

Maria TURNAU-MORAWSKA, Bożena ŁACKA, Andrzej WIEWIÓRA

## Charakterystyka krystalochemiczna glaukonitu ze skał ordowiku obniżenia podlaskiego na tle litologii i genezy

### WSTĘP

W pracach geologicznych i petrograficznych dotyczących ordowiku Polski centralnej i północno-wschodniej niejednokrotnie zwracano uwagę na znaczenie występowania w tych osadach glaukonitu (W. Bednarczyk, 1969; R. Chlebowski, 1971; H. Tomczyk, M. Turnau-Morawska, 1964; M. Turnau-Morawska, 1960, 1961, 1963). Obecność i charakter tego minerału rzuciły światło na środowisko i warunki sedymentacji, a niekiedy pozwoliły ustalić pozycję stratygraficzną skały glaukonitowej. Dotychczas jednak nie wykonano szczegółowej analizy krystalochemicznej glaukonitu występującego w ordowiku na terenie Polski, podczas gdy stosunkowo bogaty materiał analityczny zawierają prace wykonane w innych krajach. Autorzy artykułu przeprowadzili szczegółową analizę glaukonitu z utworów ordowiku obniżenia podlaskiego, w celu dokonania jego bliższej charakterystyki oraz próby naświetlenia jego genezy, a także wyciągnięcia wniosków porównawczych. Do analizy pobrano glaukonit z glaukonitytu z otworu Dobre (zachodnia część obniżenia podlaskiego), gdyż pozycja stratygraficzna tych utworów została dokładnie określona przez W. Bednarczyka (1969). Poza tym duże nagromadzenie glaukonitu w tej skale sprawiło, że minerał był łatwy do wyodrębnienia w stanie czystym, a kontakt glaukonitytu ze skałami sąsiednimi wyraźny.

Autorzy dziękują doc. drowi hab. W. Bednarczykowi za udostępnienie zebranych przez Niego materiałów oraz drowi A. Ostromeckiemu za pomoc w prowadzeniu badań laboratoryjnych.

### POZYCJA STRATYGRAFICZNA GLAUKONITYTU W PROFILU OTWORU DOBRE

Opis profilu otworu Dobre uzupełniony analizą płytek cienkich daje następującą interpretację stosunku glaukonitytu do warstw niżej leżących i nadległych.

Glaukonityt o spoiwie hematytowo-mulastym z wkładkami ilowców ciemnoszarych, miejscami czarnych, i z licznymi graptolitami stwierdzono na głęb. 2729,3 — 2730,8 m (miąższość 1,5 m). Leży on na zlepieńcu areniżu dolnego, zbudowanym z otoczków fosforytów kambryjskich, który wykazuje wybitną analogię do zlepieńców kambru środkowego Gór Pieprzowych (R. Kozłowski, 1931; W. Wawryk, 1932; R. Michniak, 1969). Poniżej zlepieńca fosforytowego na głęb. 2732,6 — 2742,9 m występują jasnoszare kwarcyty ze *Scolithus*, które zaliczono do kambru środkowego. Powyżej warstwy glaukonitytu na głęb. 2728 — 2729 m występuje dolomit wapnisty, silnie żelazisty z gniazdami tlenków żelaza barwy rdzawej. Skała ta zawiera żyłki i gniazda barytu. Szczątki fauny należą do ramienionogów i konodontów. Glaukonit pojawia się tu w postaci nielicznych, ostrokrawędzistych ziarn, zwykle z obwódkami rdzawych tlenków żelaza.

#### ANALIZA MIKROSKOPOWA GLAUKONITU

Skład mineralny glaukonitytu z otworu Dobre jest następujący: glaukonit 70,9% obj., kalcyt 12,0% obj., hematyt z domieszką minerałów ilastych 12,8% obj. i kwarc 4,3% obj.

Glaukonit ma intensywną barwę zieloną. Wśród drobnych i rzadkich wrostków spotyka się węglany i hematyt. Ziarna glaukonitu mają najczęściej formy elipsoidalne lub do nich zbliżone, często są zatokowato wyżłobione, zdarzają się formy wielopłatowe, charakterystyczne dla glaukonitów autochtonicznych (tabl. I, fig. 7 i 8). Średnia długość dłuższych osi glaukonitu wynosi 0,2 mm, a skrajne wartości wahają się od 0,05—0,47 mm. Zdarzają się też ziarna drobne, ostrokrawędziste (tabl. II, fig. 9). Spoiwo stanowi kalcyt, skupienia hematytu oraz minerały ilaste o cechach zbliżonych do cech optycznych glaukonitu. Błazki tych minerałów są barwy zielonawej i mają wysoką dwójłomność. Dokoła większych ziarn glaukonitu występują czasami żółtobrunatne (izotropowe fosforany) oraz czarne, nieprzezroczyste obwódki.

W warstewce glaukonitytu występującej nieco powyżej opisanej zaznacza się wyraźnie równoległe ułożenie silnie spłaszczonych ziarn glaukonitu (tabl. I, fig 7 i 8), których wymiar dłuższej osi dochodzi do 2 mm. Występujące tu spoiwo dolomitowe tworzy miejscami, w większych ziarnach, wrostki i przerosty (tabl. I, fig. 8). W partii tej spotyka się miejscami skupienia fosforanów w postaci gniazd oraz wypełnień szczątków ramienionogów i trylobitów. Niekiedy w płycie cienkiej obserwuje się minerały blaszkowate o cechach optycznych glaukonitu lub illitu powstałego przy transformacji glaukonitu. Cechą charakterystyczną jest naprzemianległość skupień hematytu, mniej lub bardziej przerośniętych blaszkami zielonych minerałów ilastych, z akumulacją glaukonitu. Ilość glaukonitu w tej partii jest mniejsza niż w poprzedniej, kosztem większego udziału hematytu, kwarcu, węglanów i fosforanów (tabl. II, fig. 10).

## ANALIZA RENTGENOWSKA

Badania rentgenowskie glaukonitu wykonano za pomocą promieniowania  $\text{CuK}\alpha$  na dyfraktometrze typu Cristalobloc-31 (C. G. R. Francja), zjustowanym według metody refleksyjnej w układzie z ogniskującym monochromatorem kwarcowym o promieniu krzywizny  $R = 250$  mm. Do badań użyto preparat nieorientowany, uzyskany metodą lekkiego sprasowania proszku pod papierem ściernym, oraz preparat orientowany sedy-

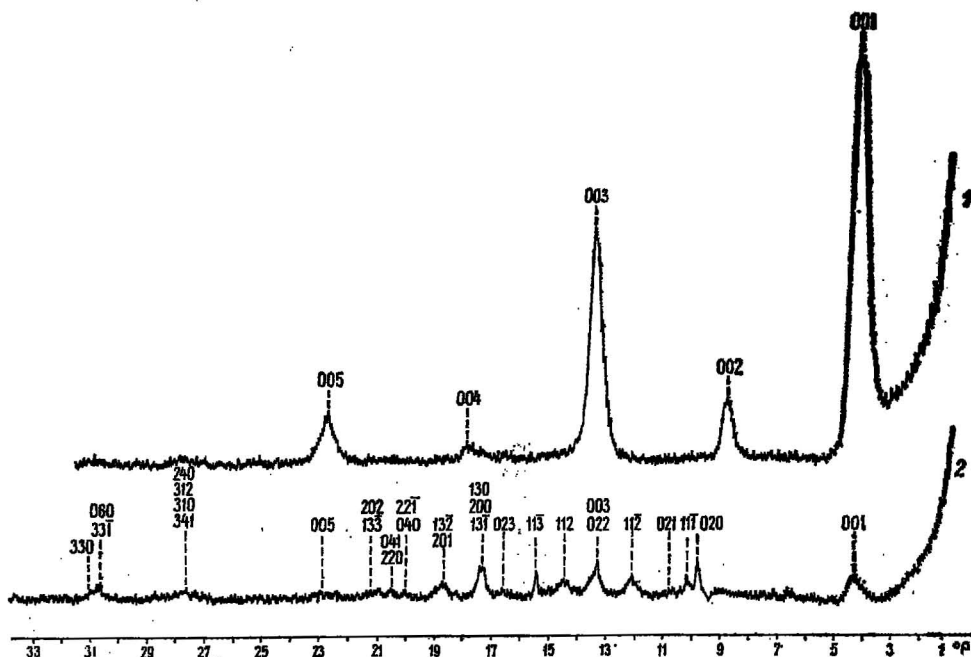


Fig. 1. Dyfraktogramy glaukonitu z wiercenia Dobre  
Diffractograms of glauconite from the Dobre borehole

1 — preparat orientowany; 2 — preparat nieorientowany

1 — oriented aggregate; 2 — disoriented aggregate

mentacyjnie, otrzymany z zawiesiny wodnej. Na dyfraktogramie preparatu orientowanego (fig. 1) otrzymano wyłącznie refleksy podstawowe 00l glaukonitu (tab. 1). Brak jest natomiast refleksów pochodzących od jakichkolwiek innych minerałów ilastych. Najintensywniejszy jest refleks pierwszego rzędu ugięcia ( $I/I = 100$ ), a niemal o połowę słabszy refleks trzeciego rzędu ( $I/I = 60$ ). Na dyfraktogramie występuje również refleks drugiego rzędu ugięcia ( $I/I = 14$ ), który zwykle nie ujawnia się na dyfraktogramach preparatów nieorientowanych. Refleks piątego rzędu ugięcia jest nieco słabszy niż refleks drugiego rzędu ( $I/I = 11$ ). Zaznaczyły się również bardzo słabe refleksy czwartego ( $I/I = 3$ ) i szóstego ( $I/I = 1$ ) rzędu.

Tabela 1

Zestawienie dyfraktogramu glaukonitu z otworu Dobre w zakresie  $2-32^\circ 2\theta$   $\text{CuK}\alpha$  z testem wzorcowym ASTM 9-439

$d$	$I^*$	$d$	$I/I_0$	$hkl$
10,2	10	10,1	100	001
5,02	**	4,98	—	002
4,53	8	4,53	80	020
4,35	2	4,35	20	111
4,12	1	4,12	10	021
3,65	5	3,63	40	112
3,33	6	3,33	60	022, 003
3,08	4	3,09	40	112
2,88	3	2,89	5	113
2,685	1	2,67	10	023
2,582	10	2,587	100	131, 200, 130
2,467	1	—	—	—
2,404	5	2,396	60	132, 201
2,252	1	2,263	20	221, 040
2,196	1	2,213	10	220, 041
2,137	1	2,154	20	133, 202
1,98 — 2,00	1	1,994	20	005
1,658	2	1,66	30	240, 312, 310, 341
—	—	1,815	5	224
—	—	1,715	10	311, 241
—	—	1,66	30 sz	240, 312, 310, 241
1,510	4	1,511	60	060, 331
1,498	1	1,495	10	330

\* — ocena wizualna; \*\* — występuje tylko na dyfraktogramach preparatów orientowanych; sz — linia szeroka

Niewielka szerokość katowa refleksów podstawowych, ich symetryczność oraz ledwie dostrzegalne zmiany szerokości katowej i intensywności refleksów, pochodzących od próbek prażonej lub glikolowanej, świadczą o małej ilości pakietów pęczniących w krystalitach badanego glaukonitu.

Dokładniejsze informacje dotyczące ilości tych pakietów można uzyskać na podstawie danych chemicznych. Z wykresu Manghnaniego i Howera (*vide* C. E. Weaver, L. D. Pollard, 1973) można odczytać, iż zawartości  $\text{K}_2\text{O}$  równej 7,76% wag. (tab. 2) odpowiada około 10% pakietów typu pęczniącego. O możliwości występowania tak niewielkiej ilości tych pakietów można wnioskować na podstawie charakteru rentgenogramów próbki surowej, prażonej i glikolowanej. Dane te są również zgodne z wynikami analiz termicznych, które wykazały obecność niewielkich ilości wody międzypakietowej.

Na podstawie wzrastającej wartości  $l \cdot d_{(00l)}$ , od rzędu piątego ( $5 \cdot d_{(005)} =$



= 9,96 Å) do rzędu pierwszego ( $d_{(001)} = 10,3$  Å) można sądzić, iż glaukonit jest bardzo drobnokrystaliczny. Porównując wartości pozornych odległości podstawowych kryształów muskowitu o różnej grubości (M. Ross, 1968) z wartościami  $d_{(001)}$  integralnej serii reflektów podstawowych glaukonitu, można nie popełniając większego błędu wnioskować, iż średnia grubość kryształitów badanego minerału nie przekracza 100 Å. Oznacza to, że na jeden kryształit przypada ok. 10 pakietów.

Na dyfraktogramie preparatu nieorientowanego (fig. 1) pojawiły się niemal wszystkie refleksy  $hkl$  charakterystyczne dla politypu 1M glaukonitu. Pod względem wartości  $d_{(hkl)}$  oraz parametru  $b = 6 \cdot d_{(000)} = 9,06$  Å dyfraktogram ten podobny jest do dyfraktogramu glaukonitu prezentowanego w kartotece ASTM pod numerem 9-439 (tab. 1).

Niska wartość  $d_{(000)} = 1,51$  Å pozwala sądzić, że sugerowany za innymi przez C. E. Weavera i L. D. Pollarda (1973), ewentualny udział pakietów trioktaedrycznych (tzn. z pozycjami oktaedrycznymi obsadzonymi przez  $Fe^{2+}$  i  $Mg^{2+}$ ) w tym zasadniczo dioktaedrycznym mineralu jest niewielki. Niska wartość parametru  $b$ , odpowiadająca dolnej granicy wartości charakterystycznych dla glaukonitu, może wynikać z małej zawartości dwuwartościowych kationów oktaedrycznych, które mają większy promień i słabsze pole elektryczne niż kationy  $Al^{3+}$  i  $Fe^{3+}$ . Te ostatnie tworząc większe oktaedry koordynacyjne zwykle wpływają na zwiększenie parametru  $b$  minerałów warstwowych. Jak wynika ze wzoru

Tabela 2

Skład chemiczny glaukonitu\*

Składniki	Zawartość w % wag.	Stosunek molowy · 10	Stosunek atomowy	Ładunki kationów	Ładunki kationów przeliczone na 44	Liczba kationów w komórce elementarnej
SiO <sub>2</sub>	51,74	8,615	8,615	34,460	29,100	7,275
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,005	0,005	0,020	0,017	0,004
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,52	1,326	2,652	7,956	6,719	2,240
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,81	0,927	1,854	5,562	4,697	1,566
FeO	2,59	0,361	0,361	0,722	0,609	0,304
MgO	2,99	0,742	0,742	1,482	1,252	0,626
CaO	0,62	0,111	0,111	0,222	0,187	0,093
K <sub>2</sub> O	7,76	0,824	1,648	1,648	1,391	1,391
Na <sub>2</sub> O	0,07	0,011	0,022	0,022	0,018	0,018
Suma	94,14	Suma ładunków kationów		52,096	44,000	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	5,45	3,028	6,056	6,056	5,12	5,12
Suma	99,59	—	—	—	—	—

\* Analizę chemiczną wykonali Anna Cieśla i Zenon Wichrowski.

krystalochemicznego (tab. 3) badany glaukonit zawiera 0,45 oktaedrycznych  $R^{2+}$  na jednostkę wzoru chemicznego (inne glaukonity — 0,5  $R^{2+}$ ).

Na rentgenogramie oprócz refleksów charakterystycznych dla glaukonitu można się dopatrzeć słabszych refleksów pochodzących od śladowych ilości kwarcu i dolomitu. Najmocniejszy refleks każdego z tych minerałów nakłada się jednak na refleksy glaukonitu, w związku z czym identyfikacja minerałów śladowych nie jest całkowicie pewna.

### ANALIZA TERMICZNA

Analizę termiczną wykonano na derywatografie systemu Paulik-Paulik-Erdey (MOM, Budapeszt) z równoczesną rejestracją krzywych DTA, TG i DTG, w zakresie temperatur 20—1000°C. Do analizy pobrano 300 mg próbki, którą ogrzewano z szybkością 10°C/min. Jako substancję porównawczą zastosowano  $Al_2O_3$ .

Termogram wskazuje na prosty skład mineralny badanej próbki glaukonitu (fig. 2).

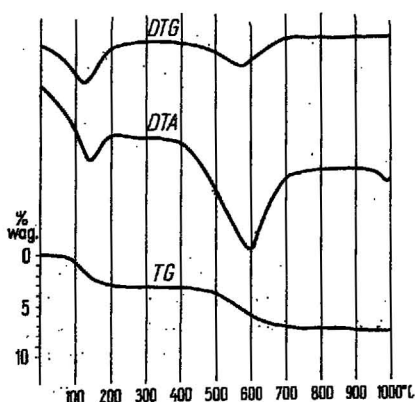


Fig. 2. Derywatogram glaukonitu z wiercenia Dobre  
Derivatogram of glauconite from the Dobre borehole

Na krzywej DTA obserwuje się trzy efekty endotermiczne. Z efektem pierwszym, niskotemperaturowym, z maksimum w temp. 140°C, związane jest odprowadzenie wody luźno związanej, zaadsorbowanej powierzchniowo oraz częściowe odprowadzenie wody międzypakietowej (w sumie 3% powietrzno-suchej masy próbki). Tak nieznaczna ilość wody oddawanej w niskich temperaturach dotyczy glaukonitów nie zawierających większej ilości pakietów pęczniejących. Badania termiczne potwierdzają w tym zakresie wnioski wyciągnięte z analizy rentgenostrukturalnej.

Następny efekt z maksimum w temp. 580°C związany jest z dehidroksylacją warstwy oktaedrycznej. Ilość wody wydzielonej podczas tego procesu (4,7%) jest miarą ilości wody strukturalnej, zawartej w warstwie oktaedrycznej. Oznaczenie to autorzy uważają za poprawniejsze aniżeli oznaczenie metodą Penfielda (5,45% wag.; tab. 2).

Trzeci efekt endotermiczny, słaby, z maksimum w temp. 980°C, związany jest z rozpadem bezwodnej struktury glaukonitu.

## SKŁAD CHEMICZNY

Wyniki analizy chemicznej, wykonanej metodami klasycznymi, oraz przeliczenie ich na wzór krystalochemiczny przedstawiono w tab. 2. Wzór krystalochemiczny, prezentujący liczbę atomów zawartych w komórce elementarnej glaukonitu, ma następującą postać:



Z powyższego wzoru wynika, że ładunek pakietu na komórkę elementarną wynosi 1,59, co jest zgodne z przeciętną wartością charakterystyczną dla glaukonitu. Zgeneralizowany wzór:



pozwała stwierdzić, że pochodzenie ładunku pakietu od warstwy oktaedrycznej oraz większe podstawienie w warstwie oktaedrycznej nie wyróżnia badanej próbki w grupie normalnych glaukonitów. Interesujące jest porównanie wyprowadzonego wzoru krystalochemicznego ze średnimi wzorami opracowanymi przez innych autorów (tab. 3).

Na podkreślenie zasługuje duża zgodność w obsadzeniu pozycji tetraedrycznych. Cechą charakterystyczną olbrzymiej większości analizowanych glaukonitów jest 0,36  $Al^{3+}$  na 4 pozycje tetraedryczne. Dość duża zgodność dotyczy również wielkości ładunku pakietu glaukonitu — ok. 0,8 na jednostkę wzoru chemicznego. Pod względem obsadzenia pozycji oktaedrycznych glaukonit ordowicki z otworu Dobre odbiega od średnich standardów, będąc wyraźnie bardziej glinową odmianą. Charakteryzuje się on równowagą między  $Fe^{3+}$  i  $Al^{3+}$ , niższą zawartością

Tabela 3

Wzory krystalochemiczne glaukonitów

Autor	Średnia z liczby analiz	Wzór
M. Turnau-Morawska, B. Łacka, A. Wiewióra — niniejszy artykuł	1	$(K_{0,70}Ca/2_{0,09}Na_{0,01})_{0,80}(Al_{0,76}Fe_{0,79}^{3+}Fe_{0,15}^{2+}Mg_{0,31})(Si_{3,64}Al_{0,36})O_{10}(OH)_2$
S. B. Hendricks, M. Ross, 1941	32	$(K, Ca/2, Na)_{0,84}(Al_{0,47}Fe_{0,97}^{3+}Fe_{0,19}^{2+}Mg_{0,40})(Si_{3,65}Al_{0,35})O_{10}(OH)_2$
K. Smulikowski, 1954	60	$(K_{0,67}Ca/2_{0,08}Na_{0,08})_{0,83}(Al_{0,40}Fe_{1,05}^{3+}Fe_{0,17}^{2+}Mg_{0,41})(Si_{3,66}Al_{0,34})O_{10}(OH)_2$
C. E. Weaver, 1973	82	$(K_{0,66}Ca/2_{0,07}Na_{0,06})_{0,78}(Al_{0,45}Fe_{1,01}^{3+}Fe_{0,20}^{2+}Mg_{0,39})(Si_{3,65}Al_{0,35})O_{10}(OH)_2$

Mg<sup>2+</sup> oraz nieco niższą zawartością Fe<sup>2+</sup> niż w cytowanych wzorach średnich (tab. 3). Cechą analizowanego glaukonitu jest zatem niższa zawartość dwuwartościowych kationów oktaedrycznych w porównaniu z innymi glaukonitami.

## DYSKUSJA I WNIOSKI

Wśród potasowych łyszczyków dioktaedrycznych, które pod względem składu chemicznego można ułożyć w szereg rozpoczynający się „trójkrzemowym” (na jednostkę wzoru chemicznego) muskowitem  $K [Al_2 (Si_3 Al) O_{10} (OH)_2]$ , a kończący się „czterokrzemowym” seladonitem  $K [(R^{3+}R^{2+}) Si_4 O_{10} (OH)_2]$ , gdzie  $R^{3+} = Al, Fe^{3+}$ ;  $R^{2+} = Mg, Fe^{2+}$ , glaukonit zajmuje pozycję bliższą temu ostatniemu (M. D. Foster, 1956).

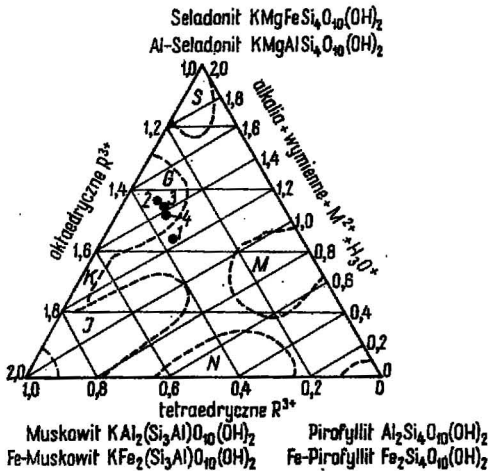


Fig. 3

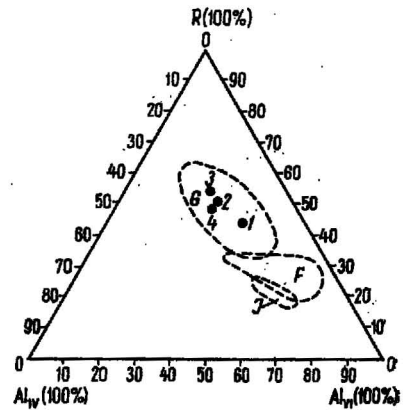


Fig. 4

Fig. 3. Pola zmienności naturalnych, dioktaedrycznych minerałów łyszczykowych (wg Yodera i Eugstera; *vide* W. F. Bradley, R. E. Grim, 1961)

Variation fields of natural dioctahedral micaceous minerals (after Yoder and Eugster; *vide* W. F. Bradley, R. E. Grim, 1961)

S — seladonitu, G — glaukonitu, I — illitu i hydromiku, M — montmorillonitu, N — nonttronitu, K — bogatego w Si serycytu; glaukonit: 1 — z wiercenia Dobre (ordowik); 2 — wg Hendricksa i Rossa (*vide* C. E. Weaver, L. D. Pollard, 1973); 3 — wg K. Smulikowskiego (1954), 4 — wg C. E. Weavera i L. D. Pollarda (1973)

S — celadonite, G — glauconite, I — illite and hydromicas, M — montmorillonite, N — nontronite, K — sericite rich in Si; glauconite: 1 — from the Dobre borehole (Ordovician); 2 — after Hendricks and Ross (*vide* C. E. Weaver, L. D. Pollard, 1973); 3 — after K. Smulikowski (1954); 4 — after C. E. Weaver and L. D. Pollard (1973)

Fig. 4. Minerale łyszczykowe w trójkącie koncentracyjnym Al<sub>IV</sub>, Al<sub>VI</sub>, R (wg K. Smulikowskiego, 1954)

Micaceous minerals in the concentration triangle Al<sub>IV</sub>, Al<sub>VI</sub>, R (after K. Smulikowski, 1954)

Al<sub>IV</sub> — glin w pozycjach tetraedrycznych, Al<sub>VI</sub> — glin w pozycjach oktaedrycznych, R — kationy międzypakietowe; pola zmienności: G — glaukonitu, F — folidoidu, I — illitu; pozostałe objaśnienia jak na fig. 3

Al<sub>IV</sub> — aluminium in tetrahedral positions, Al<sub>VI</sub> — aluminium in octahedral positions, R — interlayer cations; variation fields: G — glauconite, F — pholldoid, I — illite; remaining explanations see Fig. 3

Pokrewieństwo glaukonitu z innymi minerałami o strukturach warstwowych przedstawiono na wykresie zmienności dioktaedrycznych minerałów łyszczypodobnych wg Yodera i Eugstera (fide W. F. Bradley, R. E. Grim, 1961). Wykres ten (fig. 3) obrazuje zależność między ilością kationów trójwartościowych w pozycjach tetra- i oktaedrycznych a sumą kationów dwuwartościowych — w pozycjach oktaedrycznych — i międzypakietowych. Na wykresie tym glaukonit z otworu Dobre reprezentowany jest przez punkt nieznacznie przesunięty w kierunku pola montmorylonitowego, co jest spowodowane niską zawartością kationów dwuwartościowych w warstwie oktaedrycznej. W trójkącie koncentracyjnym  $Al_{IV}$ ,  $Al_{VI}$ , R (K. Smulikowski, 1954), przedstawiającym związki między ilością glinu, w pozycjach tetra- i oktaedrycznych, a ilością kationów międzypakietowych, analizowany glaukonit znajduje się w polu zmienności glaukonitu (fig. 4).

Glaukonit z otworu Dobre nie odbiega zbyt pod względem składu chemicznego od przeciętnego glaukonitu, a jego jednostkowy wzór chemiczny  $(K_{0,70}Na_{0,01}Ca_{0,04})[(Al_{0,76}Fe_{0,76}Mg_{0,31}Fe_{0,15}^{2+})(Si_{3,64}Al_{0,36})O_{10}(OH)_2]$  jest zbliżony do wielu publikowanych wzorów glaukonitów z różnych formacji geologicznych. Od średnich wzorów różni się on wyższą zawartością glinu i niższą zawartością kationów dwuwartościowych. Glaukonit ten zawiera znikomą ilość pakietów pęczniących i reprezentuje układ, który można uznać za monomineralny, w odróżnieniu od większości znanych glaukonitów stanowiących zwykle układy heterogeniczne.

Wykorzystując wyniki wykonanych badań autorzy niniejszej pracy chcieli sprawdzić stosowność diagramów, określających zależność między wiekiem a składem chemicznym glaukonitu, opracowanych przez V. D. Shutova i in. (1973). Badacze ci wykazali, że w pozycjach oktaedrycznych glaukonitów, pochodzących ze skał ilasto-piaszczystych, obserwuje się wzrost udziału  $Al^{3+}$  kosztem  $Fe^{3+}$ , proporcjonalnie do wieku osadu. Zależności te przedstawiono na fig. 5 w układzie współrzędnych, gdzie oś pozioma oznacza wzrost udziału  $Fe^{3+}$  w warstwie oktaedrycznej, a oś pionowa wzrost udziału  $Al_{IV}^{3+}$  w warstwie tetraedrycznej. Pola odpowiadające glaukonitom różnego wieku grupują się wzdłuż osi poziomej wykresu. Najbliżej początku układu współrzędnych znajduje się pole glaukonitów prekambryjskich. Na figurze 6 w układzie współrzędnych, przedstawiających udział  $Fe_{VI}^{3+}$  (oś rzędnych) i  $Al_{VI}^{3+}$  (oś od-

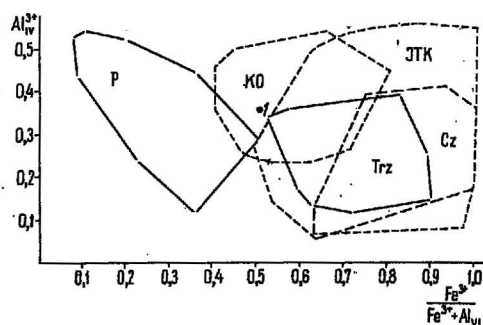


Fig. 5. Zależność między zawartością  $Al_{IV}^{3+}$  i  $Fe^{3+}$  w pozycjach oktaedrycznych glaukonitów różnego wieku (wg V. D. Shutova i in., 1973)

Dependence between  $Al_{IV}^{3+}$  and  $Fe^{3+}$  in octahedral positions in glauconites of different age (after V. D. Shutov et al., 1973)

1 — glaukonit z wiercenia Dobre (ordowicki); pola glaukonitów: P — prekambryjskich, KO — kambryjskich i ordowickich, JTK — mezozoicznych, Trz — trzeciorzędowych, Cz — czwartorzędowych

1 — glauconite from the Dobre borehole (Ordovician); glauconite fields: P — Precambrian, KO — Cambrian and Ordovician, JTK — Mesozoic, Trz — Tertiary, Cz — Quaternary

ciętych) w warstwie oktaedrycznej, glaukonity o zawartości  $K_2O$  od 7–8% wag. zostały podzielone na podgrupy o różnej zawartości  $Al_{IV}^{3+}$  w warstwach tetraedrycznych (V. D. Shutov i in., 1973). Także i w tym układzie współrzędnych glaukonity prekambryjskie grupują się w częściach pół o największym podstawieniu  $Al_{VI}^{3+}$  w miejsce  $Fe_{VI}^{3+}$  w warstwach oktaedrycznych.

Na podkreślenie zasługuje fakt, iż na obu tych wykresach (fig. 5 i 6) glaukonit z otworu Dobre znajduje się w polu glaukonitów ordowickich. Charakterystyka krystalochemiczna tego minerału wykazuje jego pełne podobieństwo, pod względem struktury, składu i wieku, do glaukonitów badanych przez V. D. Shutova i in. (1973).

Mimo niewątpliwego związku między składem chemicznym glaukonitu a jego wiekiem geologicznym, co zostało potwierdzone wyżej wymienionymi wykresami, zagadnienie genezy tego minerału jest ciągle

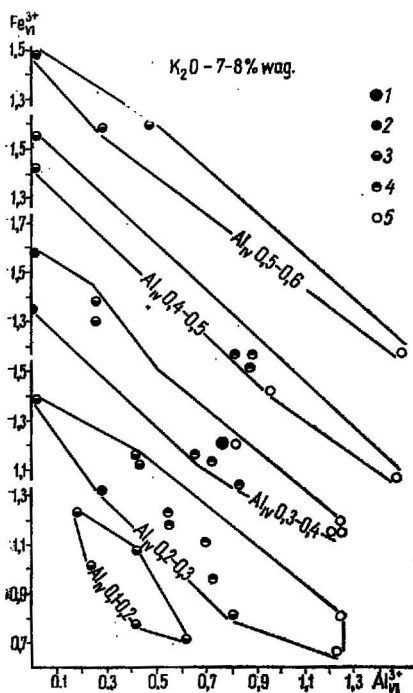


Fig. 6. Zależność między ilością  $Al_{VI}^{3+}$  i  $Fe_{VI}^{3+}$  w glaukonitach o zawartości  $K_2O$  od 7–8% wag. i różnej zawartości  $Al_{IV}$  (wg V. D. Shutova i in., 1973).

Dependence between  $Al_{VI}^{3+}$  and  $Fe_{VI}^{3+}$  in glauconites of 7–8% by weight  $K_2O$  content and different  $Al_{IV}$  contents (after V. D. Shutov et al., 1973)

glaukonity: 1 — z wiercenia Dobre (ordowik), 2 — czwartorzędowe, 3 — mezozoiczne, 4 — paleozoiczne, 5 — prekambryjskie  
glauconites: 1 — from the Dobre borehole (Ordovician), 2 — Quaternary, 3 — Mesozoic, 4 — Palaeozoic, 5 — Precambrian

pod wieloma względami niejasne. Zgodzić się trzeba, że glaukonit nie mógł powstać wprost z roztworów, gdyż konieczne do tego procesu wysokie stężenie jonów  $K^+$  w warunkach naturalnych nie istnieje. Przyjąć trzeba zatem hipotezę o glaukonityzacji materiału ilastego podczas sedymentacji, a zwłaszcza diagenety (K. Smulikowski, 1954; J. E. Burst, 1958; J. Hover, 1961). V. D. Shutov i in. (1973) znaleźli wiele argumentów za hipotezą o diagenetycznej transformacji w glaukonit smektytów dioktaedrycznych, a zwłaszcza nontronitu oraz Fe-Al-montmorylonitu i Al-montmorylonitu.

Smektyty są typowymi minerałami wietrzeniowymi powstającymi również współcześnie. Trwałe są tylko w warunkach hipergenicnych. W trakcie diagenetyzacji łatwo podlegają transformacji w kierunku wyznaczonym przez skład chemiczny roztworów porowych i ich pH. Środowisko alkaliczne sprzyja wzrostowi obsadzenia pozycji tetraedrycznych przez  $Al^{3+}$  (A. Wiewióra, praca w druku), a obecność  $K^+$ , chętnie wchodzącego w przestrzenie międzypakietowe smektytu, jest warunkiem jego transformacji w minerały łuszczykowe przez stadium pośrednie faz mieszano-pakietowych.

Fazy mieszano-pakietowe o charakterze pęczniejącym często zasocjowane są glaukonitem. Szczególny ich wpływ na warunki powstawania glaukonitu i związki między składem chemicznym a warunkami powstawania, a także ich rola w mechanizmie transformacji montmorylonitu w glaukonit zauważone zostały przez V. D. Shutova i in. (1973).

Brak znaczącej domieszki faz mieszano-pakietowych w glaukonicie z otworu Dobre, wysoka zawartość  $K^+$  (7,76% wag.  $K_2O$ ) oraz dobre uporządkowanie struktury, wykazane badaniami rentgenowskimi, wskazują na głębokie zaawansowanie procesu transformacji diagenetycznej pierwotnego (wietrzeniowego) materiału ilastego, złożonego w ordowickim basenie sedymentacyjnym. Równocześnie bardzo wysoka zawartość  $Al^{3+}$  w pozycjach oktaedrycznych, przy niższej niż przeciętna zawartości  $Mg^{2+}$ , obok wysokiej zawartości  $K^+$ , wskazują, że proces transformacji wszedł w stadium illityzacji. Jest to zgodne z poglądami V. D. Shutova i in. (1973), dotyczącymi związku między zawartością glinu, zwłaszcza oktaedrycznego, w glaukonicie a jego wiekiem i późno diagenetyczną rekrytalizacją.

Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrografii  
Uniwersytetu Warszawskiego  
Zakład Nauk Geologicznych PAN  
Warszawa, al. Zwirki i Wigury 93  
Nadesłano dnia 9 listopada 1974 r.

#### PIŚMIENNICTWO

- BEDNARCZYK W. (1969) — Ordowik z wierceń Dobre 1 i Sokołów Podlaski 1 (zachodnia część obniżenia podlaskiego). *Acta geol. pol.*, 19, p. 779—791, nr 4. Warszawa.
- BRADLEY W. F., GRIM R. E. (1961) — Micaceous minerals. W: *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. Edited by G. Brown. London.
- BURST J. E. (1958) — Mineral heterogeneity in „glauconite pellets” *Amer. Miner.*, 43, p. 310—327, No 5/6. Menasha.
- CHLEBOWSKI R. (1971) — Petrografia utworów ordowiku rejonu synkliny bardziańskiej w południowej części Gór Świętokrzyskich. *Arch. mineral.*, 29, z. 1—2, p. 193—292. Warszawa.
- FOSTER M. D. (1956) — Correlation of dioctahedral potassium micas on the basis of their charge relations. *Geol. Surv. Bull.*, 1036-D, p. 57—67. Washington.



- HOVER J. (1961) — Some factors concerning the nature and origin of glauconite. *Amer. Miner.*, 46, p. 313—334, nr 3/4. Menasha.
- KOZŁOWSKI R. (1931) — Fosforyty w utworach kambryjskich Sandomierza. *Spraw. PIG*, 6, z. 4, p. 752—755. Warszawa.
- MICHNIAK R. (1969) — Petrografia górnego prekambriu (ryfeju) i kambriu wschodniej części Gór Świętokrzyskich. *Studia geol. pol.*, 30. Warszawa.
- ROSS M. (1968) — X-ray diffraction effects by non ideal crystals of biotite, muscovite, montmorillonite, mixed-layer clays, graphite and periclase. *Kristallogr.*, 126, p. 80—97. Leipzig.
- SHUTOV V. D., KATZ M. YA., DRITS V. A., SOKOLOVA A. L., KAZAKOV G. A. (1973) — Crystallochemical heterogeneity of glauconite as depending on the conditions of its formation and postsedimentary changes. *Proceeding of the International Clay Conference 1972*, p. 269—279. Madrid.
- SMULIKOWSKI K. (1954) — The problem of glauconite. *Arch. miner.*, 18, z. 1, p. 21—109. Warszawa.
- TOMCZYK H., TURNAU-MORAWSKA M. (1964) — Stratygrafia i petrografia ordowiku z Brzezin k. Morawicy w Górach Świętokrzyskich. *Acta geol. pol.*, 14, p. 501—543, nr 4. Warszawa.
- TURNAU-MORAWSKA M. (1960) — Zlepienieć glaukonitowy dolnego ordowiku okolic Międzygórze w Górach Świętokrzyskich. *Acta geol. pol.*, 10, p. 123—148; nr 2. Warszawa.
- TURNAU-MORAWSKA M. (1961) — Charakterystyka petrograficzna ordowiku z Mójczy koło Kielc i porównanie z równoległymi osadami innych obszarów Polski. *Kwart. geol.*, 5, p. 775—786, nr 4. Warszawa.
- TURNAU-MORAWSKA M. (1963) — Zmiany facjalne skał żelazistych w ordowiku podłoża północno-wschodniej Polski. *Kwart. geol.*, 7, p. 26—35, nr 1. Warszawa.
- WAWRYK W. (1932) — Wyniki mikroskopowo-chemicznej analizy fosforytów kambryjskich z okolic Sandomierza. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, 8, z. 1, p. 266—272. Kraków.
- WEAVER C. E., POLLARD L. D. (1973) — The chemistry of clay minerals. *Developments in Sedimentology*, 15. Amsterdam.
- WIEWIÓRA A. (praca w druku) — Wpływ warunków fizyczno-chemicznych na kierunek przeobrażenia montmorillonitu w kaolinit-smektyt lub kaolinit. *Spraw. z Pos. Kom. Nauk miner. PAN Oddz. w Krakowie*.

Мария ТУРНАУ-МОРАВСКА, Божена ЛОНЦКА, Анджей ВЕВЮРА

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ГЛАУКОНИТА  
ПОРОД ОРДОВИКА ПОДЛЯССКОЙ ВПАДИНЫ НА ФОНЕ  
ИХ ЛИТОЛОГИИ И ГЕНЕЗИСА**

**Резюме**

Проведен детальный кристаллохимический анализ глауконита из скважины Добре, расположенной в западной части Подлясской впадины. Этот глауконит является составной частью ордовикского глауконитита. Согласно классификации В. Беднарчика (1969) он относится



ся к нижнему аренигу. Этот глауконит заинтересовал авторов потому, что он отложился почти в чистом виде, легко выделим и отношение глауконита к соседствующим в разрезе породам является четким и характерным. Кроме того авторами принят во внимание тот факт, что глауконит, залегающий в ордовике Центральной и Северо-Восточной Польши, неоднократно являлся материалом для выводов о условиях седиментации отложений этого возраста, а иногда позволял установить стратиграфическую принадлежность глауконитовой породы. Однако до сих пор не проведено его детального кристаллохимического анализа, в то время как достаточно богатый аналитический материал дают соответствующие работы, проведенные в других странах.

Для проведения кристаллохимического анализа глауконита выполнены анализы: шлифов, рентгеновский, термический и химический. Результаты анализов представлены в виде диаграмм, которые дали возможность сделать выводы о положении изучаемого глауконита среди родственных ему глинистых минералов, среди глауконитов разного возраста и позволили сделать попытку представления условий образования этого минерала.

Глауконитит, из которого выделен глауконит, залегаєт на конгломерате, состоящем из фосфоритовой гальки. Над глауконитом залегаєт пласт, состоящий из глинистых минералов и гематита, а затем известковый доломит, сильно железистый с гнездами окиси железа. Определенный по шлифам минеральный состав глауконитита представляется следующим образом: глауконит 70,9% объема, кальцит 12,0% объема, гематит с примесью глинистых минералов 12,8% объема, кварц 4,5% объема. Глауконит имеет интенсивную зеленую окраску. Форма его зерен характерна для автохтонных глауконитов. Цементом для глауконита служат кальцит, гематит и глинистые минералы, близкие по свойствам к оптическим свойствам глауконита.

Рентгеновский анализ (фиг. 1) показал хорошую упорядоченность структуры, отсутствие в кристаллитах большего числа вспучивающих пачек, а также низкое содержание двухвалентных октаэдрных катионов. Дериватограмма, полученная путем термического анализа (фиг. 2) свидетельствует о простом составе исследованного образца, а также отсутствии большего числа вспучивающих пакетов, что было подтверждено результатами рентгеновского анализа.

По химическому анализу, выполненному классическим методом, установлена следующая формула изучаемого глауконита:



На основе этих результатов установлено, что глауконит из скважины Добре не слишком отличается по химическому составу от обычного глауконита, а эта формула похожа на многие опубликованные химические формулы глауконитов из различных геологических формаций (таб. 3). От средних химических формул глауконитов, эта формула отличается большим содержанием алюминия и меньшим содержанием двухвалентных катионов. Содержит ничтожное количество вспучивающих пакетов и представляет собой систему, которую можно считать мономинеральной, в отличие от большинства известных глауконитов, представляющих собой обычно гетерогенные системы. При интерпретации результатов исследований с использованием графиков (фиг. 5 и 6) установлено, что глауконит из скважины Добре относится к ордовикским глауконитам. Кристаллохимическая характеристика этого глауконита обнаруживает полную согласованность с взаимозависимостями между структурой, составом и возрастом глауконитов, определенными В. Д. Шутовым и др. (1973).

Авторы подчеркивают, что проблема генезиса глауконита все еще со многих точек зрения неясна. Они считают, что глауконит не мог образоваться непосредственно из раствора, так как необходимая для этого процесса высокая концентрация  $K^+$  не существует в естественного материала во время седиментации, особенно диагенеза. К. Смулицковски (1954), Ю. Э. Бурстных условий. В таком случае следует принять гипотезу о глауконитизаций глинистого материала (1958), Я. Говер (1961), В. Д. Шутов и др. (1973) приняли гипотезу о диагенетической трансфор-

мации диоктаэдрных смектитов, особенно нонтронита, а также Fe-Al-монтмориллонита. Щелочная среда благоприятствует тому, что тетраэдрные позиции все больше занимает  $Al^{3+}$ , а наличие  $K^+$  является условием его трансформации в слоистые минералы через промежуточную стадию смешанно-пластовых фаз. Отсутствие значительной примеси смешанно-пластовых фаз в глауконите из скважины Добре, большое содержание  $K^+$  и хорошая упорядоченность структуры, установленные путем рентгеновских исследований, указывают на далеко зашедший процесс диагенетической трансформации первичного, выветрелого глинистого материала, отложившегося в ордовикском седиментационном бассейне. Очень большое содержание  $Al^{3+}$  в октаэдрных позициях при низшем, чем обычно, содержании  $Mg^{2+}$  наряду с высоким содержанием  $K^+$ , можно считать доказательством того, что процесс трансформации вошел в стадию иллитизации. Это согласуется со взглядом В. Д. Шутова и др. (1973) относительно связи, существующей между содержанием алюминия, особенно октаэдрного, возрастом и позднедиагенетической рекристаллизацией глауконита.

Maria TURNAU-MORAWSKA, Bożena ŁACKA, Andrzej WIEWIÓRA

**CRYSTALLOCHEMICAL CHARACTERISTIC OF GLAUCONITE FROM  
ORDOVICIAN ROCKS OF THE PODLASIE DEPRESSION IN RELATION  
TO LITHOLOGY AND ORIGIN**

Summary

The authors performed a detailed crystallochemical analysis of glauconite from the Dobre borehole in the western part of the Podlasie Depression. The examined glauconite is a component of an Ordovician glauconitite belonging — after W. Bednarczyk (1969) — to the Lower Arenigian. This mineral deserved a detailed examination as presenting an almost pure accumulation, easy to separate and as the relation to rocks neighbouring in the profile is well marked and characteristic. The authors took also into account the fact that the glauconite occurring in the Ordovician of Middle and north-eastern Poland often suggested some conclusions concerning conditions of sedimentation during Ordovician and sometimes helped to fix the stratigraphic position of the glauconite rock. However, no detailed crystallochemical investigation of Ordovician glauconite of Poland has been performed, whereas a fairly rich analytical material has been published abroad.

The glauconite of the Dobre borehole was submitted to microscopic, X-ray, thermal and chemical analyses. The results of analyses were interpreted on diagrams which allowed conclusions on the position of the investigated glauconite in relation to other clay minerals, in relation to glauconites of different age, and also some conclusions as to the probable origin of this mineral.

The glauconitite from which the glauconite was separated for analysis reposes on a conglomerate composed of phosphorite pebbles. Towards the top the glauconitite grades into a layer of clay minerals and hematite, whereas the Upper Arenigian is developed as a calcareous dolomite with nests of iron ores. Determined in a thin section the mineral composition of the glauconitite is as follows: glauconite 70.9, calcite 12.0, hematite with admixture of clay minerals 12.9, quartz 4.5% by volume.

The glauconite has an intensive green colour and shapes characteristic for

autochthonous glauconites. The cement of the glauconitite is composed of calcite, hematite and clay minerals of optical character approaching that of glauconite.

The X-ray analysis (Fig. 1) showed a well ordered structure of glauconite, a lack of larger amount of swelling layers in crystallites of the investigated glauconite and a low content of divalent octahedral cations. The DTA curve (Fig. 2) demonstrates a simple composition of the investigated sample and also a lack of larger amounts of swelling layers.

The chemical analysis performed by classical methods gave a following formula of glauconite:



These results show that the glauconite from the Dobre borehole does not remarkably differ in its chemical composition from many other glauconites and its formula is fairly close to many chemical formulas of glauconites from various geological formations. It differs, however, from average chemical formulas of glauconites in having a higher amount of aluminium and lower amounts of divalent cations. It contains an inconspicuous number of swelling layers and represents an arrangement which may be treated as a monomineral aggregate in which it differs from most known glauconites which are very often heterogenous systems. As shown in Figs. 5 and 6 the data obtained place the glauconite from the Dobre borehole within the field of Ordovician glauconites. The crystallochemical characteristic of the investigated glauconite shows a full agreement between structure, composition and geological age of glauconites defined by V. D. Shutov et al. (1973).

However, the authors emphasize the fact, that the origin of glauconite remains in many aspects uncertain. They express the view that the glauconite could not be formed directly from a solution because the necessary concentration of  $K^+$  does not exist in natural conditions. Consequently one must adopt a hypothesis of a glauconitization process of argillaceous material during sedimentation and especially during diagenesis (K. Smulikowski, 1954; J. F. Burst, 1956; J. Hover, 1961). V. D. Shutov et al. (1973) adopted a hypothesis of a diagenetic transformation of dioctahedral smectites, especially nontronite and also Fe-Al-montmorillonite. An alkaline environment favours the increase of fixation of  $Al^{3+}$  in the tetrahedral positions and the presence of  $K^+$  is a condition for transformation of smectites into micaceous minerals through an intermediate stage of mixed-layered phases. A lack of larger amounts of mixed-layers in the glauconite from the Dobre borehole, a high content of  $K^+$  and a well ordered structure demonstrate a remarkable advancement of the diagenetic transformation of the primary argillaceous weathering material deposited in the Ordovician sedimentation basin. The remarkably large amount of  $Al^{3+}$  in the octahedral position, lower than average content of  $Mg^{2+}$  and high content of  $K^+$  may be treated as an evidence that the transformation process attained the stage of illitization, which is in agreement with the view of V. D. Shutov et al. (1973), concerning the connection between the aluminium content especially the octahedral  $Al^{3+}$  in glauconite and its age and late diagenetic recrystallization.

### TABLICA I

Fig. 7. Glaukonit autochtoniczny wielopłatowy; 1 — glaukonit, 2 — węglany, 3 — kwarc, 4 — spoiwo ilaste z fosforanami\*; kolor czarny — hematyt; bez analizatora, pow. ok. 70 X

Autochthonous polylobate glauconite; 1 — glauconite, 2 — carbonates, 3 — quartz, 4 — clay cement with phosphates\*; black colour — hematite; one nicol, approx. X70

Fig. 8. Glaukonit wielopłatowy, ziarna spłaszczone, przerosty węglanowe w glaukonicie; bez analizatora, pow. ok. 70 X

Polylobate glauconite, flattened grains, carbonate intergrowths in glauconite; one nicol, approx. X70

### TABLICA II

Fig. 9. Drobne, ostrokrawędziste ziarna glaukonitu; bez analizatora, pow. ok. 70 X  
Small angular glauconite grains; one nicol, approx. X70

Fig. 10. Warstwa uboższa w glaukonit, więcej węglanów i kwarcu; bez analizatora, pow. ok. 65 X

Layer poorer in glauconite, more carbonates and quartz; one nicol, approx. X65

---

\* Objaśnienia dotyczą również fig. 8—10.

Explanations refers to also Figs. 8—10.

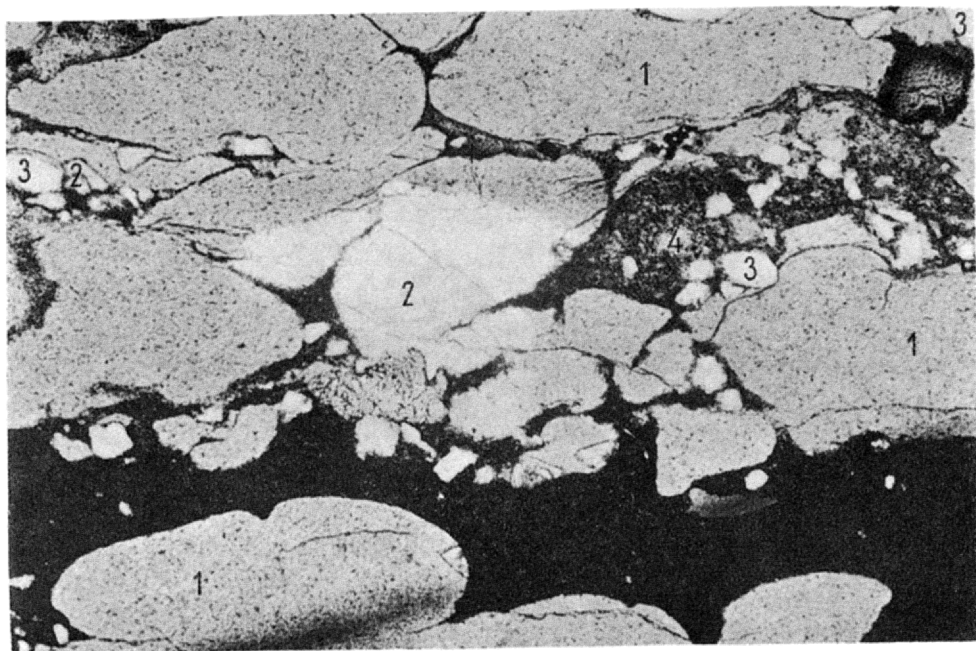


Fig. 7

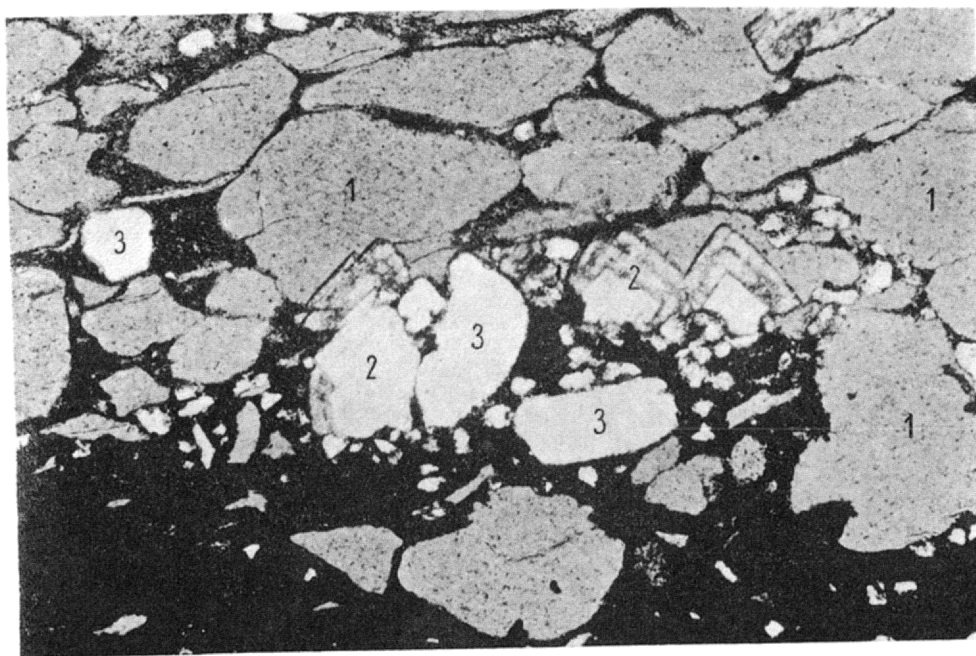


Fig. 8

Maria TURNAU-MORAWSKA, Bożena ŁĄCKA, Andrzej WIEWIÓRA — Charakterystyka krystalochemiczna glaukonitu ze skał ordowiku obniżenia podlaskiego

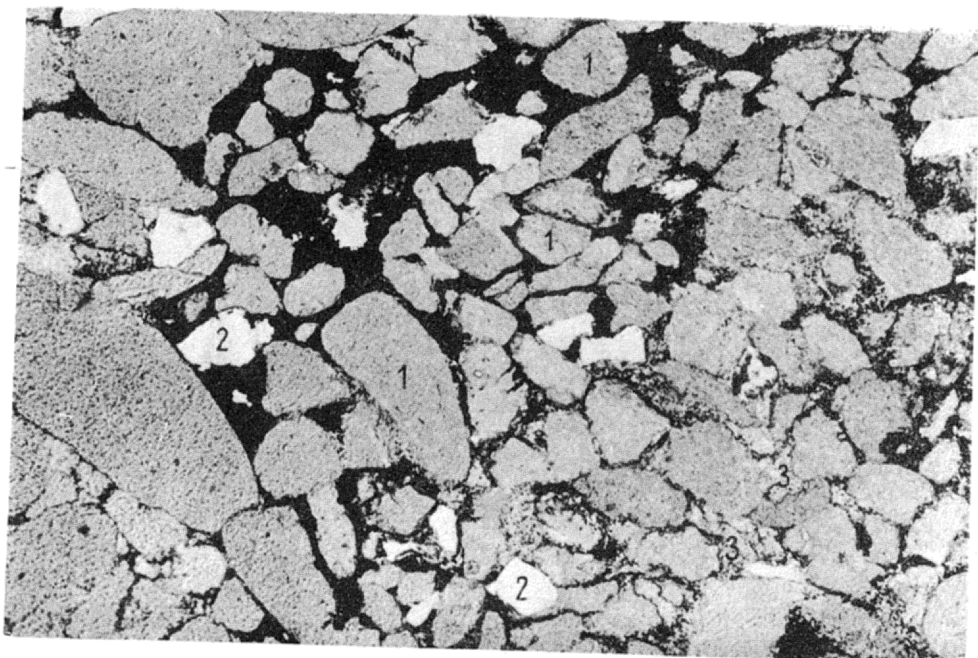


Fig. 9

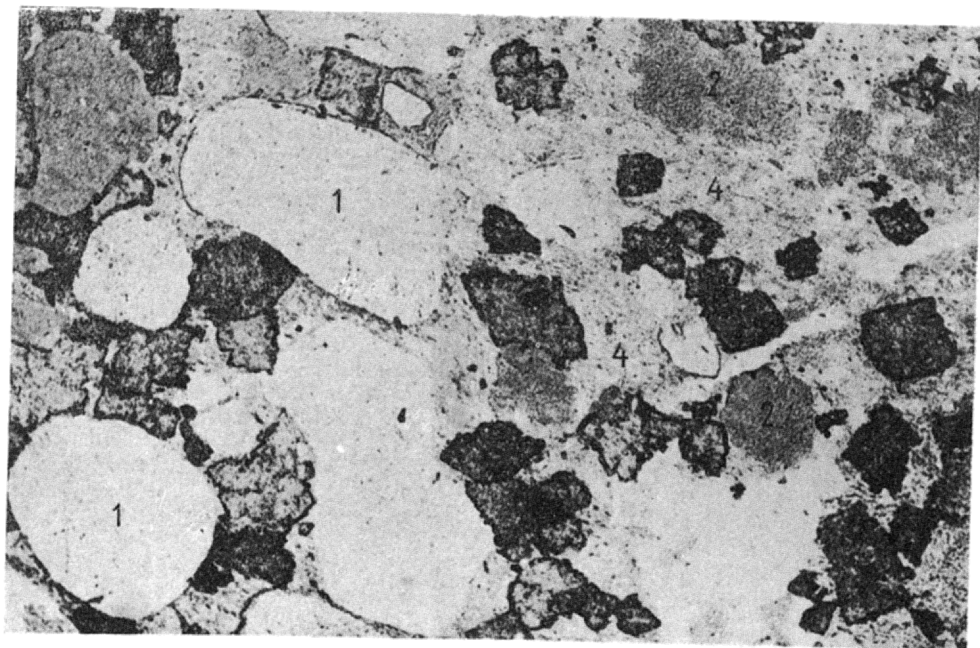


Fig. 10

Maria TURNAU-MORAWSKA, Bożena ŁACKA, Andrzej WIEWIÓRA — Charakterystyka krystalochemiczna glaukonitu ze skał ordowiku obniżenia podlaskiego