

Lidia CHODYNIECKA  
Politechnika Śląska, Gliwice

## KONKRECJE WĘGLANOWE Z WARSTW PORĘBSKICH W PÓŁNOCNO-ZACHODNIEJ CZĘŚCI GÓRNOŚLĄSKIEGO ZAGŁĘBIA WĘGLOWEGO (GZW) JAKO WSKAŹNIKI FACJALNE

**Streszczenie.** Konkrecje węglanowe z poziomu morskiego i słodkowodnego występujące w warstwach porębskich w północno-zachodniej części GZW poddano badaniom mineralogicznym. Ich inwentarz mineralny i skład chemiczny odzwierciedlają środowisko w jakim się ukształtowały. W środowisku słodkowodnym w stabilnych warunkach tworzyły się jednorodne konkrecje syderytowe. W mobilnym środowisku morskim krystalizowały konkrecje zbudowane z kalcytu, syderytu, dolomitu i pirytu.

## CARBONATE CONCRETIONS FROM PORĘBA BEDS IN NORTHWEST PART OF UPPER SILESIA COAL BASIN AS FADES INDICATORS

**Summary.** Carbonate concretions from sea and freshwater horizons, existing in poręba beds in northwest part of GZW have become a subject of mineralogical research. Mineralogical inventory and chemical composition is reflected of environments where it has been developed. Homogeneous siderite concretions have been created in freshwater and stable conditions. Concretions built of calcite, dolomite, siderite and pyrite have been crystallized in sea and mobile conditions.

### 1. Wprowadzenie

W Górnos Śląskim Zagłębiu Węglowym często spotykane są konkrecje węglanowe. Występują one we wszystkich poziomach stratygraficznych karbonu zarówno w pokładach węgla, jak i otaczających je skałach płonych, najliczniej gromadząc się w wśród ilowców [1,2]. Badając konkrecje występujące w warstwach porębskich w północnozachodniej części GZW, zwrócono uwagę na obecność w ich bezpośrednim sąsiedztwie fauny zarówno morskiej, jak i słodkowodnej z poziomu carbonicologowego. (Badania fauny były prowadzone

przez śp. dr Tadeusza Krzeskę.) Podjęto więc próbę określenia zmian składu mineralnego zależnie od środowiska w jakim się utworzyły.

Występujące wśród iłowców konkrecje węglanowe mają barwę jasno i ciemnoszarą, tworzą soczewkowane rzadziej kuliste skupienia. Wielkość konkrecji jest zmienna, wynosi od kilku do kilkudziesięciu milimetrów. Są one często spękane, a wewnątrz spękań są zabliźnione kalcytem. Struktura konkrecji jest zwięzła, tekstura bezładna. W sąsiedztwie konkrecji dostrzega się wygięcia otaczających je uwarstwionych iłowców, a szczególnie zawartych w nich laminek węgla.

Próbki do badań pobrane zostały w kopalniach: „Gliwice”, „Rokitnica” i „Sośnica”. W kopalniach „Gliwice” i „Rokitnica” opróbowany został poziom słodkowodny – carbonicolowy, występujący między horyzontem morskim IVa a pokładem 625 (reprezentatywne próbki to G-1, R-2, R-3). W kopalni „Sośnica” pobrano konkrecje z poziomu morskiego Id (próbki S-4, S-5, S-6).

Konkrecje z poziomu carbonicolowego mają barwę ciemnoszarą z odcieniem brązowym, są silnie spłaszczone, występują w formie wydłużonych soczewek o rozmiarach 1 x 5 x 40 mm. Konkrecje posiadają brązowe obwódki związków żelaza, które w sposób ciągły przenikają w otaczające je iłowce. Iłowce otaczające konkrecje są silnie zawęglone, wykazują teksturę bezładną, czasami kierunkową, podkreśloną mikrowarstewkami węgla lub smugowym nagromadzeniem związków żelaza.

Konkrecje z poziomu morskiego występują w zróżnicowanych skupieniach – kulistych, soczewkowatych lub nieprawidłowych o wielkości od 1 do 30 mm, barwy jasnoszarej. Często w konkrecjach dostrzega się drobne żyłki pirytu zabliźniającego spękania. Omawiane konkrecje występują wśród iłowców i mułowców wykazujących teksturę kierunkową podkreśloną przez równoległe ułożoną substancję organiczną.

## **2. Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna**

Reprezentacyjne próbki konkrecji z wyróżnionych horyzontów sedymentacyjnych zostały poddane badaniom mikroskopowym, chemicznym, termicznym i rentgenograficznym. Obserwacje mikroskopowe wykazały, że skład mineralny konkrecji jest zróżnicowany, zależny od środowiska, w jakim się ukształtowały.

Konkrecje z poziomu carbonicolowego mają strukturę mikrytową homogeniczną, teksturę bezładną. Ze względu na drobne uziarnienie dokładna identyfikacja mikroskopowa

składników mineralnych konkrecji jest znacznie utrudniona. Podstawową mikrokryształiczną masę skalną stanowi mieszanina syderytu, minerałów ilastych i wodorotlenków żelaza. Z minerałów ilastych mikroskopowo wyróżnić można tylko występujący sporadycznie illit, który tworzy wydłużone blaszki o wysokich barwach interferencyjnych. Wodorotlenki żelaza występują zarówno wewnątrz konkrecji, jak i na obrzeżu tworząc brunatne obwódki, co może świadczyć o ich powierzchniowym utlenieniu. Nie można również wykluczyć, że brunatna zewnętrzna obwódka powstała w wyniku migracji zawartych w roztworach porowych wodorotlenków żelaza ku brzegom konkrecji w późniejszym etapie diagenety [3,4]. Być może zachowały się one także w wyniku niepełnej karbonatyzacji wcześniej wytworzonych tlenków żelaza [8].

Obficie występuje substancja organiczna tworząca w masie węglanowoilastej drobne, kuliste skupienia, jak również stylolity. Czasami wśród stylolitów widoczne są fragmenty pomarańczowo zabarwionych makrospor. Miejscami dostrzega się kwarc występujący w ziarnach o wielkości 0,08 mm, jest on w zmiennym stopniu obtoczony. Konkrecje są często spękane, a szczeliny spękań zabliznione dolomitem, rzadziej kalcytem, których krystalizacja zaczyna się od ścianek szczelin, przemieszcza się w ich głąb zajmując sukcesywnie całą powierzchnię. Szczególnie liczne zabliznione spęknięcia stwierdzono w próbce R-3.

Konkrecje z poziomu morskiego mają strukturę drobnosparytową. Obok węglanów o wielkości ziarn 2 do 4 mm, występują w nich kwarc i illit. Podstawową masę węglanową tworzy dolomit oraz kalcyt. Kalcyt wypełnia licznie występujące w konkrecjach mikroorganizmy, a także spotykany jest często w żyłkach. Zwęglona substancja organiczna występuje w formie drobnych okruchów wśród węglanów, tworzy stylolity, widoczne są także fragmenty makrospor. Występujący w konkrecjach piryt tworzy dwie generacje genetyczne: pierwsza - to drobne nieprawidłowe skupienia i framboidy występujące wśród węglanów, druga generacja wypełnia spęknięcia konkrecji. Często spotykane są konkrecje o budowie sferycznej (próbka S-6), powstałe w wyniku wieloetapowej mineralizacji. Wnętrza konkrecji wypełnia kalcyt, jest to skupienie zmineralizowanych mikroorganizmów.

Kalcyt otoczony jest syderytem tworzącym homogeniczną masę o brunatnym zabarwieniu świadczącym o jego częściowym utlenieniu. Syderyt jest silnie spękany, zbrekcionowany, a spęknięcia są spojone grubiej kryształicznym kalcytem. Podobnie zbrekcionowane konkrecje z Pienińskiego pasa skałkowego opisali T. Zydorowicz i A. Wierzbowski [11]. Wokół okruchów syderytu występuje otoczka dolomitu o mikrytowych ziarnach. Zarówno wśród syderytu, jak i dolomitu występują liczne skalcytyzowane mikroorganizmy. Konkrecje są poprzecinane licznymi żyłkami kalcytu. W omawianych utworach można wydzielić

następującą sukcesję mineralną. Najstarszą generację reprezentuje kalcyt I impregnujący mikroorganizmy, następnie krystalizował syderyt budujący centralną część konkrecji, w wyniku zmian warunków fizykochemicznych wokół syderytu utworzyły się obwódki dolomitu, a jako ostatni, z penetrujących w spēkaniach konkrecji roztworów, krystalizował kalcyt II zabliźniający szczeliny.

Klasycznej analizie chemicznej poddano 6 reprezentatywnych próbek.

Utarte próbki konkrecji rozpuszczono w kwasie solnym na gorąco oznaczając suchą pozostałość, a w przesączu żelazo, wapń, magnez i mangan. Z oddzielnej próbki oznaczono CO<sub>2</sub> (tab. 1). Uzyskane wyniki przeliczono na skład mineralny – na węglany (tab. 2).

Tablica 1

## Analizy chemiczne konkrecji węglanowych (% m.)

Składnik	Symbol próbki					
	Poziom carbonicolowy			Poziom morski		
	G-1	R-2	R-3	S-4	S-5	S-6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,71	8,60	1,23	1,23	1,77	4,55
FeO	35,80	29,06	5,07	5,07	7,08	19,69
CaO	2,80	3,15	18,99	18,99	31,54	10,86
MgO	2,52	3,52	7,99	7,99	5,08	5,29
MnO	0,98	0,83	1,27	0,27	0,68	0,89
CO <sub>2</sub>	27,41	24,55	26,87	26,87	34,92	26,75
Części nierozpuszczalne	19,00	29,31	38,79	38,79	18,34	30,05

Tablica 2

## Skład mineralny węglanów z przeliczenia analiz chemicznych (%m.)

Składnik	Symbol próbki					
	Poziom carbonicolowy			Poziom morski		
	G-1	R-2	R-3	S-4	S-5	S-6
FeCO <sub>3</sub>	57,66	46,86	38,25	8,17	11,39	31,70
CaCO <sub>3</sub>	4,20	5,61	15,62	33,90	56,26	19,35
MgCO <sub>3</sub>	3,34	7,34	4,22	16,74	10,53	10,96
MnCO <sub>3</sub>	1,54	1,31	1,27	0,46	1,12	1,46

Badania chemiczne wykazały zróżnicowany skład chemiczny konkrecji. Zawartość części nierozpuszczalnych wynosi w nich od 18,34 do 38,78%, węglanów od 59,25 do 79,30%.

W konkrecjach z poziomu carbonicolowego dominuje syderyt zawierający domieszki izomorficzne magnezu, manganu i wapnia. Zjawisko to powszechnie występuje wśród węglanów [7]. Obok izomorficznych podstawień wapnia w syderycie część tego pierwiastka związana jest w kalcycie późniejszej generacji – wypełniającym szczeliny konkrecji (próbka R-3). Skład chemiczny konkrecji z poziomu carbonicolowego jest słabo zróżnicowany, co wskazuje na stałe warunki geochemiczne środowiska, w jakim się tworzyły [5,6].

Wśród utworów morskich powstały konkrecje zróżnicowane, zbudowane głównie z dolomitu żelazistego, jak również wielomineralne zbudowane z kalcytu, dolomitu i syderytu. Podwyższona w nich zawartość węglanu wapnia związana jest z obecnością wewnątrz konkrecji kalcytu, a także podobnie jak w konkrecjach słodkowodnych, obecnością kalcytu w pękaniach skały, co związane jest z dużą mobilnością tego pierwiastka i tym samym możliwością krystalizacji kalcytu w wielu stadiach diagenety sedymentu. Tak zróżnicowany skład konkrecji jest odzwierciedleniem odmiennych warunków ich genezy [9].

We wszystkich konkrecjach występuje  $Fe_2O_3$  (1,23 do 10,71%), jest on zawarty w wodorotlenkach żelaza, których obecność zależy od dominującego węglanu. W podwyższonych ilościach występuje w konkrecjach syderytowych poziomu carbonicolowego, w niewielkich z poziomu morskiego, w którym dominuje dolomit. Należy przypuszczać, że powstał on głównie w wyniku utlenienia syderytu lub dolomitu żelazistego.

W mikroanalizatorze rentgenowskim oznaczono niektóre pierwiastki śladowe: V, Ni, Cu. Przykładowo uzyskane wyniki reprezentują próbki G-1 i S-5 (tab. 3).

Tablica 3

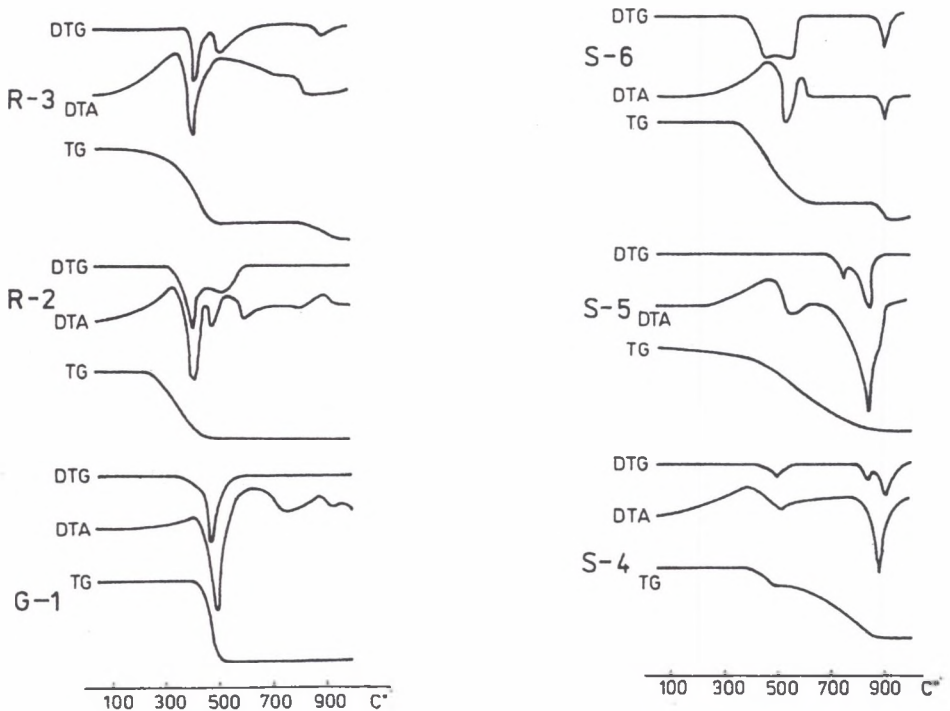
## Zawartość V, Ni, Cu w konkrecjach węglanowych

	<b>Próbka G-1</b>	<b>Próbka S-5</b>
	<b>% mas.</b>	<b>% mas.</b>
<b>V</b>	0,01	0,01
<b>Ni</b>	0,01	≤ 0,02
<b>Cu</b>	0,02	≤ 0,01

Konkrecje zarówno z poziomu morskiego, jak i słodkowodnego są bardzo ubogie w te pierwiastki. Tak minimalna zawartość pierwiastków nie pozwala wyciągnąć wiarygodnych wniosków dotyczących ich migracji w omawianych obszarach.

Analizie termicznej i rentgenograficznej poddano te same próbki, co analizie chemicznej.

Badania termiczne wykonano na derywarografie systemu Paulig, Paulin, Erelej. Uzyskane krzywe termiczne badanych konkrecji są znacznie zróżnicowane, co związane jest z obecnością w nich różnych węglanów, zmiennym stopniem ich krystalizacji, jak również zróżnicowanym składem mineralnym i ilością części nierozpuszczalnych (rys 1). Efekty termiczne na DTA często się wzajemnie nakładają, czasami następują przesunięcia maksimów reakcji termicznych, co utrudnia identyfikację minerałów zawartych w konkrecjach.



Rys. 1. Termogramy konkrecji węglanowych  
Fig. 1. Thermograms of the carbonate concretions

Analiza termiczna konkrecji z poziomu słodkowodnego wykazuje, że główny efekt endotermiczny w temperaturze 440-530°C związany jest z rozkładem termicznym syderytu, efekt endotermiczny w 600°C (próbka R-2) należy łączyć z obecnością illitu. W próbce R-3 występuje obok maksimum endotermicznego 480°C charakterystycznego dla syderytu, także efekt w temperaturze 880°C, związany prawdopodobnie z obecnością dolomitu. Efekty egzotermiczne w 300-400°C związane są ze spalaniem substancji organicznej.

Na termogramach konkrecji z poziomu morskiego dostrzega się dwa efekty endotermiczne: w temperaturze około 530°C, związany z dysocjacją syderytu oraz w temperaturze 850-900°C powstały w wyniku rozkładu węglanów wapniowomagnezowych.

Badania rentgenograficzne wykonano metodą proszkową na dyfraktometrze Philips X'Pert stosując promieniowanie  $\text{CoK}_\alpha$  (tab. 4).

Tablica 4

Odległości międzypłaszczyznowe  $d_{hkl}$  (w nm) minerałów z konkrecji węglanowych

Numery próbek (d/n)						Minerał
G-1	R-2	R-3	S-4	S-5	S-6	
0,997	0,997	1,000	0,988	0,988	1,010	Illit
0,714	0,714	0,715	0,715	0,709	0,715	Kaolinit
	0,501				0,508	Illit
0,445	0,447	0,449	0,445	0,445	0,447	Illit
0,425	0,425	0,427	0,424	0,425	0,425	Kwarc, Syderyt
	0,414			0,415		Goethyt
0,386			0,387	0,383	0,388	Kalcyt
		0,370	0,371			Dolomit
0,361	0,360	0,360	0,57	0,357	0,362	Syderyt, Kaolinit
			0,345			Piryt
0,335	0,335	0,334	0,334	0,334	0,334	Illit, Kwarc
			0,313			Piryt
		0,299	0,310	0,311		Illit, Syderyt
0,300			0,301	0,302	0,302	Kalcyt
0,290	0,290	0,290	0,290	0,289	0,288	Dolomit
0,281	0,280	0,280		0,281	0,282	Syderyt
0,258	0,259		0,258	0,257	0,259	Kalcyt, Syderyt
0,256	0,256	0,256			0,256	Syderyt
0,245	0,246	0,246		0,249	0,249	Kaolinit
0,242			0,242	0,242	0,242	Piryt
0,235	0,238	0,238	0,233	0,234	0,236	Syderyt
0,228	0,228	0,228	0,228	0,228	0,228	Kwarc, Kalcyt
0,223	0,223		0,223	0,223	0,223	Kwarc
		0,219	0,221	0,220		Dolomit
			0,217	0,216		Dolomit
0,214	0,214	0,214				Syderyt
			0,209	0,21	0,21	Kalcyt
0,197	0,197	0,197				Syderyt
				0,192		Kalcyt
			0,191	0,191	0,191	Kalcyt
			0,186	0,186	0,192	Kalcyt
0,173	0,173	0,173				Syderyt
			0,163	0,163	0,163	Piryt
				0,153	0,157	Dolomit
			0,159	0,159	0,159	Kalcyt
0,154	0,154	0,154				Kwarc
0,150	0,150		0,150	0,150	0,15	Kalcyt, Illit

W konkrecjach z poziomu carbonicowego dominują refleksy syderytu i kwarcu, w mniejszych ilościach zaznaczają się piki dolomitu i kalcytu, a także kaolinitu i illitu.

W konkrecjach z poziomów morskich zaznacza się głównie kalcyt i dolomit, w mniejszych ilościach syderyt, a także minerały ilaste. Na uwagę zasługują wyraźne refleksy pirytu (próbka S-4). Mimo wykazanej w analizie chemicznej znacznej ilości żelaza trójwartościowego słabo zaznacza się na rentgenogramach goethyt, prawdopodobnie brak wyraźnych pików tego minerału związany jest z jego słabo uporządkowaną strukturą.

### 3. Podsumowanie wyników i wnioski

Badane konkrecje tworzyły się w czasie diagenety w niejednorodnie zlitfikowanym osadzie, z tego względu mają zróżnicowane kształty - tworzą soczewki, jak również formy silnie spłaszczone i kuliste, a pod wpływem tworzących się konkrecji, w ich bezpośrednim sąsiedztwie wygięte zostały warstewki węgla i skał klastycznych.

Skład mineralny konkrecji jest zmienny, zależny od środowisk, w jakich się tworzyły:

W poziomie carbonicelowym powstawały konkrecje syderytyczne. Zawarty w nich syderyt jest niejednorodny chemicznie, posiada izomorficzne podstawienia magnezu, manganu i wapnia. Konkrecje z tego poziomu mają podobny skład chemiczny, co świadczy o utrzymujących się na całym obszarze badań jednakowych warunkach fizykochemicznych. Środowisko miało charakter redukcyjny, a mineralizujące roztwory były zasadowe [10]. Obecność wodorotlenków żelaza zarówno wewnątrz konkrecji, jak i na ich powierzchni wskazuje, że nie są one wyłącznie wynikiem wietrzenia syderytu i dolomitu żelazistego, lecz część z nich zachowała się w wyniku niepełnej karbonatyzacji wcześniej powstałych w osadzie tlenków.

W utworach morskich następowała wielokrotna zmiana warunków fizykochemicznych w osadzie, a zwłaszcza potencjału utleniająco-redukcyjnego. Przy niskim Eh krystalizował syderyt, przy jego wzroście dolomit. Obecność znacznych ilości pirytu w konkrecjach świadczy o istnieniu wybitnie redukcyjnych warunków, czyli facji syderytowo-pirytovej. Tak zmienny skład mineralny konkrecji wskazuje, że są one bardzo czułymi wskaźnikami zróżnicowania facjalnego zachodzącego w osadzie.

Ostatnią fazą krystaliczną w konkrecjach tworzy kalcyt występujący w spękaniach. Jest on epigenetyczny w stosunku do węglanów budujących podstawową masę konkrecji. Obecność kalcytu, zarówno w jądrze konkrecji, jak i w żyłkach świadczy o dużej mobilności jonów wapnia w wielu środowiskach geochemicznych. Roztwory porowe, pod wpływem



których wytworzyły się badane konkrecje, zawierały bardzo mało wanadu, niklu i miedzi, co nie pozwala wykorzystać tych pierwiastków do bliższych oznaczeń prowincji geochemicznych w opróbowanych rejonach.

## LITERATURA

1. Chodyniecka L.: Karbońskie sferysyderyty ilaste z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (studium mineralogiczno-chemiczne), Zesz. Nauk. Pol. Śl. nr 369, Gliwice 1973.
2. Chodyniecka L., Walanus A.: Mineralogical characteristic and origin of sideritic concretions from the Szczygłowice coal mine, Upper Silesia Min. Pol. vol. 16, nr 1, 1983.
3. Krauskopf K.B.: *Introduction to geochemistry*. Mc Graw-Hill Book Company, New York 1967.
4. Kulesz-Owsikowska G.: Studium mineralogiczno-geochemiczne konkrecji żelazowo-manganowych południowego Bałtyku. Arch. Min. T. XXXVII z. 1, 1981.
5. Kulesza-Owsikowska G.: Iron modules from the south Baltic Sea. Bull Acad. Pol. Sci. Ser d.l. Terre XXVIII(1), 1980.
6. Narębski W.: Mineralogia i geneza konkrecji sferysyderytowych północno-wschodniej części Niecki Żuławskiej. Pr. Muzeum Ziemi nr 11, 1974.
7. Narębski W.: Mineralogia i geochemiczne warunki genezy tzw. syderytów fliszu karpackiego. Arch. Min. T. XXI z.1, 1958.
8. Ratajczak T.: Badania mineralogiczne utworów węglanowych karbonu nadbużańskiego. Pr. Miner. 26, 63-101, 1972.
9. Szpila K., Kowalski W.: Syderyty w trzeciorzędowych osadach Niecki Żytawskiej. Arch. Mineral. T. XXXVI z. 2, 1980.
10. Wyszomirski P., Muszyński M.: Studium mineralogiczno-geochemiczne mikrokonkrecji żelazistych z kaolinów dolnośląskich. Arch. Mineral. T. XIII z. 2, 1989.
11. Zydorowicz T., Wierzbowski A.: Jurajskie konkrecje żelisto-manganowe w sukcesji czorsztyńskiej (pieniński pas skałkowy). Przegl. Geol. nr 6, 1986.

Recenzent: Doc.dr hab. Lubomira Zawiaślak

## Abstract

Carbonate concretions from three coal mines "Gliwice", "Rokitnica" and "Sośnica" have been the subject area of mineralogy research. Samples have been taken from freshwater and Id sea horizons.

Microscopic, chemical, termic and x-ray researches showed, that concretions have been created in diagenesis time in slightly lithificated charge and minerals which built it up, have been created in several generations.

Mineralogical and chemical composition of concretion depends on habitat where it has been developed. Between freshwater sediments in stable reduction conditions homogeneous siderite concretions has been created. Siderite consists isomorphous replacements of magnesium and calcium. Concretions developed in sea conditions are diversified in mineralogical composition, they are built of calcite, dolomite, siderite and pyrite. The same mineralogical composition indicates significant variation of physics and chemical conditions of environment. The concretions are often fractured and gaps are scarred by later generations minerals – calcite and pyrite. Geothite is Common, too.