupełniają kwarc, piryt oraz substancja organiczna (pl. IV.fot. 4). Spękania i szczeliny zablożone są kalcytem i kwarcem.

### Badania chemiczne

Pod względem chemicznym charakteryzują się wysoką zawartością FeO i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (tabl.5). Zawartość węgla wynosi 0,5%. Ponadto oznaczono w nich nie wielkie ilości fosforu i siarki. Wśród węglanów dominuje syderyt. Pod względem zawartości węglanów zaliczyć je należy do IV klasy (rys. 13).



Rys.13. Trójkąt klasyfikacyjny węglanów kongrecji z warstw łaziskich

Analizy chemiczne pierwiastków rozproszonych wykazały duże podobieństwo do zawartości tych pierwiastków w kongrecjach z warstw orzeskich, niemniej jednak dostrzega się w badanych próbkach pewne wzbogacenie w Ba (tabl. 6).

#### Badania termiczno-różnicowe i rentgenograficzne

Badania termiczno-różnicowe i rentgenograficzne potwierdziły obecność w tych skałach fazy krystalicznej - syderytu obok niewielkich ilości kalcytu (rys. 9 i 10).

#### Sferosyderyty ilaste jako surowiec hutniczy

Sferosyderyty występujące na Górnym Śląsku w karbonie produkcyjnym były w latach osiemdziesiątych ubiegłego stulecia przedmiotem eksploatacji górniczej. Wobec wyczerpania się tych rud w partiach przypowierzchniowych karbonu, gdzie były wydobywane systemem odkrywkowym przerwano ich eksplo-

Rozprzestrzenienie rudy w formie płatów syderytu  
 o miąższości bilansowej (wg dokumentacji)

Kopalnia	pokład - odległ. od pokładu	pow.pł. w 1000 m <sup>2</sup>	miąż- szość rudy	objętość rudy w m <sup>3</sup>	zasoby w t	zaw. Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Uwagi
Jaworzno	str.327-2,65 m	500	0,25	125,000	375,000	29,56	14,41			
"	str.337-8,60 m	530	0,35	185,000	555,000	38,12	9,81			
Komuna Paryska	sp.312/2-5,40m	819	0,35	286,650	859,950					
"	sp.342/3-1,50m	1.080	0,37	399,600	1.198,800	41,33	5,54	0,63	1,11	
"	str.356-7,80 m	1.140	0,27	307,800	923,400					
"	str.363-3,35 m	304	0,45	136,800	410,400	40,41	5,31	1,33	1,62	
Bolesław Śmiały	sp.326-4,00 m	375	0,30	112,500	447,500					
"	sp.308-0,90 m	75	0,25	18,750	56,250	28,47	22,89			
Klimontów	str.378-3,61 m	352	0,23	80,960	242,880					
"	str.380-3,72 m	316	0,27	85,320	255,960					
Mortimer I	sp.386-4,85 m	40	0,55	22,000	66,000					
Porąbka II	str.404-2,40 m	93	0,40	37,200	111,600					
Mysłowice	str.344/2-9,45m	66	0,26	17,160	51,480					
"	sp.344/2-12,10m	110	0,37	40,700	122,100					
"	sp.347-2.10 m	20	0,20	5,000	15,000					
"	sp.344/2-16,29 m	66	0,27	17,820	53,460					
Wieczorek	str.361/1-6,42 m	220	0,30	72,600	217,800					
"	str.361/1-1,50 m	68	0,20	13,600	42,800					
"	sp.404/1-5,00 m	39	0,45	17,550	52,650					
Jaworzno	sp.334	2700	0,37	999,000	2.997,000	24,94	26,49			
Suma:					<u>8.605,530</u>					syderyt piaszczy- sty

atacją. Przedstawione badania wykazały, że syderyty występują we wszystkich poziomach stratygraficznych karbonu. Najczęściej jednak spotyka się je w formie skupień niewielkich rozmiarów. Wyjątek stanowią warstwy orzeskie, gdzie utwory te tworzą soczewy o znacznym nieraz rozprzestrzenieniu horyzontalnym. Regionem szczególnie uprzywilejowanym pod względem zawartości tych rud jest Zagłębie Dąbrowskie oraz niektóre kopalnie należące do Zjednoczenia Jaworznicko Mikołowskiego. Wykonana w 1969 r. dokumentacja geologiczna [67] tych rud wykazała, że w szeregu kopalniach występują warstwy syderytów, pozwalające na podjęcie ich eksploatacji dla celów hutniczych. Łączne zasoby tych rud wynoszą 8605530 t (tabl. 7).

Skład chemiczny rud jest również korzystny, gdy utwory te charakteryzują się wysoką zawartością Fe przy stosunkowo niewielkiej ilości szkodliwych składników jak S, Si, Al.

Ekonomiczna opłacalność wydobycia tych rud znacznie wzrosnie, jeśli weźmiemy pod uwagę niewielki koszt ich eksploatacji. Jak z tabl. 7 wynika, rudy te występują zwykle w sąsiedztwie pokładów węglowych i ich eksploatacja nie wymagałaby większych nakładów inwestycyjnych.

#### Wyniki z przeprowadzonych badań

1) Badaniom petrograficznym poddano konkretne syderytyczne występujące w Zagłębiu Węglowym Górnego Śląska. Przy badaniach stosowano: analizę mikroskopową, chemiczną, termiczno-różnicową, rentgenograficzną, spektrofotometrię w podczerwieni i analizy wykonane przy użyciu mikroskopu elektrycznego.

2) Konkrecje syderyticzne występują we wszystkich poziomach stratygraficznych karbonu produktywnego. Najliczniej spotyka się je w warstwach orzeskich, najmniej w warstwach łaziskich. Najczęściej występują wśród ilowców rzadziej wśród mułowców, a do rzadkości należą konkretne występujące wśród piaskowców.

3) Wielkość konkretnej jest zmienna. Obok skupień o wielkości milimetrów, występują buły, których średnica dochodzi do 1,50 m. Najczęściej spotyka się je w formie pojedynczych skupień, niemniej w warstwach orzeskich występują syderyty tworzące większe soczewy, a nawet pokłady, nieraz o dużym rozprzestrzenieniu horyzontalnym.

4) Konkrecje z warstw gruszowskich wykazują wysoką zawartość glinokrzemianów i wolnej krzemionki. Wśród węglanów przeważa syderyt, w którym w formie izomorficznych podstawień występują  $MnCO_3$ ,  $MgCO_3$  i  $CaCO_3$ . Wyjątek stanowią próbki g-4, g-8, g-9, w których zawartość  $CaCO_3$  i  $MgCO_3$  jest znaczna i łącznie przewyższa zawartość  $FeCO_3$ , przez co konkretne te mają charakter kalcytowo-dolomityczny.

Zawartość  $MnCO_3$  jest niewielka i w składzie kongrecji nie odgrywa większej roli. We wszystkich próbkach występuje węgiel oraz piryt. Zawartość alkaliów jest nieznaczna. Są one prawdopodobnie zaabsorbowane przez glinokrzemiany. W niektórych tylko próbkach występuje podwyższona ilość potasu, co związane jest z obecnością w nich illitu. Zawartość Sr jest zmienna, a jego najwyższe koncentracje stwierdzono w próbkach pochodzących z horyzontów morskich. Zawartość Ba jest stale wyższa od zawartości Sr.

5) Warstwy jakłowieckie są znacznie uboższe w kongrecje niż warstwy gruszowskie. Pod względem budowy kongrecji te nie wykazują w stosunku do kongrecji z warstw gruszowskich większych różnic. Obecność większych ilości  $CaCO_3$  w niektórych próbkach należy tłumaczyć obecnością kalcytu (II), wypełniającego szczeliny i spękania. Zawartość siarki jest nieco niższa niż w kongrecjach z warstw gruszowskich. Zawartość alkaliów jest znikoma.

6) Budowa kongrecji z warstw porębskich jest bardziej złożona. Stwierdzono wśród nich kongrecje o budowie jednorodnej jak i zonalnej. W kongrecjach o budowie zonalnej występują co najmniej trzy strefy różniące się między sobą składem chemicznym i strukturą.

Pod względem chemicznym wyróżnić można kongrecje wybitnie syderytyczne o zawartości  $FeCO_3$  ok. 85% jak również kalcytowe, w których zawartość  $CaCO_3$  wynosi 72%. Zawartość glinokrzemianów jest znaczna. Na uwagę zasługuje próbka p-2, w której stwierdzono ok. 26%  $Al_2O_3$ , przy niewielkiej ilości krzemionki. Analiza rentgenograficzna nie wykryła w niej krystalicznych form wodorotlenków glinu. Badania wykonane w mikroskopie elektrycznym wykazały natomiast obecność allofanu. Należy przypuszczać, że występujący w tej próbce nadmiar glinu związany jest z allofanem. Opisana kongrecja zbudowana jest więc z mieszaniny węglanów i allofanów.

W rdzeniu wiertniczym w Sońnicy występuje zkarbonatyzowana wkładka tufova, która przyjmuje formy kongrecji. Występujące w niej węglany mają charakter kalcytowo dolomityczny.

Zmienna jest w tych utworach zawartość  $Fe_2O_3$ , która waha się od 2-26%. Zawartość alkaliów jest niewielka, w niektórych tylko próbkach występuje podwyższona zawartość  $K_2O$ , związana z większym nagromadzeniem illitu. Zawartość węgla jest zmienna.

7) Wśród warstw siodłowych stwierdzono liczne drobne kongrecje. Charakter ich jest w większości próbek jednorodny - syderytyczny. W niektórych kongrecjach, np. pochodzących z kopalni Grodziec, stosunki molekularne  $CaO$  i  $MgO$  są ze sobą niemal idealnie równie, co wskazywałoby na obecność w nich obok syderytu również dolomitu, w innych próbkach nadwyżki  $MgO$  nad  $CO$  związane są w syderycie w formach syderoplezytowych.  $CaCO_3$  występuje głównie jako kalcyt (II) wypełniający szczeliny w kongrecjach. Zawartość glinokrzemianów i krzemionki nie odbiega w nich od zawartości tych składników z kongrecji ze starszych warstw.

Obok konkrecji sydereitycznych występują konkrecje limonityczne. Stwierdzono je wśród mułowców i piaskowców, gdzie tworzą parocentymetrowe skupienia. Zawartość  $Fe_2O_3$  wynosi w nich ok. 25%. Zawierają znaczne ilości glinokrzemianów.

Zawartość węgla jest w badanych utworach zbliżona do jego zawartości z poprzednio opisanych konkrecji. Zawartość siarki wynosi od 0,3-3,5%.

8) Konkrecje w warstwach rudzkich tworzą liczne pojedyncze skupienia. Są to konkrecje sydereityczne, sporadycznie syderoplezytowe. Charakterystyczna jest w niektórych konkrecjach podwyższona zawartość sodu. Pierwiastek ten, jak wynika z badań mikroskopowych, związany jest w postaci krystalitów skaleni. Obecność siarki jest w nich niewielka, zawartość węgla dochodzi do 2%. Na uwagę zasługuje zawartość Sr i Ba, która jest nieco wyższa od zawartości tych pierwiastków w warstwach siódłowych.

9) Warstwy orzeskie są najbogatsze w konkrecje sydereityczne. Spotyka się je w formie pojedynczych skupień jak również soczewek i pokładów. Są one zróżnicowane pod względem strukturalnym i chemicznym. Wszystkie konkrecje zawierają znaczne ilości glinokrzemianów i  $Fe_2O_3$ , przewyższające na ogół zawartości tych składników, występujące w syderytach częstochowskich [19].

Syderyty z warstw orzeskich, ze względu na zawartość obok  $FeCO_3$  węglanów Ca i Mg, podzielić można na dwie grupy: do pierwszej zaliczyć należy konkrecje o wyraźnej przewadze CaO nad MgO. Wapń związany jest w kalcycie II, natomiast Mg występuje w strukturze syderytu. W drugim typie widoczna jest przewaga MgO nad CaO. Magnez ten w przeciwieństwie do CaO nie tworzy samodzielnych minerałów, lecz wchodzi w skład syderytu. Węgiel występuje we wszystkich próbkach. Zawartość strontu jest mniejsza niż w warstwach rudzkich, zawartość baru znacznie wzrasta. W niektórych próbkach występuje podwyższona zawartość fosforu. Wobec nie stwierdzenia w nich apatytu, należałoby przypuszczać, że związany on jest w postaci kolofanów.

10) Warstwy łaziskie są najuboższe w konkrecje, sporadycznie tylko spotyka się je wśród ilowców. Cechują się jednorodną zbitą budową. Zawarte w nich węglany noszą charakter sydereityczny z niewielkimi domieszkami pozostałych węglanów. Zawartość Sr jest w nich niewielka, wzrasta natomiast zawartość baru.

11) Wszystkie konkrecje ze względu na ich zmienną budowę, najogólniej podzielić je można na dwie grupy. Konkrecje o budowie jednorodnej i konkrecji o budowie zonalnej.

Wśród konkrecji o budowie jednorodnej wyróżnić można szereg struktur. Najczęściej spotykana jest struktura skrytokrystaliczna o wielkości ziaren 0,001 - 0,01 mm. Składniki mineralne w tych konkrecjach są silnie z sobą wymieszane i ze względu na małe rozmiary oraz znaczną obecność węgla trudno rozpoznawalne pod mikroskopem.

Drugim rodzajem struktury jest struktura mikrokrystaliczna o wielkości 0,01 - 0,05 mm. Pojedyncze kryształy węglanów otoczone są minerałami ilastymi. Substancja organiczna występuje w nich w postaci warstewek lub nieprawidłowych skupień.

Trzecią odmianę stanowi struktura drobnokrystaliczna o wielkości ziaren 0,05 - 0,1 mm. Wyróżnić w niej można dwie generacje mineralne: pierwszą stanowią dobrze wykształcone kryształy węglanów, drugą - mikrokrystaliczna masa złożona z minerałów ilastych i węglanów drobno krystalicznych. Często spotykana jest w konkrecjach o tej strukturze dobrze zachowana tkanka organiczna. Czasami kryształy węglanów grupują się wokół załączków krystalizacyjnych tworząc strukturę gruzełkową. Niekiedy gruzełki przyjmują prawidłowe kuliste formy dając strukturę zbliżoną do oolitowej.

Typy struktur konkrecji jednorodnych są niezależne od składu chemicznego konkrecji, jak również otaczających je skał. W warstwach orzeskich na głębokości 751 m występuje 9 m warstwa łożca, w której spotyka się oddalone od siebie w odległości 1 m konkrecje. Pierwsza posiada strukturę skrytokrystaliczną, druga drobnokrystaliczną. Różnice w strukturach tych konkrecje wytłumaczyć można ich tworzeniem się w różnych etapach diagenety. W wypadku, gdy osad był słabo zakonsolidowany, krystalizujące węglany mogły wypierać otaczający je luźny materiał tworząc większe kryształy. Konkrecje powstałe w tym okresie zawierają również mniej materiału terrygenicznego. Gdy narastanie konkrecji odbywało się wśród osadów już w pewnym stopniu skonsolidowanych, tworzące się węglany nie mogąc wyprzeć minerałów ilastych i kwarcu obejmowały je w konkrecje. W tym wypadku zawartość węglanów jest mniejsza od zawartości materiału terrygenicznego. O takim tworzeniu się konkrecji dowodzi również sposób zachowania w nich fragmentów substancji organicznej. W konkrecjach grubiejszarnistych występuje dobrze zachowana tkanka organiczna, w drobnokrystalicznych spotyka się tylko jej drobne okruchy. Wynika to z tego, że krystalizujące we wczesnej diagenecie węglany ochraniały i wypełniały fragmenty tkanki organicznej, nie dopuszczając do jej zniszczenia.

Konkrecje o budowie zonalnej charakteryzują się warstwową budową. Poszczególne warstewki budujące konkrecje są silnie zróżnicowane zarówno chemicznie, jak i strukturalnie. Są one odbiciem zmieniających się warunków fizykochemicznych, jakie zachodziły w czasie diagenety.

12) Charakterystyczna jest w badanych konkrecjach obecność krzemionki. Występuje ona związana w glinokrzemianach jak również tworzy samodzielne minerały.

Część kwarcu jest pochodzenia terrygenicznego, często spotyka się go w fragmentach skał terrygenicznych, część natomiast jest autogeniczna. T.G.Lovering [29] i W.D. Grimm [16] wykazali, że spadek ciśnienia, jaki następuje w sedymentie w czasie dehydratacji osadu przy jednoczesnym obniżeniu pH w środowisku spowodowanym obecnością  $H_2CO_3$ , sprzyja wytrącaniu się z roztworów koloidalnej krzemionki. J. Kłapciński i J.Kornaś [21] opi-



sali kwarc autogeniczny występujący w brakcji anhydrytowej, który wytworzył się zdaniem autorów w czasie diagenety brakcji. Prawdopodobnie w analogicznych warunkach powstał kwarc w badanych konkrekcjach sydereitycznych.

13) We wszystkich konkrekcjach występuje glinika. Najczęściej spotyka się ją związaną w koalinicie i illicie. Niemniej stwierdzono również konkrekcje, w których zawartość gliniki jest znaczna, przekraczająca ilość potrzebną do związania jej w te minerały. Badania C.W. Corrensa i R. Thiela [6] wykazały, że pewna ilość gliniki może być podstawiona w getycie (do 33%). W niektórych próbkach ilość gliniki jest znacznie wyższa, przewyższająca 33% jaka może być podstawiona w getycie. Obserwacje w mikroskopie elektronowym wykazały obecność w tego typu konkrekcjach niewielkich ilości bemitu oraz większych ilości allofanu. Z eksperymentalnych badań W. Schellmanna [45, 46] wynika, że  $Al(OH)_3$  nie tworzy form krystalicznych w wypadku gdy występuje w obecności wodorotlenków żelaza.

Przewagę gliniki nad krzemionką stwierdzono również w konkrekcjach, w której występuje większa zawartość piryty. Piryty ten jest częściowo przeobrażony. Jak wiadomo, w czasie rozkładu piryty w osadzie powstaje kwas siarkowy. Być może pod wpływem wydzielonego kwasu nastąpił częściowy rozkład kaolinitu i tym samym konkrekcje wzbogaciły się w wolne związki glinu. Krzemionka jako bardziej ruchliwa przeszła do roztworu.

14) Badania pierwiastków rozproszonych wykazały szereg zależności.

a) Wszystkie konkrekcje zawierają mniej pierwiastków rozproszonych niż otaczające je skały. Należy przypuszczać, że pierwiastki te są w głównej mierze zaabsorbowane przez minerały ilaste [65].

b) Wzbogacenie w stront obserwuje się w konkrekcjach, w których dominującym węglanem jest  $CaCO_3$ .

c) Zawartość Co, Ni, Cr i V jest nieco większa w konkrekcjach sydereitycznych niż w wapiennych.

d) Zawartość baru jest zmienna w poszczególnych poziomach stratygraficznych. Podwyższoną jego koncentrację dostrzega się w warstwach gruszowskich, jak również orzeskich i łaziskich. Być może koncentracja ta związana jest z lokalną mineralizacją w ten pierwiastek, gdyż w warstwach łaziskich znaleziono większe skupienia barytu, wykrystalizowanego z roztworów hydrotermalnych (informacja ustna J. Kuhla).

15) Zawartość fosforu jest zmienna. Niektóre konkrekcje bogate w  $CaCO_3$  są wzbogacane w ten pierwiastek. W wielu próbkach zawierających większe ilości  $P_2O_5$  nie stwierdzono apatyty, co może świadczyć, że fosfor występuje w nich w formie kolofanów.

16) W czasie późnej diagenety, w spękaniach powstałych w konkrekcjach na skutek odwodnienia osadu, następuje krystalizacja minerałów znacznie młodszych genetycznie od głównej masy budującej konkrekcje. Do nich należą: piryt, kalcyt i minerały z grupy krzemionki. Piryt wypełnia bardzo drobne szczeliny. Prawdopodobnie powstał on, jak to opisuje P.Girin [15], na skutek oddziaływania siarkowodoru na syderyt. Kalcyt występuje w szczelinach w postaci grubokrystalicznych, jasnych i ciemnych kryształów. Często prawidłowo wykształcone romboedry kalcytu zazębiają się z sobą tworząc charakterystyczną teksturę stożkową (con in con). Kalcyt ciemny powstał wcześniej. Zawiera on pewne ilości substancji organicznej, co świadczy, że tworzył się jeszcze przy pewnej ruchliwości tej substancji w osadzie. Kalcyt jasny powstał później przy braku związków organicznych w roztworach.

Kwarc powstał w szczelinach ostatni. Wypełnia je samodzielnie lub występuje wraz z kalcytem.

J.Wojciechowski, J.Żiomek [60] i V.Filar, M.Sass-Gustkiewicz [10] opisują żyłki sfalerytu i galeny występujące w szczelinach w syderycie z Łęczycy. W badanych konkrekcjach tego typu mineralizacji nie stwierdziłam.

17) Obok konkrekcji syderytycznych występują w Zagłębiu Górnośląskim konkrekcje limonityczne. Mogły one powstać w wyniku zestalenia (odwodnienia) się żeli żelazistych, jak również na skutek utlenienia syderytu.

18) Na podstawie wyliczonego hipotetycznego składu mineralnego węglanów wynika, że najbardziej zróżnicowanymi pod względem składu mineralnego węglanów są konkrekcje z warstw gruszowskich i porębskich. Spotyka się w nich wszystkie typy facjalne. Konkrekcje z pozostałych poziomów stratygraficznych charakteryzują się zdecydowaną przewagą  $\text{FeCO}_3$  nad pozostałymi węglanami, co świadczy o ich sedymentacji w warunkach lądowych.

### Wnioski

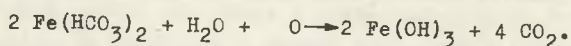
Na podstawie przedstawionych wyników badań nasuwają się niżej podane wnioski.

1) Przeprowadzone badania nie wykazały w absolutnej większości próbek głębszych różnic w strukturze jak też i w składzie chemicznym tych konkrekcji. Poważniejsze różnice zaznaczają się w konkrekcjach z jednoznacznie określonych poziomów morskich. Konkrekcje te są bogatsze w węglany wapnia i magnezu, natomiast mniej zawierają węglanu żelaza.

Duże podobieństwo większości konkrekcji do siebie świadczy o tym, że tworzenie się sferosyderytów odbywało się w większości przypadków w zbliżonych warunkach fizykochemicznych.

2) Warunki fizykochemiczne tworzenia się syderytów karbońskich były in-  
nie niż jak to można wnioskować z prac St. Jaskólskiego [19] i W. Narębs-  
kiego [36, 37], w okresie jury i trzeciorzędu.

3) Przy rozpatrywaniu konkrecji-syderyticznych podstawowym zagadnie-  
niem jest pochodzenie żelaza w osadzie. Prawdopodobnie w wypadku tworze-  
nia się badanych syderytów procesy związane z nagromadzeniem tego pier-  
wiastka i późniejszą krystalizacją jego minerałów miały następujący prze-  
bieg. Wody krążące w skorupie ziemskiej zawierają znaczne ilości kwaśnego  
węglanu żelaza. Na skutek jego utlenienia w warstwach przypowierzchnio-  
wych kwaśny węglan przechodzi w wodorotlenek żelaza w myśl reakcji.



W roztworze znajdują się również koloidy humusowe, które absorbują wodorot-  
lenki żelaza i wraz z nimi wędrują do zbiornika sedymentacyjnego. R.Re -  
dlich [43] uważa, że koloidy te odegrały główną rolę w nagromadzeniu żela-  
za w sedymencie. W zbiorniku sedymentacyjnym, na skutek różnic ładunków  
między koloidami żelaza a akruhami materiału terrygenicznego, następuje  
ich wzajemna koagulacja. Van der Marel [33] wykazał, że w czasie przeobra-  
żeń żelu żelazistego przechodzi on najpierw w getyt i lepidokrokity, a te  
minerały z kolei wraz z upływem czasu przeobrażają się w hydrohematyt i  
hematyt. Drobnitkie agregaty złożone z matakoloidalnego hydrohematytu i  
hematytu są, zdaniem autora, podstawowymi formami żelaza w luźnym sedymen-  
cie. W czasie diagenety powstają z nich zależnie od pH i Eh w środowisku,  
skupienia pirytu, syderytu lub getytu.

4) Prawie we wszystkich próbkach występuje węgiel. Z jego obecności na-  
leży wnioskować, że w środowisku sedymentacyjnym istniały kwasy humusowe.  
Działalności kwasów humusowych należy przypisać obecność w wielu konkre-  
cjach podwyższonej zawartości  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Dopływ  $\text{CO}_2$ , pod wpływem którego powstał syderyt, pochodził najprawdo-  
podobnie z rozkładu związków organicznych zawierających celulozę. Wytra-  
canie się  $\text{FeCO}_3$  mogło następować bezpośrednio z roztworów, węglan żelaza  
mógł również wytrącać się z wodorotlenków żelaza w obecności związków or-  
ganicznych (V.D. Marel [33]). Węglan żelaza występuje we wszystkich kon-  
krecjach wraz z uwodnionymi tlenkami żelaza. W wielu próbkach stwierdzono  
mikroskopowo getyt, natomiast badania wykonane w mikroskopie elektronowym  
wykazały obecność żeli żelazisto-glinowych. Pewne obserwacje pozwalają  
stwierdzić, że w badanych konkrecjach obok pierwotnych form uwodnionych  
tlenków żelaza, występują wtórne powstałe przez utlenienie syderytu.

5) Za H.M. Strachowem [52, 53, 54, 55, 56] i I.Gründellem H. Rözlerem  
[17] należy przyjąć, że badane konkrecje tworzyły się w okresie diagenety  
osadów. Świadczą o tym niżej podane cechy:

a) Wielkość ziaren materiału klasycznego występującego w konkrecjach jest taka sama co w otaczających je skałach, co świadczy o wspólnym środowisku sedymentacyjnym.

b) Konkrecje zawierają liczne dobrze zachowane stigmatie. Stigmatie mogą być dobrze zachowane tylko w wypadku, gdy szybko są otaczane ochraniającymi je osadami, co może zachodzić tylko we wczesnej diagenecie. Stigmatie nieotoczone osadami łatwo ulegają zniszczeniu.

c) Wzrost konkrecji następował wśród uprzednio złożonych osadów, o czym świadczą wygięcia skał otaczających wokół konkrecji.

d) Konkrecje są często spękane. Spękania te świadczą o ich tworzeniu się we wczesnej diagenecie, gdy nie nastąpiło jeszcze odvodnienie osadów. Są one wynikiem starzenia się utworów częściowo koloidalnych budujących te konkrecje.

6) Piryt spotykamy w zmiennych ilościach prawie we wszystkich badanych konkrecjach. Jego obecność należy wiązać z dopływem siarkowodoru, który wytworzył się ze składników protobitumicznych wchodzących w skład węgla (składników egzynitowych). Nie można wykluczyć również dopływu  $H_2S$  juwenilnego.

7) Z wykazanych wartości  $MnO$  w badanych konkrecjach nie można wnioskować, o przyczynach jego zwiększonej lub zmniejszonej koncentracji. Według E. Degensa [8]  $MnO$  gromadzi się przede wszystkim w osadach morskich. Z przeprowadzonych badań wynika, że w warstwach, które uznane są za pochodzenia morskiego, tj. gruszowskich i porębskich, w niektórych wypadkach tylko dostrzega się podwyższoną zawartość  $MnO$ . Natomiast w warstwach orzeskich, które znamy jako limniczne również często dochodzi do podwyższonych wielkości  $MnO$ . Konkrecje karbońskie są w porównaniu z konkrecjami karpackimi znacznie uboższe w ten składnik. Wyjaśnienie przyczyny tych różnic wymaga dalszych studiów.

8) Podobnie jak w przypadku  $MnO$  również wyjaśnienie koncentracji  $P_2O_5$  w konkrecjach wymaga dalszych badań. Wobec przeważnie nie stwierdzonych form mineralogicznych, w których  $P_2O_5$  może występować, należy przypuszczać, że może on być związany zarówno z glinem, jak i żelazem i wapniem w formach amorficznych.

9) W szeregu konkrecjach pochodzących zarówno z poziomów morskich, jak i limnicznych stwierdzono zwiększoną zawartość  $K_2O$ . Przeprowadzone badania wykazały, że potas ten związany jest w illicie. Świadczy to o tym, że illit tworzy się w różnych co do pochodzenia osadach. W wypadku osadów karbońskich należy się liczyć z dopływem potasu do sedymentu, który mógł być związany z roślinami.

10) W kopalniach Sobieski i Komuna Paryska stwierdzono znaczne zasoby syderytów. Należałoby w kopalniach tych, z chwilą gdy roboty górnicze o-

sięgną poziom występowania syderytów, przystąpić, obok eksploatacji węgla, do eksploatacji tych rud. Jakością bowiem rudy te nie różnią się od rud występujących w obszarze Częstochowy i Łęczycy.

W zakończeniu pragnę serdecznie podziękować Panu Prof.dr Janowi Kuhlowi, że nie szczędził mi swych cennych rad i wskazówek w czasie wykonywania badań i redakcji pracy.

Serdecznie dziękuję Prof.dr Jerzemu Nawrockiemu oraz wszystkim kolegom za pomoc i stworzenie mi przychylnej atmosfery w czasie wykonywania pracy.

#### LITERATURA

1. Birkenmajer K., Narewski W. - Konkrecje węglanowe łupków aalenu pienńskiego pasa skałkowego Polski. "Rocz.Pol.Tow.Geol.". 1958. nr 1-4, str. 51.
2. Bocheński T., Bolewski A., Michałek Z. - O skałach oolitowych karbonu nadbużańskiego. "Biul.Inst.Geol.". 1955.
3. Borchert H. - Die Bildungsbedingungen mariner Eisenerzlagerstätten. "Chemie der Erde" 1952, Bd XVI H.1, str. 49.
4. Budkiewicz M., Stoch L., Wrochniak W. - Wyniki wiercenia w Chełmie - karbon. "Biul.Inst.Geol.". 1960. 167.t VI.
5. Chodyncka L. - Charakterystyka mineralogiczno chemiczna syderytów karbońskich, "Konferencja NOT". Gliwice 1969, str. 117.
6. Correns C.W., Thiel R. - Zur System FeOH - AlOH. "Naturwiss", str. 7.
7. Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. - Rock-forming minerals 1962.London.
8. Degens E. - Geochemische Untersuchungen zur Faziesbestimmung in Ruhrkarbon und in Saarkarbon. "Glückauf" 1958, nr 15/16. str. 513.
9. Erenburg B.G. Rientgienometricheskoje issledowanje kalcciosodierżaszczich sideritow. "Zap.Wsiesoj.Miner.Obszcz". 1962,wyp. 5.595.
10. Pilar B., Sass-Gustkiewicz M. - Nowe dane w sprawie genezy mineralizacji w konkrecjach syderytowych z Łęczycy, "Przegl.Geol.". 1971, nr 3, str. 128.
11. Forster D.W., Feicht F.L. - Mineralbody of concretions from Pitsburg coal Seam with special referenc of analcite. "Am.Mineral", 1946, nr 7-8 s.21.
12. Gabzdyl W. - Pokład 510 w obszarze górniczym kopalni Kazimierz Juliusz na tle rozwoju sedymentacji i litologii warstw siódzowych jego budowa litologiczna i petrograficzna. Zesz.Nauk.Pol.Śl.1970, nr 45.
13. Gaebler C. - Über das Vorkommen von Kohleneisenstein in Oberschlesischen Steinkohlenflözen. "Zeit.F.D. Berg-Hütten u. Salinen Wesen in Preussen St" 1894, Bd 42. Berlin. str. 192.
14. Gaebler C. - Das ober-schlesische Steinkohlenbecken 1909, Katowice.
15. Girin J.P. - Geochimiczeskaja stadijnost diagezeza (na primierie sredniejurskich otłożenij bolszogo Kawkaza) Geochimija 1967, nr 12., str. 1468.
16. Grimm W.D. - Ausfällung von Kieselsäure in salinar beeinflusten Seditimenten. Zeitschr.d.Deutsch.Geol.Gesel.1962, Bd 114. str. 590.
17. Gründell I. Rößler H. - Zur Entstehung der oberdevonischen Knolengesteine Thüringens. Geologie 1963, 12.h 9. str. 25.

18. Halbach P. - Zu den Bildungsprozessen bei der Genese von Brauneisen-  
rzooiden. "Chemie der Erde" 1969, 28 h 1/2. str. 40.
19. Jaskólski S. - Złoża oolitowych rud żelaza obszaru częstochowskiego.  
"Rocz.P.T.G" 1927, t.IV. S.1.
20. Kita-Badak M. - Charakterystyka wybranych wystąpień rud żelaza w Kar-  
patach (praca doktorska, maszynopis), 1971.
21. Kłapciński J., Kornas J. - Występowanie autigenicznego kwarcu w brek-  
cji anhydrytów Werra na monoklinie przedsudeckiej. "Kwart.Geol". 1967  
t.11, z.2. s. 298.
22. Krajewski R. - Złoża żelaziaków ilastych we wschodniej części powiatu  
koneckiego. "Biul.Inst.Geol." 1947 nr 26.
23. Kralik J. - Minerology of carbonates from the coal seanna of the O-  
strava-Karvina district. "Cas miner a geol". 1970, nr 5, str. 9.
24. Krumbein W.S., Garrels R.M. - Origin and clasefication of chemical  
sediments in therms of pH and oxdation reductionpotentials. "J.Geol."  
1952, nr 60. str. 1.
25. Kruszewska K. - Pozycja stratygraficzna pokładów z kopalń Brzeszcze i  
Silesia w świetle badań mikroflorystycznych. "Komunikat GIG" 1968, nr  
445.
26. Kuhl J. - Surowce mineralne towarzyszące złożom węgla i ich wykorzy-  
stanie. "Przezl.Geol". 1957, nr 6. str. 248.
27. Kuhl J. - Ławicowy syderyt ilasty z warstw orzeskich w Górnośląskim  
Zagłębiu Węglowym, "Zesz.Nauk.Polit.Śl". 1961, nr 37, z.3, str. 3.
28. Kuhl J. - Nowe stwierdzenie żupków ogniotrwałych w dolnych warstwach  
mikołowskich i porębskich G.Z.W. "Przezl.Geol". 1972, nr 8-9. str.382.
29. Lovering T.G., Patten L.E. - The effect of CO<sub>2</sub> at low temperature and  
pressure on solution supersaturated with silica in the presence of  
limestone and dolomite. "Geochem et Cosmochem Acta" 1962, vol. 26,  
s.27.
30. Łabuś J. - Karbońskie rudy syderytowe rejonu Jaworzno-Siersza w Górno-  
śląskim Zagłębiu Węglowym. "Zesz.Nauk.AGH". 1966, nr 139. str. 263.
31. Madedonow A.W. - Paragenesis uglej wmiieszajuszczich porod i konkre-  
cji workutskoj swity i mietody prognoza uglenosnosti. "Tr.Lab.Geol.  
Ugla AN SSSR" 1956, wyp. 5., str. 237.
32. Makedonow A.W. - Paragenesis uglej i konkrekcji workutskoj serii Pe-  
czorskogo basena, Izv.AN SSSR. seria geol. 1957, nr 8, str. 77.
33. Marel H.W. - Gamma ferric oxide in sediments. "J.Sedim Petr" 1951,  
21, str. 75.
34. Michael E. - Die Geologie des Oberschlesischen Steinkohlenbezirkes.  
"Abh.d.K. Preuss Geol.". 1913, L.-A. H.71. Berlin.
35. Moenke H. - Mineralspektren. Berlin 1962.
36. Narębski W. - Mineralogia i geochemiczne warunki genezy tzw. syderyt-  
tów fliszu karpackiego "Arch.Miner". 1957, t.XXI, z.1, str. 5.
37. Narębski W. - O diagenetycznych dolomitach żelazistych z Karpat flisz-  
owych. "Rocz.PTG". 1957, t. XXVI z.1, str. 19.
38. Niemczyk O. - Die Ostrauer Sichten in der Gleiwitzer Sattelzone."Abh.  
d.K. Preuss.Geol". 1929, L.H. 40, str. 7.
39. Osika R. - Wyniki badań dolnokredowych rud żelaza w pasie Przytyk -  
Wierzbica koło Radomia. "Biul.Inst.Geol" nr 126, str. 183.
40. Osika R. - Występowanie i perspektywy poszukiawcze złóż rud żelaza  
w Polsce. "Biul.Inst.Geol". 1958, 126. str. 9.
41. Osika R. - Wyniki badań karpackich złóż rud żelaza przeprowadzonych w  
latach 1951/53. "Biul.I.G.". 1958, str. 301.

42. Ratajczyk T. - Syderyt magnezowy (syderoplezyt) z utworów westfalskich Lubelskiego Zagłębia Węglowego. "Przeł. Geol". 1969, nr 11, str.561.
43. Redlich R.S. - Über das Verhältnis zwischen dem organischen Kohlenstoff und dem autigenen Mineralien des Eisens und Schwefels in unteren Paleozoikum des Baltikums. "Neuheit.Techn.Lit.Geologie" 1958, 3 str. 19.
44. Ruchin L. - Osnovy litologii. Moskwa 1953.
45. Schellmann W. - Experimentale Untersuchungen über die sedimentare Bildung von Götthit und Hematit. "Chemie der Erde" 1959, str. 27.
46. Schellmann W. - Zur Rolle des Aluminium in Nadeleisenerzooiden. "Neues Jahrb.f.Mineral.Monatsh", 1964, nr 2. str. 49.
47. Sho Suzuki - Bemerkungen über die elektronen mikroskopische beobachtete Alterung von  $Al(OH)_3$ , "Kolloid Zeitschr" 1958, Bd 156 H.1, str.67.
48. Siffert B., Wey R. - Reactions de la silica monomer leculaire en solution avec les ions  $Al^{3+}$  et  $Mg^{2+}$  "Genese et synthese des argiles Paris 1962, str. 37.
49. Skocek V. - Karbonatove konkrece v uhlenosnych sedimentich Ostravsko-Karviňske paneve. "Sbornik Ustredniho Ustavu Seologickeho Svazek" 1961 XXVIII. str. 309.
50. Skoczylas-Ciszewska - Rudy syderytowe okolic Bochni i Brzeska. "Biul. I.G." 1958, str. 331.
51. Smulikowski K. - O dolomicie z Imielina na Górnym Śląsku. "Rocz.PTG." 1946, tom. XVI. str. 156.
52. Strachow H.W. - Żelazorudnyje facji i ich analogii w istorii ziemi. "Trud.Inst.Geol.Akad.Nauk SSSR" 1947, wyp. 73.str.3245.
53. Strachow H.M. - K woprosu ob obszcziej teorii osadocznego processa. "Izw.Akad.Nauk.SSSR" 1950, ser. geol. nr 4, str. 103.
54. Strachow H.M. - Diagenез osadkow i jego znaczenie dla osadocznego rudobrazowania "Izw.Akad.Nauk.SSSR" ser.Geol 1953, nr 5. str. 12.
55. Strachow H.M. - Obrazowania osadkow w sowremiennych wodojomach. "Izw. Akad.Nauk.SSSR" 1954, str. 790.
56. Strachow H.M. - Formy żelaza w otłożeniach Czernego Morja i ich znaczenie dla teorii diagenезa. W sb. K poznaniu diagenезa osadkow. "Izdat.Akad.Nauk SSSR. Moskwa 1959, str. 92.
57. Strachow H.M. - Osnovy teorii litogeneza. Moskwa 1960.
58. Timofiejewa Z.W. - Karbonatnyje konkretji srednego karbona Donbasa i ich znaczenie dla izuczenia facjalnego sostawa uglienosnoj toszczy. "Izw.Akad.Nauk.SSSR" 1956, nr 10, str. 23.
59. Turnau-Morawska M. - Oolitowe rudy żelaza jako wskaźniki środowiska sedymentacji. Przeł. Geol. 1955, nr 1, str. 1.
60. Wojciechowski J., Ziomek J. - Sfaleryt z Łęczycy, Stud.Soc. Torunien-sis C. Geogr. et geol. 1968, vol VI, nr 4, str. 1.
61. Zaricki P.W. - O genezise konkretji uglienosnych toszcz Donieckiego bassena. "Zap.Geol.fak.Charkowskiego Inst. 14 1957.
62. Zaricki P.W. - Sootnoszenie sostawa konkretji s sostawom rassejannykh karbonatow w otłożeniach razlicznych facji uglienosnych toszcz Donieckiego bassena. "Materiały Charkowskiego Inst" 1965, wyp. 1.
63. Zaricki P.W. - Izomorfizm żelaza, magnia i kalcja w karbonatnych konkretjach uglienosnych otłożenij Doneckiego Basenia. "Litolog. i polez. iskop" 1965 nr 3, str. 45.

64. Zaricki P.W. - Konkrecji i rassejannyje karbonaty uglenosnych otłożenij Donbassa kak pokazateli facjalnych usłowij. "Litolog. i polez. iskop" 1970, nr 3, str. 87.
65. Zaricki P.W. - K mietodikie opredielenia form nachoždenia małych elementow w diageneticzeskich karbonatnych obrazowanija i wmeszajuszczich ich poradach. "Litolog. i polez. iskop" 1970, nr 6, str. 119.
66. Zaricki P.W. - Mineralogija i geochimija diagenez uglenosnych otłożenij, Charkow 1971, t. I i II.
67. Dokumentacja Geologiczna Rud Karbońskich. Kielce.

### Streszczenie

Badaniom petrograficznym poddano konkrecje występujące w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym. Konkrecje te występują we wszystkich poziomach stratygraficznych karbonu, przy czym najliczniej spotyka się je w warstwach orzeskich, gdzie tworzą soczewy i pokłady, najmniej natomiast w warstwach łaziskich. W przeważającej większości mają one charakter syderytyczny. W niektórych rejonach Górnego Śląska ze względu na znaczne rozprzestrzenienie i dobrą jakość mogą być eksploatowane jako kopalina towarzysząca pokładowi węglowemu. Konkrecje te powstały w różnych stadiach diagenety osadów. Ich skład chemiczny jest uzależniony od facji, w jakich się te utwożyły.

### КАРБОНОВЫЕ ГЛИНИСТЫЕ СФЕРОСИДЕРИТЫ В ВЕРХНЕСИЛЕЗСКОМ УГОЛЬНОМ БАССЕЙНЕ (МИНЕРАЛОГО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ)

### Резюме

Петрографическим исследованием подвергались конкреции, выступающие в Верхнесилезском угольном бассейне. Эти конкреции выступают на всех стратиграфических уровнях карбона, причём чаще всего встречаются они в Ожеских пластах, меньше в Лазиских пластах, их мощность меняется.

Возле нагромождений толщины нескольких мм, встречаются конкреции о диаметре 150 см. Чаще всего выступают они отдельно, хотя в Ожеских пластах выступают сидериты, образующие большие линзы и даже залежи. Конкреции из-за их сменного строения можно разделить на две группы: на конкреции с однородным строением и конкреции с зональным строением.

Среди конкреции с однородным строением выделили скрыткристаллическую, микркристаллическую, мелкокристаллическую и оолитовую структуру.

Структурная разнообразность объясняется образованием в разных стадиях диagenезы. В случае, когда конкреции образовались в ранней диagenезе, при слабо сгущённом сложении возникли кристаллы больших размеров, а позднейшем времени диagenезы образовались карбонаты более мелкие.



Конкреции с зональным строением характеризуются слоистым строением. Студенные слои очень разнообразны как химически, так и по их структуре. Эти образования являются отражением меняющихся физико-химических условий, которые происходили во время диагенеза. Конкреции имеют в подавляющем большинстве сидеритный характер. В большинстве не проявляют они больших химических разниц. Серьезные разницы наблюдаются в немногих конкрециях, происходящих от морских уровней, у них больше  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$ , а меньшие содержат  $\text{FeCO}_3$ .

Кроме карбонатов в конкрециях встречается большое количество каолинита.

В этих отложениях встречается большое количество кремнезема, выступающего в виде терригенного, как и алигенного кварца, а также в виде хальцедона и опала.

В некоторых конкрециях обнаружили значительное количество глины, выступающей в виде аллофона.

Характерно для исследованных конкреций значительное количество  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Проведенные исследования выявили, что это соединение выступает в гидратированном виде, образуя гели, а также в виде гетита, образовавшегося в следствие окисления сидерита.

Все конкреции содержат меньше диспергированных элементов, чем окружающие их породы. В сидеритовых конкрециях замечается обогащение элементами  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{V}$ , в известковых конкрециях оказывается большое накопление  $\text{Sr}$ .

Содержание  $\text{Zn}$  зависит от стратиграфических уровней карбоната Верхней Силезии,

Исследованные сидериты могут в некоторых районах Верхней Силезии из-за большого распространения и хорошего качества эксплуатироваться как ископаемое, сопровождающее угли.

CARBONIFEROUS SILTY SPHEROSIDERITES FROM THE UPPER  
SILESIAN COAL DISTRICT  
(A CHEMICO-MINERALOGICAL STUDY)

S u m m a r y

The concretions occurring in the Upper Silesian Coal District have been subjected to petrographic investigations. These were concretions from all stratigraphical horizons of the Carboniferous Period, though most of them are to be found in the Orzesze strata, whereas their least occurrence has been found in the Łaziska layers. Besides agglomerations of several millimetres there are also found concretions with a diameter of 150 cm. In the most cases they occur singly, but in the Orzesze layers there have been found siderites forming larger lenticles, and even whole ledges.

Due to their varied structure, concretions may be divided into two groups: homogenous and zonal ones. Among homogenous concretions there are to be distinguished kryptocrystalline, microcrystalline, fine-crystalline and colite structures. The structural differences might be explained by the fact that they were formed at various stages of diagenesis. If the concretions came into being at an early stage of diagenesis and the deposits were only weakly consolidated, larger crystals were formed, whereas at later periods carbonates were formed which were of much smaller dimensions. Zonal concretions are characterized by their laminar structure. The individual layers vary strongly both in their chemical composition and in their structure.

These formations reflect the changing physico-chemical conditions occurring as time passed on during the period of diagenesis. In the majority of cases the concretions are sideritic in character. Very often they do not display any greater variations in their chemical composition. Only few concretions originating from maritime strata more considerable variations have been observed, being richer in  $\text{CaCO}_3$ , and  $\text{MgCO}_3$ , but poorer - on the other hand - in  $\text{FeCO}_3$ . Besides carbonates the concretions contain also considerable amounts of kaolinite.

In these formations there are to be found significant amounts of silica, occurring as terrigenous and autogenous (self-generated) quartz, as well as in the form of chalcedony and opal. In some concretions there have been detected greater amounts of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  occurring as allophane. Very striking in all the investigated concretions is the great amount of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The investigations have shown that this compound occurs in hydrated form, creating gels, as well as in the form of goethite, the latter being the result of the oxidation of siderite.

All concretions contain fewer dissipated elements than the surrounding rocks. In siderite concretions an enrichment in CO, Ni, Cr and V could be observed, whereas calciferous concretions display a greater accumula-

tion of Sr. The content of Ba depends on the stratigraphic horizon of the Carboniferous system in Upper Silesia.

In some regions of Upper Silesia the investigated siderites may be mined together with coal, as they spread fairly wide and are of rather good quality.



## ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

ukazują się w następujących seriach:

- A. AUTOMATYKA
- B. BUDOWNICTWO
- Ch. CHEMIA
- E. ELEKTRYKA
- En. ENERGETYKA
- G. GÓRNICTWO
- H. HUTNICTWO
- IS. INŻYNIERIA SANITARNA
- JO. JEZYKI OBCE
- MF. MATEMATYKA-FIZYKA
- M. MECHANIKA
- NS. NAUKI SPOŁECZNE
- O. ORGANIZACJA

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty  
serii G:

Górnictwo z. 1, 1956 r., s. 134, zł 20,—	Górnictwo z. 28, 1968 r., s. 185, zł 11,—
Górnictwo z. 2, 1959 r., s. 96, zł 17,10	Górnictwo z. 29, 1968 r., s. 161, zł 9,—
Górnictwo z. 3, 1961 r., s. 130, zł 21,—	Górnictwo z. 30, 1968 r., s. 237, zł 14,—
Górnictwo z. 4, 1962 r., s. 134, zł 10,95	Górnictwo z. 31, 1968 r., s. 119, zł 8,—
Górnictwo z. 5, 1963 r., s. 158, zł 11,90	Górnictwo z. 32, 1968 r., s. 97, zł 6,—
Górnictwo z. 6, 1963 r., s. 154, zł 8,50	Górnictwo z. 33, 1968 r., s. 113, zł 6,—
Górnictwo z. 7, 1963 r., s. 129, zł 6,80	Górnictwo z. 34, 1968 r., s. 111, zł 7,—
Górnictwo z. 8, 1964 r., s. 175, zł 10,20	Górnictwo z. 25, 1968 r., s. 143,—
Górnictwo z. 9, 1964 r., s. 133, zł 10,50	Górnictwo z. 36, 1969 r., s. 243, zł 13,50
Górnictwo z. 10, 1964 r., s. 157, zł 8,75	Górnictwo z. 37, 1969 r., s. 234, zł 14,—
Górnictwo z. 11, 1964 r., s. 221, zł 13,10	Górnictwo z. 38, 1969 r., s. 167, zł 10,—
Górnictwo z. 12, 1964 r., s. 304, zł 15,20	Górnictwo z. 39, 1969 r., s. 76, zł 4,50
Górnictwo z. 13, 1965 r., s. 145, zł 8,40	Górnictwo z. 40, 1969 r., s. 107, zł 7,—
Górnictwo z. 14, 1965 r., s. 78, zł 5,—	Górnictwo z. 41, 1969 r., s. 642, zł 42,—
Górnictwo z. 15, 1966 r., s. 79, zł 5,—	Górnictwo z. 42, 1970 r., s. 84, zł 5,—
Górnictwo z. 16, 1966 r., s. 91, zł 7,—	Górnictwo z. 43, 1970 r., s. 58, zł 5,—
Górnictwo z. 17, 1966 r., s. 113, zł 8,—	Górnictwo z. 44, 1971 r., s. 199, zł 16,50
Górnictwo z. 18, 1966 r., s. 291, zł 16,—	Górnictwo z. 45, 1971 r., s. 73, zł 5,—
Górnictwo z. 19, 1966 r., s. 150, zł 11,—	Górnictwo z. 46, 1971 r., s. 63, zł 4,50
Górnictwo z. 20, 1966 r., s. 84, zł 5,—	Górnictwo z. 47, 1971 r., s. 67, zł 6,—
Górnictwo z. 21, 1967 r., s. 270, zł 17,—	Górnictwo z. 48, 1972 r., s. 198, zł 15,—
Górnictwo z. 22, 1967 r., s. 196, zł 12,—	Górnictwo z. 49, 1972 r., s. 206, zł 16,—
Górnictwo z. 23, 1967 r., s. 69, zł 4,—	Górnictwo z. 50, 1971 r., s. 148, zł 10,—
Górnictwo z. 25, 1967 r., s. 96, zł 5,—	Górnictwo z. 51, 1972 r., s. 60, zł 5,—
Górnictwo z. 26, 1968 r., s. 137, zł 10,—	Górnictwo z. 52, 1972 r., s. 526, zł 39,—
Górnictwo z. 27, 1967 r., s. 378, zł 24,—	Górnictwo z. 53, 1972 r., s. 140, zł 9,—

BIBLIOTEKA GŁÓWNA  
Politechniki Śląskiej

P 3352/73