

Andrzej WIEWIÓRA, Ryszard WYRWICKI

Minerały ilaste poziomu iłów płomienistych serii poznańskiej

WSTĘP

Poziom iłów płomienistych stanowi najmłodsze ogniwo serii poznańskiej i zaliczany jest zgodnie przez S. Dyjora (1968, 1970) i E. Ciuka (1970) do pliocenu. Miąższość osadów tego poziomu wynosi od kilku do około 20 m.

Osady poziomu iłów płomienistych powstały w kilku cyklach sedymentacyjnych, rozpoczynających się materiałem grubszym — piaszczystym lub mułkowym, a kończących się zazwyczaj tłustymi iłami. W południowo-zachodniej, południowej i środkowej części basenu sedymentacyjnego w poszczególnych cyklach i zarazem w całym poziomie przeważają osady z czerwonymi i wiśniowymi plamami, sprawiającymi wrażenie pełzających płomieni (stąd nazwa poziomu), które określane są jako mułki i ily pstre. Osady o zabarwieniu szarym, oliwkowym czy brunatnym występują w mniejszości.

W pozostałej części basenu sedymentacyjnego przeważają mułki i ily zielonawe, ily pstre zaś występują w pozycji osadów kończących cykle sedymentacyjne (R. Wyrwicki, praca w druku). W północnej części basenu są one niekiedy zastąpione przez ily ciemnobrunatne, węgliste.

Badania składu mineralnego iłów pstrych w skrajnie południowo-zachodniej części basenu, wykonane przez S. Dyjora, A. Bogdę i T. Chodakę (1968), wykazały, że występują tam głównie następujące zespoły minerałów ilastych (na pierwszym miejscu składnik najliczniejszy): illit — kaolinit — montmorylonit, illit — montmorylonit — kaolinit i przy samym brzegu basenu sedymentacyjnego kaolinit — montmorylonit.

Badania ily pstrego z Przysieki Starej w Poznańskim wykonane przez H. Ropską (1966) wykazały illit, montmorylonit, kaolinit i haloizyt, przy czym illit jest dioktaedryczny, a w montmorylonicie Al podstawiony jest w znacznym stopniu przez Fe w warstwie oktaedrycznej. Kaolinit ma nie uporządkowaną strukturę.

D. Szyszło (1967) wśród iłów z różnych poziomów serii poznańskiej badała również ily płomieniste z Przysieki Starej i z Rypinka pod Kaliszem. Minerały montmorylonitowe i illity oznaczyła ona jako główne, a kaolinit jako domieszkę.

Celem badań wykonanych przez autorów była identyfikacja minerałów ilastych występujących w osadach poziomu ilów płomienistych w różnych miejscach obszaru ich występowania (fig. 1). Badania te oparto na analizie termiczno-różnicowej, rentgenostrukturalnej i chemicznej frakcji ilastej, o średnicy zastępczej cząstek poniżej 2 μm .

METODY BADAŃ

Próbki do badań pobrano tak, aby reprezentowały poszczególne części basenu sedimentacyjnego omawianego poziomu, główne typy wykształcenia litologicznego oraz osady z różnych części poszczególnych cykli sedimentacyjnych, a więc zarówno mułki piaszczyste ze spągu, mułki i łyły z środkowych części cykli, jak i łyły kończące cykle. Dla ułatwienia orientacji rozmieszczenia próbek zgrupowano je w czterech rejonach: południowo-zachodnim reprezentowanym przez próbki osadów pstrych z Mirostowic, Krańca, Złotnika i Pogolewa Wielkiego (fig. 1), południowym —

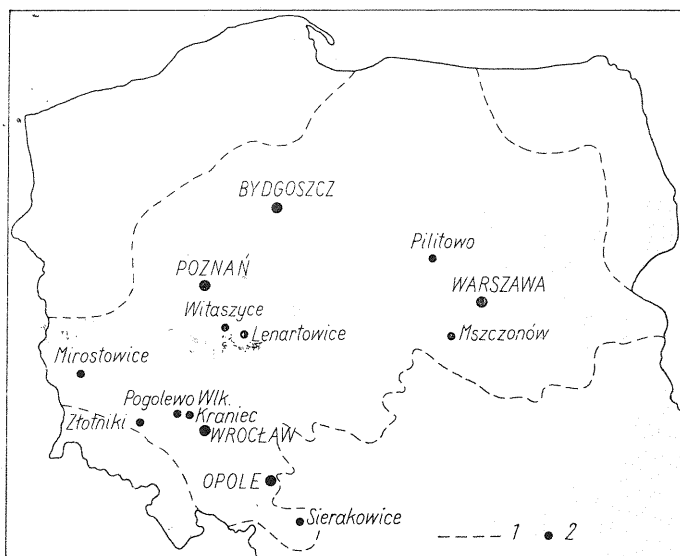


Fig. 1. Szkic usytuowania miejsc pobrania próbek osadów poziomu ilów płomienistych

Situation sketch of sampling of the deposits of the mottled clay horizon

1 — zasięg osadów serii poznańskiej; 2 — miejsce pobrania próbek

1 — range of the Poznań series deposits; 2 — sampling site

przez łyły pstre, łyły i mułki zielone z Sierakowic, środkowym — przez mułki ilaste i łyły pstre z Witaszyc i Lenartowic w Poznańskim, łyły pstre z Pilitowa i Mszczonowa, oraz północnym — reprezentowanym przez osady z jednego ciągłego profilu odsłonięcia w kopalni ilów w Bydgoszczy dla cegielni Fordon. Próbki z tego ostatniego profilu reprezentują typ wykształcenia poziomu ilów płomienistych, w którym łyły pstre występują w mniejszości.

ANALIZA GRANULOMETRYCZNA

Skład ziarnowy osadów określono metodą sedymentacyjną. Stosowano naważkę 100 g, amoniak jako dyspergator i wysokość opadania cząsteczek 20 cm w zlewkach o objętości 3 l. Frakcję piaskową powyżej 60 μm oddzielono na mokro na sicie. Pozostałe frakcje: poniżej 2, 2—3, 3—5, 5—10 i 10—60 μm rozdzielono lewarując wielokrotnie zawiesinę, aż do czystej wody, po czasie wynikającym ze wzoru Stockesa. Ilość poszczególnych frakcji określono w % wagowych.

Wykonana w ten sposób analiza umożliwiła określenie składu ziarnowego osadów, a ponadto dostarczyła próbek poszczególnych frakcji do badań termicznych, rentgenostrukturalnych i chemicznych. Skład chemiczny frakcji $< 2 \mu\text{m}$ oznaczony metodami klasycznymi przedstawiono w tabelach 1—4.

TERMICZNA ANALIZA RÓŻNICOWA

Termiczną analizę różnicową wykonano na aparacie produkcji Instytutu Przemysłu Szkła i Ceramiki z ciągłym zapisem. Stosowano naważkę około 0,5 g, szybkość grzania $9^\circ/\text{min}$ i jednakowe wzmocnienie dla wszystkich próbek. Analizie poddano próbki frakcji poniżej 2 μm , a termogramy przedstawiono na fig. 2, 4, 7, 9, 11.

Na termogramach obserwuje się trzy podstawowe efekty: pierwszy — zwykle dwudzielny efekt endotermiczny z maksimum 140—170° i z charakterystycznym przegięciem przy 200—220°; drugi — również endotermiczny z maksimum w 540—590° i trzeci — egzotermiczny w 920—960°. Dodatkowo występują: bardzo słaby efekt endotermiczny z maksimum w 300—340° — tylko na termogramach niektórych próbek — oraz słabiej widoczny rozległy efekt endotermiczny między 800—900°.

Wymienione efekty pozwalają sądzić, że w badanych próbkach frakcji poniżej 2 μm występują minerały ilaste z podgrupy montmorylonitu-beideliu¹, kaolinitu i illitu. Głównym minerałem jest minerał montmorylonitowy z jedno- i dwuwartościowymi kationami w pozycjach wymiennych, świadczy o tym bardzo intensywny, z reguły dwudzielny, pierwszy efekt endotermiczny z charakterystycznym przegięciem od strony wyższych temperatur (M. Földvari-Vogl, 1958). Minerałom ilastym towarzyszy często, choć w niewielkiej ilości, uwodniony tlenek żelaza — getyt.

ANALIZA RENTGENOSTRUKTURALNA

Badania rentgenostrukturalne wykonano wyłącznie dla frakcji $< 2 \mu\text{m}$ próbek reprezentatywnych dla każdego z wyróżnionych rejonów występowania iłów serii poznańskiej. Stosowano technikę preparatów orientowanych.

Z frakcji $< 2 \mu\text{m}$ sporządzono zawiesiny wodne z dodatkiem amoniaku jako dyspergatora. 5 ml zawiesiny wylewano na szkiełko podstawowe i pozwalano jej swobodnie sedymentować w trakcie wysychania rozcieńczalnika. Otrzymano w ten sposób preparaty płaskie o bardzo dobrej,

¹ Według G. W. Brindleya (1966).

uporządkowanej orientacji minerałów blaszkowych płaszczyzną sieciową (001), równoległe do podstawy preparatu. Przygotowano po trzy preparaty z każdej próbki. Jeden z nich brano do badań w stanie powietrznie suchym przy wilgotności względnej otoczenia 50—60%, drugi nasycono glikolem etylenowym, trzeci prażono w temperaturze 500°C.

Preparaty umieszczono w osi obrotu goniometru rentgenowskiego dyfraktometru Cristallobloc 31 produkcji CGR-Francja, pracującego w ogniskującym układzie ze zgiętym monochromatorem kwarcowym. Dyfraktogramy wykonano promieniowaniem $\text{CuK}\alpha$. Stosowano dyskryminację energii impulsów oraz następujące warunki analizy: szybkość kątową goniometru 2 min/1° Θ , szczelinę analizy 1,5, szczeliny antydyfuzyjne 3, szczelinę licznika 1,5, czułość rejestracji 10³, inercję pisaka 1. Pomiar prowadzono w zakresie kątowym 1,3—20° kąta Bragga.

Zastosowanie techniki preparatów orientowanych pozwoliło wyeliminować wiele niediagnostycznych i z tego względu zbytecznych refleksów rentgenowskich. Wpłynęło to na zwiększenie przejrzystości i czytelności obrazów dyfrakcyjnych. Równocześnie wzmocnione zostały wiązki dyfrakcyjne pochodzące od płaszczyzn sieciowych podstawowych (001), co wpłynęło na podwyższenie wykrywalności minerałów warstwowych. Zastosowanie preparatów nasyconych glikolem etylenowym oraz prażonych było potrzebne dla odróżnienia minerałów o pakietach pęczniejących od niepęczniejących i dla pozytywnej identyfikacji kaolinitu.

Z dyfraktogramów pomierzono odległości międzypłaszczyznowe i oceniono intensywności poszczególnych refleksów. Na tej podstawie przeprowadzono identyfikację poszczególnych składników mineralnych. Pomocne okazało się przy tym śledzenie trzech rzędów ugięcia w przypadku minerału montmorylonitowego i illitu, a dwóch rzędów ugięcia w przypadku kaolinitu po traktowaniu próbek glikolem etylenowym oraz po prażeniu. Pod wpływem glikolowania refleksy 001, 003 i 005 minerału montmorylonitowego² przesuwają się w stronę niższych kątów Bragga, co spowodowane jest utworzeniem kompleksu minerału montmorylonitowego z glikolem etylenowym (Bc — kompleks beidelitu) charakteryzującego się wartością $d_{(001)} \approx 17,0$ Å. Glikolowanie nie wpływa na refleksy kaolinitowe, wpływa natomiast na refleksy illitowe. Wpływ ten ujawnia się jednak jedynie poprzez obniżenie intensywności refleksów illitu wskutek ekspansji części pakietów. Nie obserwujemy wyraźnych zmian pozycji kątowej maksimum pików.

Prażenie w temperaturze 500°C prowadzi do przesunięcia refleksów 001, 003 i 005 minerału montmorylonitowego w stronę wyższych kątów ugięcia dzięki kolapsacji tego minerału związanej z oddaniem wody międzypakietowej (sB — skolapsowany beidelit). Odległość $d_{(001)}$ skolapsowanego beidelitu jest bliska $d_{(001)}$ illitu, co prowadzi do częściowego nałożenia 001 sB na 002 II, 002 sB na 004 II i 003 sB na 006 II. W tym ostatnim przypadku 003 sB tworzy bardzo wyraźne wybrzuszenia na 006 II od strony wyższych kątów Θ . Kolapsacja pakietów pęczniejących jest powodem wzrostu intensywności refleksów illitu. Podczas prażenia w temp. 500°C kaolinit podlega dehydroksylacji przechodząc w fazę rentgenoamorficzną, w związku z czym refleksy kaolinitu znikają.

² Refleksy 002 i 004 z powodu niskiej wartości czynnika struktury nie występują na rentgenogramach.

Głównym minerałem w badanych próbkach jest minerał z podgrupy montmorylonitu-beidelitu. W 5 wybranych próbkach frakcji ilastej, a mianowicie w próbkach nr 9, 7, 12, 15 ściślej określono charakter tego minerału na podstawie testu R. Green-Kelly (1952, 1953, 1955). Test ten polega na nasyceniu próbki jonami Li^+ (nasytanie prowadzono w roztworze 0,5 n LiCl, odmywano przez wirowanie i dializę), ogrzaniu próbki w temperaturze 250—300°C, co prowadzi do zmniejszenia odległości międzypłaszczyznowej $d_{(001)}$ do około 10 Å, a następnie nasyceniu glikolem etylenowym w celu rozróżnienia pakietów skolapsowanych trwale i nietrwale. Z zestawienia dyfraktogramów próbek surowych, ogrzanych w temperaturze 300°C i następnie glikolowanych wynika, że minerał montmorylonitowy kolapsuje nietrwale i ekspanduje pod wpływem glikolu etylenowego (fig. 15). Test ten wykazał więc, że jest to minerał typu beidelitu. Oznacza to, że podstawienia kationem niżej wartościowym występują głównie w warstwie tetraedrycznej, a brak jest takich podstawień lub są one znikome w warstwie oktaedrycznej minerału.

Zestawienie dyfraktogramów na figurach 3, 5, 6, 8, 10, 12, 13, 14 umożliwiły bezpośrednie porównanie składu mineralnego próbek pochodzących z wyróżnionych we wstępie rejonów Polski.

CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAŃ

REJON POŁUDNIOWO-ZACHODNI

Do badań wytypowano próbki iłów pstrych z Mirostowic (1)³ i z Kopalni Kraniec (2) w Kręsku, reprezentujących osady górnych części cykli sedimentacyjnych, zawierające odpowiednio około 60 i 52% frakcji $< 2 \mu\text{m}$ oraz próbki pstrych mułków ilastych ze Złotnik (3) i Pogolewa Wielkiego (4), reprezentujących osady dolnej części cykli sedimentacyjnych, zawierające odpowiednio około 44 i 39% frakcji $< 2 \mu\text{m}$.

Frakcje ilaste z wyżej wymienionych próbek wykazują zbliżony skład mineralny (fig. 3). Głównym minerałem ilastym jest niewątpliwie beidelit. Oprócz niego w dużych ilościach występuje kaolinit i illit. Beidelit ma nieuporządkowaną strukturę i w różnych próbkach zawiera zmienne ilości kationów jedno- i dwuwartościowych. Wartość $d_{(001)}$ w stałych warunkach ciśnienia, temperatury i wilgotności otaczającej atmosfery zmienia się w zależności od zawartości kationów jedno- i dwuwartościowych w pozycjach wymiennych tego minerału. Najniższą wartością $d_{(001)} = 13,5 \text{ Å}$ charakteryzuje się próbka z Mirostowic. Wartość ta świadczy o przewadze kationów jednowartościowych nad dwuwartościowymi w pozycjach wymiennych. Do zbliżonego wniosku dojść można na podstawie występowania niskotemperaturowego, jednomaksimowego endotermicznego efektu (utrata wody międzypakietowej) na krzywej DTA (fig. 2). Krzywa ta nie ujawniła jednak domieszki kationów dwuwartościowych. Wartość $d_{(001)}$ beidelitu jest wyższa w pozostałych próbkach, co wskazuje na wyższą zawartość kationów dwuwartościowych. Ich obecność ujawniły również krzywe termiczne (fig. 2, krzywe 2—4). Najwyższą zawartością kationów dwuwartościowych charakteryzuje się próbka ze Złotnik. Obserwować

³ W nawiasach numery próbek.

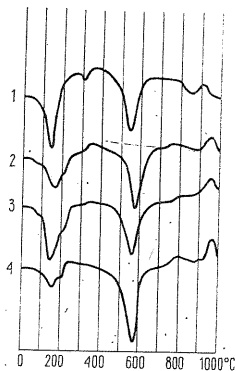
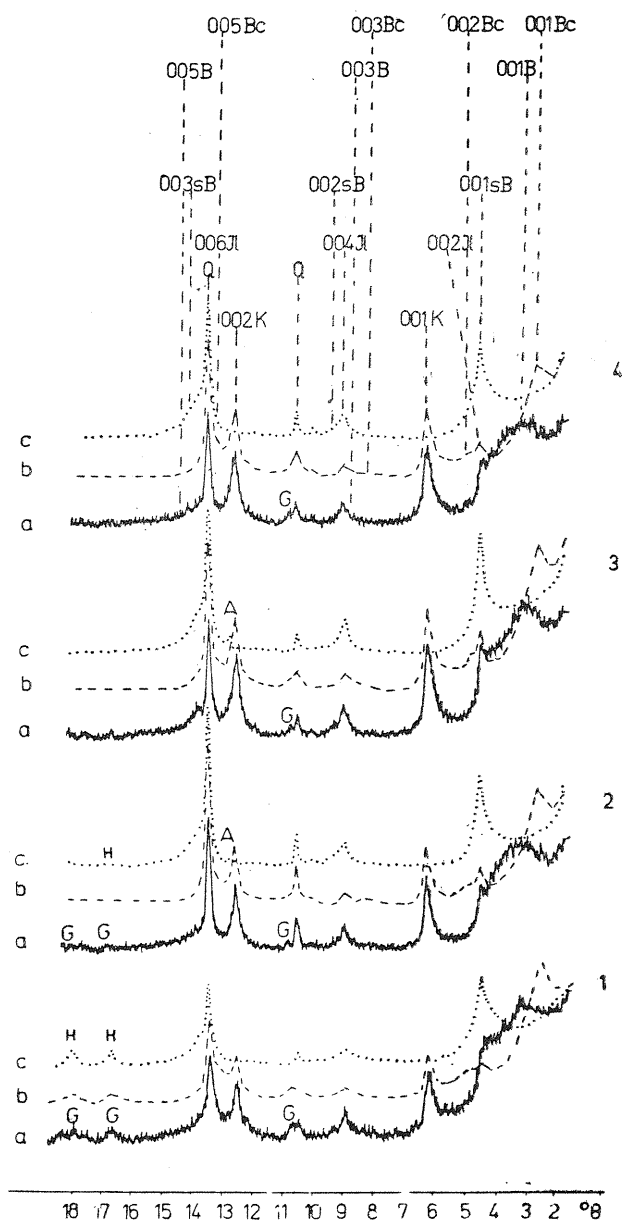


Fig. 2

Fig. 2. Krzywe TAR frakcji $< 2 \mu\text{m}$ próbek nr 1-4
DTA curves of $< 2 \mu\text{m}$ fraction of samples 1-4

3 Fig. 3. Dyfraktogramy orientowanych preparatów frakcji $< 2 \mu\text{m}$ próbek 1-4

Diffraction patterns of oriented aggregates of $< 2 \mu\text{m}$ fraction of samples 1-4

a — próbka surowa; b — próbka nasycona glikolem etylenowym; c — próbka prażona w temperaturze 500°C ; refleksy podstawowe 001: B — beidellitu, Bc — kompleksu beidellitu z glikolem etylenowym, sB — beidellitu skołapsowanego, K — kaolinitu, Il — illitu, Q — kwarcu, G — getytu, A — anatazu, H — hematytu

a — fresh sample; b — sample saturated with ethylene glycol; c — sample roasted at a temperature of 500°C ; basal reflexes 001: B — beidellite, Bc — a complex of beidellite with ethylene glycol, sB — collapsed beidellite, K — kaolinite, Il — illite, Q — quartz, G — goethite, A — anatase, H — haematite

w niej można nawet dwa maksima 001. Jednemu z nich odpowiada wartość $15,5 \text{ \AA}$, a drugiemu $14,2 \text{ \AA}$. Można na tej podstawie sądzić, że materiał skalny jest wysoce niejednorodny, ponieważ te dwa maksima wskazują na dwie nieco różne fazy montmorylonitowe, jedną posiadającą wyłącznie dwuwartościowe kationy między pakietami, drugą — kationy mieszane. O niejednorodności materiału świadczy także znaczna szerokość maxi-

num dyfrakcyjnego 001, wynikająca z różnego stopnia wzajemnego zastępowania kationów jedno- i dwuwartościowych w każdej z badanych próbek. Drugi minerał ilasty badanych próbek — kaolinit — charakteryzuje się nieuporządkowaną strukturą. Trzeci minerał ilasty — illit — zawiera niewątpliwie domieszkę fazy pęczniejącej, o czym można sądzić chociażby na podstawie wzrostu intensywności refleksu 006 illitu prażonego w temperaturze 500°C w stosunku do intensywności tego samego refleksu pochodzącego od illitu nie prażonego. Oprócz minerałów ilastych we wszystkich próbkach z tego rejonu występują zmienne ilości getytu i kwarcu. Największe ilości getytu zawiera próbka z Mirostowic, co znajduje uzasadnienie w bardzo wysokiej zawartości Fe_2O_3 , równej 21,5% wagowych wykazanej chemicznie (tabela 1). Getyt przy prażeniu odwadnia się (fig. 2)

Tabela 1

Skład chemiczny frakcji $< 2 \mu\text{m}$ ilów rejonu południowo-zachodniego w % wagowych

Składniki	Mirostowice	Kręsk	Złotniki	Pogolewo Wielkie
	nr 1	nr 2	nr 3	nr 4
SiO_2	45,75	57,21	51,10	53,99
Al_2O_3	19,22	21,37	24,25	29,39
TiO_2	0,98	1,08	1,47	0,75
Fe_2O_3	20,71	7,98	9,27	3,40
FeO	0,70	0,32	0,17	0,29
MnO	0,03	0,02	0,02	n.o.
CaO	0,71	1,18	1,17	0,91
MgO	1,58	1,67	1,65	0,54
Na_2O	0,18	0,19	0,31	0,29
K_2O	1,25	2,15	2,15	1,46
Str. praż.	9,14	7,55	8,94	9,45
Suma	100,25	100,35	100,50	100,47
CO_2	0,53	0,28	1,82	n.o.
SO_3	0,13	0,17	0,11	n.o.

Analizowały: Z. Charkiewicz, A. Liberman, K. Rosłanowska

i przechodzi w wykrywalny rentgenostrukturalnie hematyt. Najwięcej kwarcu natomiast zawiera frakcja ilasta z Krańca. Analiza chemiczna tej próbki wykazała, że zawiera ona najwięcej SiO_2 (57,2%) spośród czterech badanych próbek z tego rejonu. W próbkach ze Złotnik stwierdzono występowanie anatazu. Najmocniejszy refleks anatazu (3,51 Å) ujawniony został na dyfraktogramach próbek prażonych.

Mimo drobnych różnic w ilościowych stosunkach minerałów ilastych, różnic w zawartości kationów wymiennych w minerale montmorylonitowym i różnic w zawartości minerałów nieilastych cechą unifikującą wszystkie badane próbki z tego rejonu jest identyczny jakościowy skład mineralny oraz ogólna charakterystyka strukturalna minerałów.

REJON POŁUDNIOWY

Do badań wykorzystano próbki brzdowe osadów ze złoża w Sierakowicach (na zachód od Gliwic), rozpoznanego przez Przedsiębiorstwo Geologiczne w Krakowie. Próbki reprezentują jeden cykl sedimentacji i pochodzą z następujących otworów wiertniczych:

Nr próbek	Nr otworu	Głębokość w m	Opis litologiczny	Zawartość frakcji < 2 μm w % wag
5	G-2	6 — 7	II pstry oliwkowo-brunatno-wiśniowy	52
6	G-8	11 — 12	II j. w.	64
7	G-8	7 — 8	II plamisty zielono-brunatny	67
8	G-8	18 — 19	II oliwkowy z brunatnymi smugami	54
9	—	—	Mułek jasnoszaro-zielony	20

Frakcje ilaste iłów pstrych z Sierakowic wykazują podobny jakościowy skład mineralny jak iły pstry z rejonu południowo-zachodniego. Głównym minerałem ilastym jest tu beidelit, a oprócz niego w wyraźnie mniejszych ilościach występują illit i kaolinit (fig. 5). Z minerałów nieilastych obecne

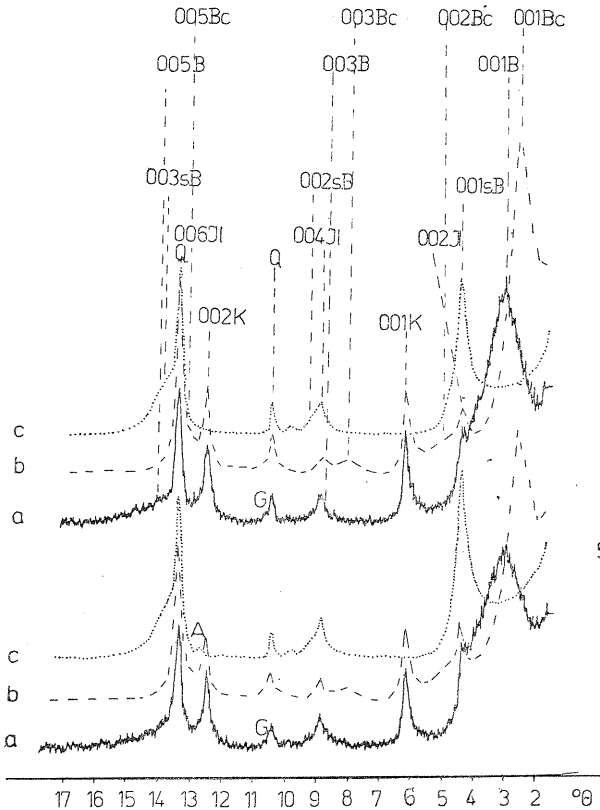


Fig. 5

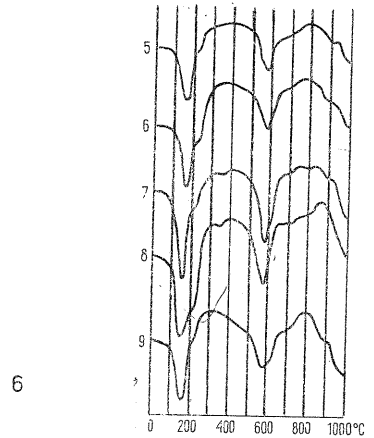


Fig. 4. Krzywe TAR frakcji < 2 μm próbek nr 5—9
DTA curves of < 2 μm fraction of samples 5—9

Fig. 5. Dyfraktogramy orientowanych preparatów frakcji < 2 μm próbek 5 i 6
Diffraction patterns of oriented aggregates of < 2 μm fraction of samples 5 and 6

Oznaczenia refleksów jak na fig. 3
Designations of reflexes as in Fig. 3

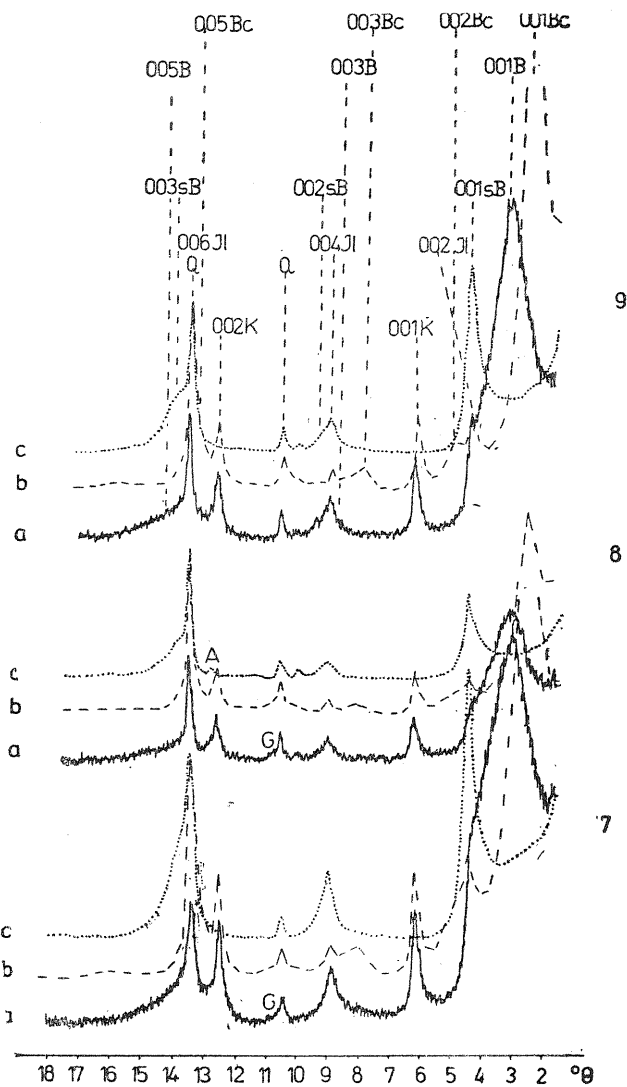


Fig. 6. Dyfraktogramy orientowanych preparatów frakcji $< 2 \mu\text{m}$ próbek nr 7—9

Diffractograms of oriented aggregates of $< 2 \mu\text{m}$ fraction of samples 7—9

Oznaczenie refleksów jak na fig. 3

Designations of reflexes as in Fig. 3

są niewielkie ilości getytu, kwarcu i anatazu. Beidelit posiada jony dwuwartościowe pomiędzy pakietami w przewodzie nad jednowartościowymi. Wskazuje na to wyraźnie wartość $d_{(001)} = 14,7 \text{ \AA}$ dla obydwu próbek, których dyfraktogramy prezentowane są na fig. 5 oraz dwumaksimowy niskotemperaturowy efekt endotermiczny na krzywych DTA 5 i 6 na fig. 4. Wyraźne wyostrenie refleksu rentgenowskiego w pierwszym rzędzie ugięcia w porównaniu z analogicznym refleksem zarejestrowanym na dyfraktogramach łków pstrych rejonu południowo-zachodniego wskazuje na znacznie lepsze uporządkowanie struktury beidelitu z łków pstrych z rejonu południowego. Fakt ten znajduje również wyraz we względnym zwiększeniu intensywności niskotemperaturowego efektu endotermiczne-

Tabela 2

Skład chemiczny frakcji $< 2 \mu\text{m}$ ilów i mułku z Sierakowic

Składniki	Nr próbki				
	5	6	7	8	9
SiO ₂	57,18	57,76	57,22	57,83	59,65
Al ₂ O ₃	21,28	22,65	20,08	19,08	18,86
TiO ₂	0,82	0,75	0,83	1,02	0,87
Fe ₂ O ₃	7,57	6,57	8,55	7,93	5,90
FeO	0,37	0,32	0,47	0,74	0,92
MnO	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
CaO	1,39	1,48	1,27	1,41	2,01
MgO	1,33	1,10	1,56	2,09	2,14
Na ₂ O	0,16	0,17	0,21	0,20	0,22
K ₂ O	2,47	2,13	2,62	2,12	2,58
Str. praż.	7,89	7,66	7,65	7,85	7,12
Suma	100,48	100,61	100,48	100,29	100,29
CO ₂	0,86	0,71	0,86	1,28	n.o.
SO ₃	0,06	0,06	0,05	0,10	0,23

Analizowały: Z. Charkiewicz, A. Liberman, K. Roślanowska

go na krzywych DTA na fig. 4 względem krzywych na fig. 2. Stwierdzenie obecności getytu znajduje również uzasadnienie w dość wysokiej zawartości Fe₂O₃ wynoszącej ok. 7 i 8% wag. odpowiednio dla Sierakowic 5 i 6.

Dyfraktogramy frakcji $< 2 \mu\text{m}$ zielonych ilów i mułków przedstawiono na fig. 6. Wykazały one, że jakościowy skład mineralny utworów o barwie zielonej nie odbiega od składu mineralnego utworów pstrych, zaznacza się natomiast zróżnicowanie pod względem stosunków ilościowych oraz pod względem charakterystyki strukturalnej minerałów ilastych. Beidelit wykazuje przewagę dwuwartościowych kationów międzypakietowych nad jednowartościowymi, o czym świadczy wartość $d_{001} = 14,5 \text{ \AA}$ oraz podwójny niskotemperaturowy efekt endotermiczny na krzywej DTA (fig. 4). W próbkach 7 i 9 beidelit jest lepiej wykształcony strukturalnie, co uwidacznia się dość ostrym maksimum rentgenowskim 001. Mineral ten wyraźnie przeważa nad illitem i kaolinitem. We wszystkich próbkach występuje kwarc, a w próbce 7 i 8 rentgenowsko i termicznie wykrywalny getyt.

REJON ŚRODKOWY

Badaniom poddano próbki ilów pstrych ze środkowych części cykli sedymentacyjnych z Witaszyc (10), Lenartowic (11) i Pilitowa (12), zawierające odpowiednio 50, 49 i 46% wagowych frakcji $< 2 \mu\text{m}$, oraz próbkę z górnej części cyklu z Mszczonowa (13), zawierającą około 50% wagowych frakcji $< 2 \mu\text{m}$.

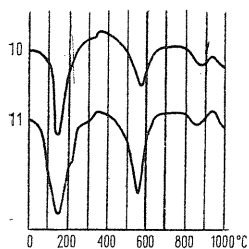
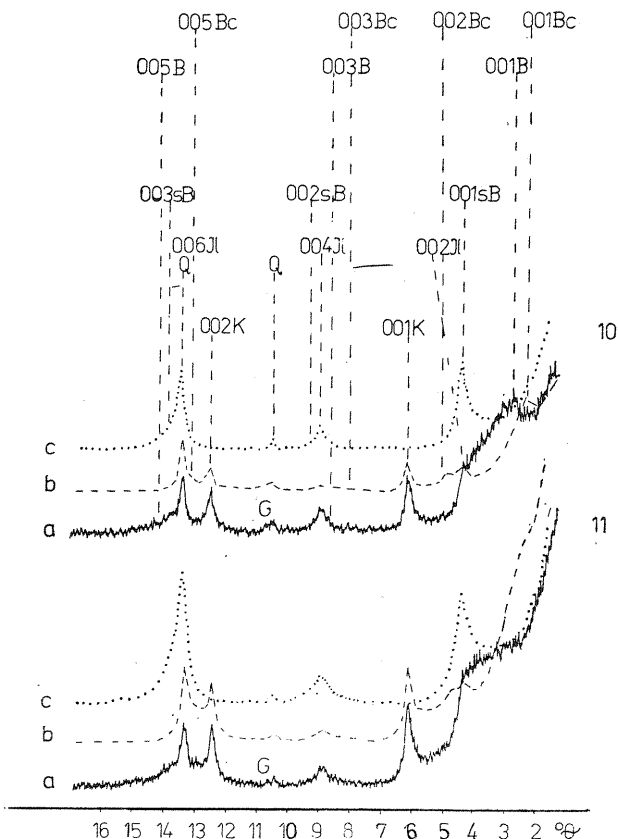


Fig. 7

Fig. 7. Krzywe TAR frakcji $< 2 \mu\text{m}$ próbek 10 i 11
DTA curves of $< 2 \mu\text{m}$ fraction of samples 10 and 11

Fig. 8. Dyfraktogramy orientowanych preparatów frakcji $< 2 \mu\text{m}$ próbek nr 10 i 11
Diffractograms of oriented aggregates of $< 2 \mu\text{m}$ fraction of samples 10 and 11



Próbki frakcji $< 2 \mu\text{m}$ z Witaszyc i Lenartowic (fig. 8) charakteryzują się obecnością beidelitu o wysoce nieuporządkowanej strukturze. Obok niego w znacznych proporcjach występują kaolinit i illit, przy czym kaolinit przeważa nad illitem. Na dyfraktogramie próbki z Lenartowic (11, fig. 8) obserwuje się ciągłą strefę promieniowania rozproszonego, ciągnącego się w stronę wiązki pierwotnej od refleksu 002 illitu, z której po glikolowaniu wyodrębniają się dwa maksima — illitowe i kompleksu smektytowego — słabo zaznaczając się w linii tła. Wskazuje to na znaczny udział faz nieregularnie interstratyfikowanych i drobnodispersyjnych minerałów ilastych oraz, być może, związków amorficznych. Zdaje się o tym świadczyć niska kontrastowość obrazu dyfrakcyjnego oraz szerokie pasmo podwyższonego tła w zakresie występowania refleksów 002 kaolinitu i 006 illitu. Stwierdzono także obecność drobnodispersyjnego getytu i ślady kwarcu.

Lepszą krystalicznością charakteryzują się próbki łu z Mszczonowa i Pilitowa (fig. 10). Beidelit wyraźnie przeważa nad illitem i kaolinitem, przy czym illit przeważa nad kaolinitem. W beidelicie wymienne kationy dwuwartościowe przeważają nad jednowartościowymi. Oprócz minerałów ilastych w obu próbkach występuje kwarc. W próbce z Pilitowa (12) występuje ponadto getyt.

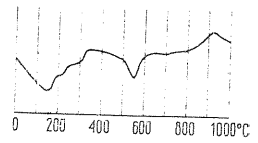
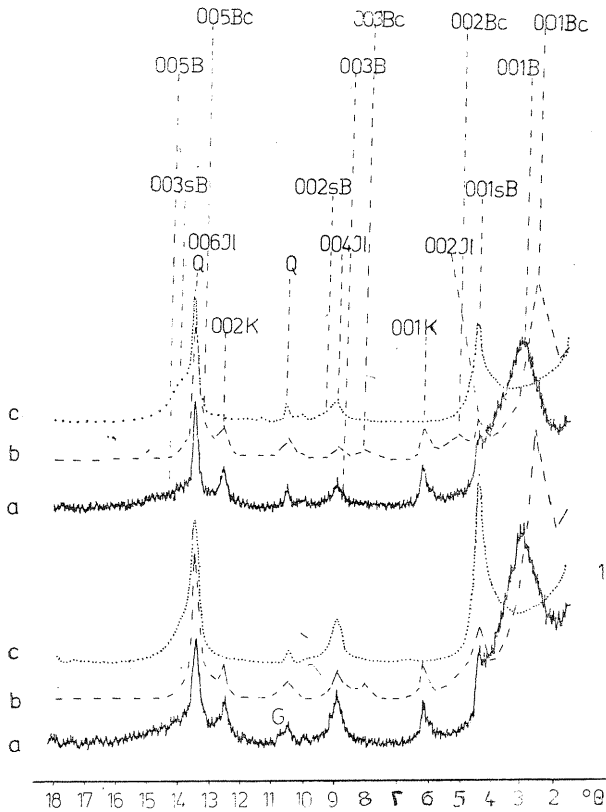


Fig. 9

Fig. 9. Krzywe TAR frakcji $< 2 \mu\text{m}$ próbki nr 12
DTA curves of $< 2 \mu\text{m}$ fraction of sample 12

Fig. 10. Dyfraktogramy orientowanych preparatów frakcji $< 2 \mu\text{m}$ próbek 12 i 13
Diffraction patterns of oriented preparations of $< 2 \mu\text{m}$ fraction of samples 12 and 13

Oznaczenia refleksów jak na fig. 3
Designations of reflexes as in Fig. 3

Tabela 3

Skład chemiczny frakcji $< 2 \mu\text{m}$ ilów z rejonu środkowego w % wag.

Składniki	Witaszyce	Lenartowice	Pilitowo	Mszczonów
	nr 10	nr 11	nr 12	nr 13
SiO ₂	51,71	54,14	51,09	55,02
Al ₂ O ₃	21,37	24,10	22,14	23,19
TiO ₂	1,04	1,05	1,04	0,86
Fe ₂ O ₃	12,12	6,90	9,39	7,49
FeO	0,47	0,53	0,64	n.o.
MnO	0,02	0,02	n.o.	n.o.
CaO	1,23	0,94	1,43	1,46
MgO	1,38	1,55	2,24	2,07
Na ₂ O	0,22	0,22	0,40	0,27
K ₂ O	2,60	1,50	2,92	1,60
Str. praż.	8,27	9,01	8,55	8,38
Suma	100,43	99,96	99,84	100,33
CO ₂	0,55	0,62	n.o.	n.o.
SO ₃	0,11	0,08	n.o.	n.o.

Analizowały: Z. Charkiewicz, A. Liberman, K. Rosłanowska.

Tabela 4

Skład chemiczny frakcji <2 µm ilów i mułków z kopalni Fordon w Bydgoszczy w % wag.

Składniki	Nr próbki					
	14	15	17	18	19	20
SiO ₂	58,11	57,70	58,15	58,09	55,30	52,40
Al ₂ O ₃	22,72	22,04	22,26	24,32	24,62	20,20
TiO ₂	0,77	0,68	0,59	0,68	0,92	0,85
Fe ₂ O ₃	5,11	5,99	5,40	3,17	3,82	12,95
FeO	0,32	0,32	0,32	0,38	0,32	0,68
MnO	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03
CaO	0,82	0,83	1,08	0,87	1,06	0,83
MgO	1,70	1,89	1,93	1,70	1,64	1,97
Na ₂ O	0,22	0,20	0,21	0,22	0,23	0,17
K ₂ O	2,15	1,89	1,72	1,12	2,13	2,22
Str. praż.	8,17	8,51	8,53	9,43	10,32	7,89
Suma	100,11	100,07	100,20	99,99	100,38	100,19
CO ₂	0,74	0,65	0,56	0,19	0,24	n.o.
SO ₃	0,12	0,07	0,20	0,17	0,30	0,13

Analizowały: Z. Charkiewicz, A. Liberman, K. Rosłanowska

REJON PÓŁNOCNY

Rozpoznanie minerałów ilastych poziomu ilów płomienistych tego rejonu oparto na badaniach próbek pochodzących z jednego z największych odsłoneń — z kopalni ilów w Bydgoszczy dla cegielni Fordon. Odsłoneń te są tu osady ilaste trzech cykli sedymentacyjnych, a profil ich jest następujący:

Miąższość

w m

Opis litologiczny

N a d k ł a d

- 2—3 Głina zwałowa brązowa z głazami. Liczne spękania w dolnej części wypełnia biały, ziemisty węgiel wapnia.
Poziom ilów płomienistych
Cykl III
- 1—1,5 Il pstry: oliwkowo-szary z wiśniowymi, rdzawymi i ochrowymi plamami (próbka 20). Na wychodni dodatkowo białe, nieliczne grudki CaCO₃.
- 0,2—0,4 Il ciemnobrązowy.
- 0,3—0,5 Il jasnokawowy, jednolity, spękany.
- 0,2—0,5 Il przechodzący ku dołowi w mułek ilasty zielono-szary. W obrębie wychodni tej warstwy występują gniazdowe skupienia drobnokrystalicznego gipsu (21).
- 0,5 Mułek piaszczysty i piasek bardzo drobnoziarnisty, jasne z zielonkawymi plamami.
- 0,6—0,8 Mułki ilaste zielonawobezwowe z rdzawymi cętkami, lupiące się na grube tabliczki (22).

- Cykl II
- 0,7—1,0 Ił ciemnobrązowy, łupiący się listkowo (19), przechodzący miejscami w czarne iły węgliste.
- 1—2,5 Ił jasnokawowy, w dole jaśniejszy, w górze ciemniejszy (18).
- 1—2,0 Ił przechodzący ku dołowi w ił mułkowy szarozielony (17).
- 0,5—0,7 Mułek piaszczysty plamisty: jasnoszaro-zielonkawy (16).
- 1—2,5 Ił mułkowy szarozielony, spękany, na spękaniach naloty żółtordzawych tlenków żelaza (15).
- Cykl I
- ponad 2 Ił pstry: jasnozielonkawo-wiśniowo-fioletowo-czerwony (14). Spąg nie odsłonięty.

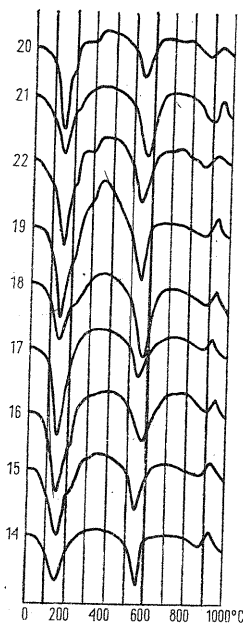


Fig. 11. Krzywe TAR frakcji $< 2 \mu\text{m}$ próbek nr 14—22

DTA curves of $< 2 \mu\text{m}$ of samples 14—22

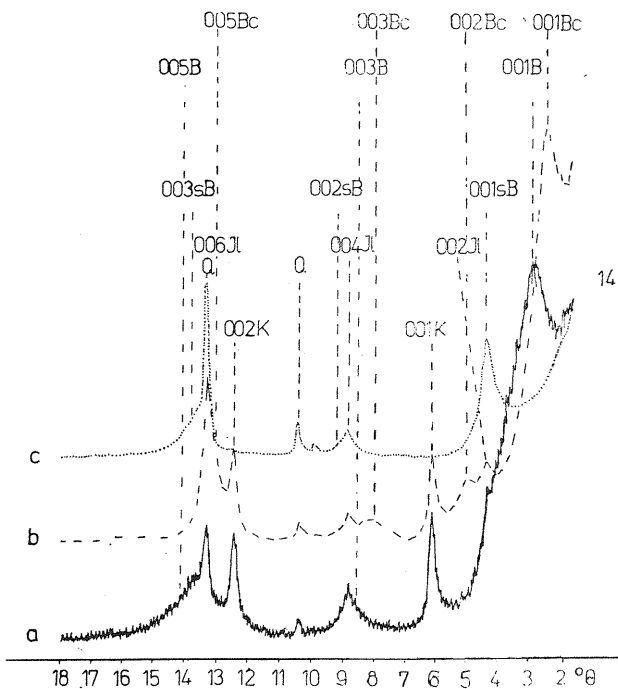


Fig. 12. Dyfraktogram orientowanych preparatów frakcji $< 2 \mu\text{m}$ próbki nr 14

Diffraction of oriented aggregates of $< 2 \mu\text{m}$ fraction of samples 14

Oznaczenia refleksów jak na fig. 3
Designations of reflexes as in Fig. 3

Do badań pobrano ogółem 9 próbek, z których tylko dwie: 14 i 20 reprezentują typowe iły pstre. Dyfraktogram frakcji $< 2 \mu\text{m}$ z próbki 14, z najniższego cyklu sedimentacyjnego, przedstawiono na fig. 12.

Beidelit zawierający w przestrzeniach międzypakietowych głównie kationy dwuwartościowe ($d_{(001)} \approx 15,5 \text{ \AA}$) jest głównym składnikiem ilastym tej próbki i przeważa znacznie nad kaolinem i illitem. Z tych dwóch

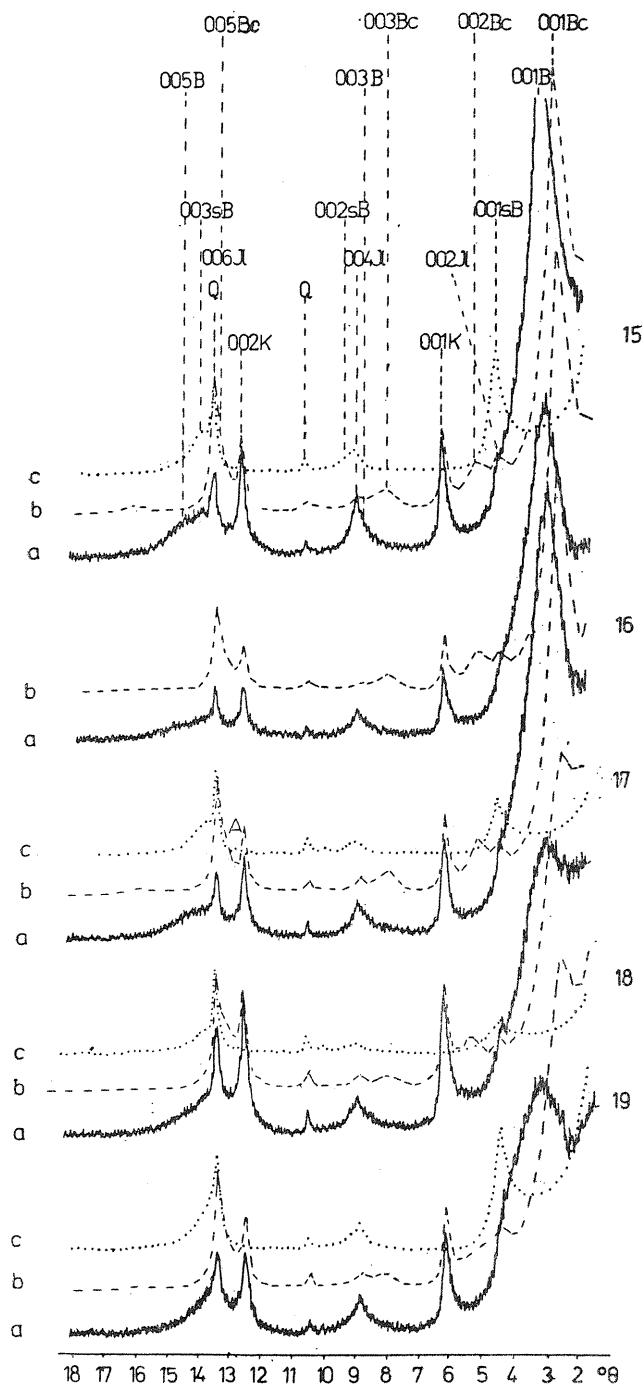


Fig. 13. Dyfraktogramy orientowanych preparatów frakcji $< 2 \mu\text{m}$ próbek nr 15—19
 Diffractograms of oriented aggregates of $< 2 \mu\text{m}$ fraction of samples 15—19
 Oznaczenia refleksów jak na fig. 3
 Designations of reflexes as in Fig. 3

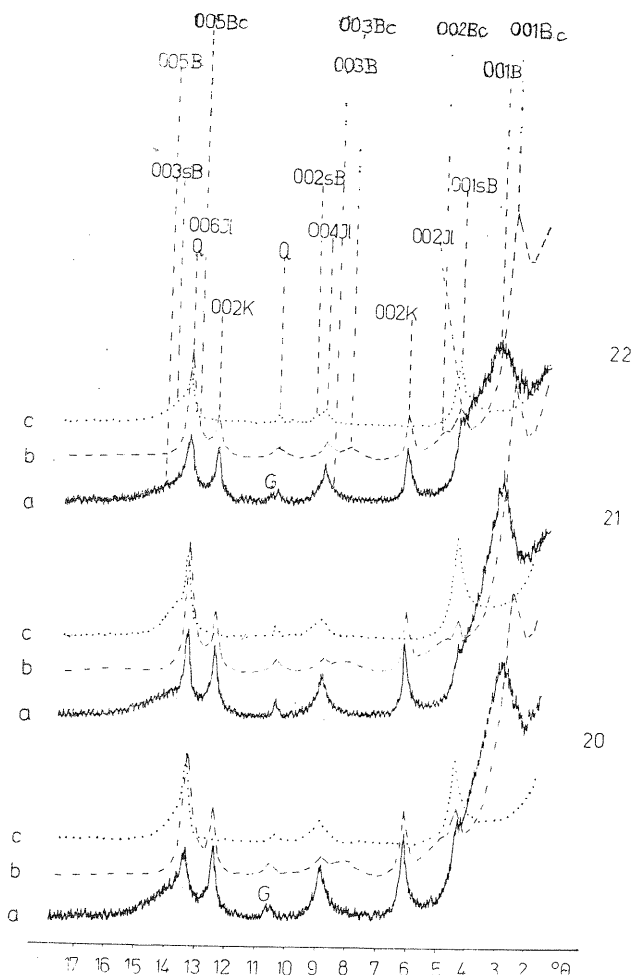


Fig. 14. Dyfraktogramy orientowanych preparatów frakcji $< 2 \mu\text{m}$ próbek nr 20—22

Diffractograms of oriented aggregates of $< 2 \mu\text{m}$ fraction of samples 20—22

Oznaczenia refleksów jak na fig. 3

Designations of reflexes as in Fig. 3

ostatnich kaolinit występuje w większej ilości. Ze składników nieilastych stwierdzono tylko kwarc.

Na fig. 13 przedstawiono dyfraktogramy frakcji $< 2 \mu\text{m}$ próbek od 15 do 19, reprezentujących drugi cykl sedymentacyjny. Jakościowy skład mineralny nie wykazuje różnic w stosunku do poprzednio opisanych próbek, różnice są natomiast w składzie ilościowym. Beidelit z dwuwartościowymi kationami wymiennymi jest głównym składnikiem wszystkich próbek, lecz największe jego ilości występują w próbce 15 oraz 17 i 16. W próbkach 15—18 kaolinit przeważa nad illitem, a tylko w próbce 19 występują równoważne ich ilości. Najwięcej kaolinitu spośród tych próbek zawiera prób-

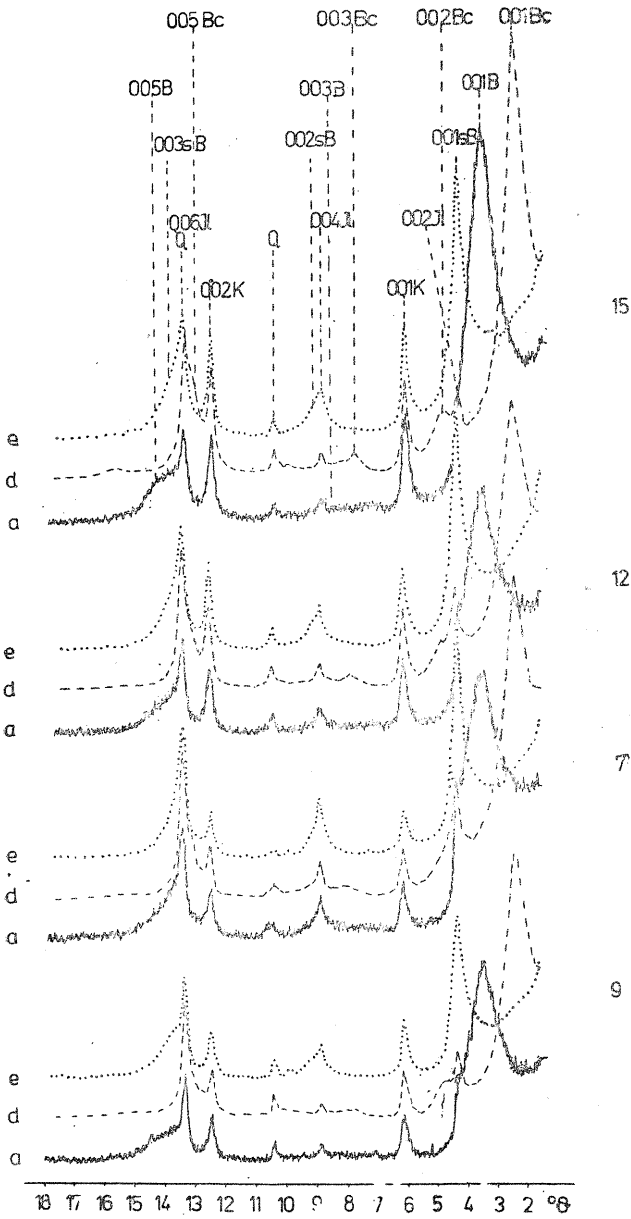


Fig. 15. Dyfraktogramy orientowanych preparatów frakcji < 2 μm próbek nr 7, 9, 12, 15

Diffraction patterns of oriented aggregates of < 2 μm fraction of samples 7, 9, 12 and 15

a — próbka surowa; b — próbka prażona w temperaturze 300°C; c — próbka prażona w temperaturze 300°C i nasycona glikolem etylenowym. Oznaczenia refleksów jak na fig. 3

a — fresh sample; b — sample roasted at a temperature of 300°C; c — sample roasted at a temperature of 300°C and saturated with ethylene glycol. Designations of reflexes as in Fig. 3

ka 18. Uwidacznia się to także w analizie chemicznej w postaci wysokiej zawartości Al_2O_3 (24,5% wag.). Podobną zawartością Al_2O_3 charakteryzuje się także próbka 19. Wszystkie próbki zawierają niewielką domieszkę kwarcu. Próbki 20—22, reprezentujące III cykl sedymentacyjny, mają podobny jakościowy skład mineralny jak próbki dwóch poprzednich cykli. Beidelit z wymiennymi kationami dwuwartościowymi znacznie przeważa nad kaolinitem i illitem występującymi w równoważnych ilościach. Próbki 20 i 22 zawierają getyt, co uwidocznione jest na dyfraktogramach (fig. 14) i na krzywych DTA (fig. 11). Analiza chemiczna próbki nr 20 wykazała 13,7% wag. Fe_2O_3 . Wszystkie próbki zawierają domieszkę kwarcu.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

We wszystkich badanych frakcjach $< 2 \mu\text{m}$ osadów ilastych poziomu iłów płomienistych serii poznańskiej głównym minerałem jest beidelit. Charakteryzuje się on nieuporządkowaną strukturą, przy czym stopień jej uporządkowania wyraźnie wiąże się z charakterem osadów. A mianowicie lepsze uporządkowanie struktury wykazuje bardziej gruboziarnisty beidelit pochodzący z osadów mułkowych, a wyraźnie gorsze beidelit pochodzący z osadów ilastych. Zwykle minerał ten zawiera międzypakietowe kationy o dużym polu elektrycznym. Z analiz chemicznych można sądzić, że są to Mg i Ca, ewentualnie Fe^{+3} . Niekiedy oprócz nich występują kationy jednowartościowe, głównie K i Na.

Konfrontacja danych dostarczonych przez badania próbek prażonych z pozostałymi danymi jest podstawą do wysunięcia przypuszczenia, iż w badanych frakcjach $< 2 \mu\text{m}$ osadów serii płomienistej powszechnie występuje domieszka faz nieregularnie mieszano-pakietowych, zawierających zarówno pakiety illitowe, jak i beidelitowe. Wskazuje na to zwłaszcza przesunięcie refleksu 003 beidelitu w kierunku refleksu 003 illitu i znaczny wzrost intensywności 003 illitu na rentgenogramach frakcji prażonych w porównaniu z surowymi, a także strefa ciągłego promieniowania w zakresie kątowym od pierwszego rzędu ugięcia illitu do beidelitu na rentgenogramach frakcji surowych.

Badania rentgenostrukturalne wykazały, że następny minerał typu 2 : 1 — illit — jest dwuoktaedryczny. Kaolinit, występujący podobnie jak i poprzednie minerały we wszystkich badanych próbkach frakcji ilastych, ma nieuporządkowaną strukturę i jest drobnokrystaliczny.

Spośród minerałów ilastych beidelit ilościowo przeważa nad pozostałymi we wszystkich rejonach występowania poziomu iłów płomienistych. Stosunki ilościowe kaolinitu i illitu są podobne również we wszystkich badanych frakcjach, aczkolwiek można zaobserwować nieznaczne ich fluktuacje.

W rejonie południowo-zachodnim i w rejonie północnym w profilu kopalni Fordon kaolinit uzyskuje względnie najwyższą zawartość w stosunku do illitu. Przewaga illitu zarysowuje się natomiast w rejonie środkowym.

Podobny zestaw minerałów ilastych zaobserwowano w dolnej części poziomu iłów zielonych i poziomu iłów szarych serii poznańskiej w profilu Mastki. Górna część poziomu iłów zielonych natomiast odróżnia się brakiem illitu i faz mieszano-pakietowych (R. Wyrwicki, A. Wiewióra, 1972).

We frakcji $< 2 \mu\text{m}$ próbek z poziomu iłów płomienistych koncentrują się również zmienne, niekiedy dość znaczne ilości Fe_2O_3 (od 3,59% wag. dla Fordonu do 21,5% wag. dla Mirostowic). Ta zmienność wydaje się znajdować uzasadnienie w punktowej koncentracji Fe_2O_3 ujawniającej się ciemnoczerwonymi, wiśniowymi, rzadziej rdzawobrunatnymi plamami. Celem jednoznacznej identyfikacji formy mineralnej tlenków żelaza wyseparowano centra żelaziste i poddano je badaniom rentgenostrukturalnym. Na dyfraktogramach zarejestrowano refleksy odpowiadające odległościom międzypłaszczyznowym o wartości 3,68; 2,70; 2,51; 2,20; 1,845; 1,698 Å. Wszystkie one pod względem wartości d/n oraz względnych intensywności zgadzają się idealnie z najmocniejszymi refleksami hematytu. Znaczna szerokość kątowna refleksów wskazuje równocześnie, że hematyt występuje tu w formie drobnodispersyjnej. Z tego względu oraz z uwagi na stosowane promieniowanie $\text{CuK}\alpha$, pobudzające związki żelaza do fluorescencji rentgenowskiej, wykrywalność hematytu jest bardzo słaba. To tłumaczy trudności identyfikacyjne, które były powodem, iż nie udało się zarejestrować mierzalnych refleksów hematytu na dyfraktogramach frakcji ilastej. Dodatkowe analizy pozwoliły pozytywnie zidentyfikować hematyt (obok getytu stwierdzonego metodami termicznymi i rentgenowskimi) i w ten sposób wyjaśnić pochodzenie barwy plam pstrych osadów ilastych i zwiększonej zawartości żelaza we frakcji ilastej.

Interesująca jest także obecność dość znacznych ilości TiO_2 koncentrującego się podczas analizy granulometrycznej we frakcji $< 2 \mu\text{m}$ (0,59—1,47% wag. — tab. 1—4). Analiza rentgenostrukturalna prażonych próbek o względnie wysokiej zawartości TiO_2 pozwoliła w szeregu przypadkach ujawnić obecność najmocniejszej linii anatazu (litera A na dyfraktogramach próbek nr 2, 3, 5, 8, 17), odpowiadającej wartości odległości międzypłaszczyznowej 3,51 Å. Przy krótkim czasie prażenia (ok. 3 godz.) należy przypuszczać, że rejestrowana linia pochodzi od pierwotnego anatazu.

WNIOSKI

Frakcja ilasta wykazuje nader jednolity i monotony skład mineralny na całym obszarze występowania poziomu iłów płomienistych. Dominującym minerałem jest beidelit z dwu- i jednowartościowymi kationami wymiennymi. Towarzyszy mu dwuoktaedryczny illit i kaolinit. Minerały te z reguły wykazują dość słabo uporządkowaną strukturę. Wyraźnie lepiej krystaliczny beidelit występuje w osadach mułkowych.

Pstre zabarwienie osadów (ciemnoczerwone i wiśniowe) spowodowane jest drobnodispersyjnym hematytem. Oprócz hematytu często występuje getyt.

W pstrych osadach ilastych stwierdzono także (po raz pierwszy) obecność anatazu, co tłumaczy dość wysokie koncentracje TiO_2 we frakcji ilastej.

PIŚMIENNICTWO

- BRINDLEY G. W. (1966) — Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. Proc. 14-th Nat. Conf. Clays and Clay Minerals, p. 27—34.
- CIUK E. (1970) — Schematy litostratygraficzne trzeciorzędu Niżu Polskiego. Kwart. geol., **11**, p. 754—766, nr 4. Warszawa.
- DYJOR S. (1968) — Poziomy morskie w obrębie serii iłów poznańskich. Kwart. geol., **12**, p. 941—955, nr 4. Warszawa.
- DYJOR S. (1970) — Seria poznańska w Polsce zachodniej. Kwart. geol., **14**, p. 819—834, nr 4. Warszawa.
- DYJOR S., BOGDA A., CHODAK T. (1968) — Wstępne badania składu mineralnego iłów poznańskich. Roczn. Pol. Tow. Geol., **38**, p. 491—510, nr 4. Kraków.
- FÖLDEVARI-VOGL M. (1958) — The role of differential thermal analysis in mineralogy and geological prospecting. Acta geol. Acad. Sci. Hungaricae, **5**, nr 1.
- GREEN-KELLY R. (1952) — Irreversible dehydration in montmorillonite I. Clay Mineral. Bull., **1**, p. 221—227.
- GREEN-KELLY R. (1953) — Irreversible dehydration in montmorillonite II. Clay Mineral. Bull., **2**, p. 52—56.
- GREEN-KELLY R. (1955) — Dehydration of montmorillonite. Mineral. Mag., **30**, p. 604—625.
- ROPSKA H. (1966) — Skład mineralny typowych krajowych glin ceglarskich ich własności w stanie niewypalonym. Pr. Komis. Nauk Tech. PAN, Ceramika, **6**, p. 43—75. Warszawa.
- SZYSZŁO D. (1967) — Własności fizyczno-mechaniczne facji ilastej iłów poznańskich (plioceńskich) na tle ich litologii. Biul. Geol. UW, **9**. Warszawa.
- WYRWICKI R. (praca w druku) — Osady ilaste serii poznańskiej jako surowce ceramiczne. Biul. Inst. Geol. 280.
- WYRWICKI R., WIEWIÓRA A. (1972) — Minerale ilaste osadów serii poznańskiej z profilu Mastki. Kwart. geol., **16**, p. 695—710, nr 3. Warszawa.

Андрей ВЕВЮРА, Рyszard WYRWICKI

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ПЛАМЕННЫХ ГЛИН ПОЗНАНЬСКОЙ СЕРИИ

Резюме

Горизонт пламенных глин является младшим звеном познаньской серии, относимым к плиоцену. Мощность его отложений составляет от нескольких до 20 м. Эти отложения образовались в течение нескольких седиментационных циклов. Циклы начинаются крупным материалом — песками и суглинками, а заканчиваются глинами. Глины и суглинки имеют в основном характерные красные и вишневые пятна меньше встречается серых, зеленоватых и коричневых отложений без пятен.

В 22 образцах, отобранных в разных местах (фиг. 1), выделена фракция менее 2 мкм. На исследованиях этой фракции основано изучение глинистых минералов. Химический состав фракции менее 2 мкм приведен в таб. 1—4. кривая ДТА — на фиг. 2, 4, 7, 9, 11, рентгенограммы на фиг. 3, 5, 6, 8, 10, 12, 13, 14, 15.

Исследования дали следующие результаты. Образцы глинистых отложений содержали 20—80% веса фракции менее 2 μm . В этой фракции отмечено наличие: бейделлита, иллита, каолинита, смешанно-пластовой фазы иллит-бейделлит, кварца, гетита, гематита и анатаза. Главным количественно преобладающим глинистым минералом является бейделлит. Он содержит чаще всего катионы с большим электрическим полем (Ca, Mg и вероятно Fe^{3+}) взаимозаменяемые, реже одновалентные. Бейделлиту сопутствует каолинит и иллит, причем в большинстве образцов каолинита больше, чем иллита, в части образцов их количество одинаково, а очень редко иллит преобладает над каолинитом.

Рентгеноструктурные исследования показали, что причиной наличия красных и вишневых пятен является гематит. Горизонт пламенных глин на всей площади их залегания содержит одни и те же глинистые минералы. Дифференцированы только их количественные пропорции в породах.

Andrzej WIEWIÓRA, Ryszard WYRWICKI

CLAY MINERALS IN THE MOTTLED CLAY HORIZON OF THE POZNAŃ SERIES

Summary

Mottled clay horizon represents the youngest member of the Poznań series referred to Pliocene. The thickness of the deposits of this horizon amounts to several to 20 m. These deposits have been formed in some sedimentary cycles. The cycles begin with a coarser material — sands and silts, and end with clays. Most clays and silts are characterized by red and cherry-red colours, appearing in patches, and only a small part of the deposits is grey, greenish and brown in colour, without any patches.

The clay fractions have been separated from 22 samples. The examinations of this fraction were a basis to investigate clay minerals. Chemical composition of the fraction below 2 μm is given in Tabs 1—4, DTA curve — in Figs 2, 4, 7, 9 and 11, X-ray patterns in Figs 3, 5, 6, 8, 10, 12, 13, 14 and 15.

The research yielded the following results. Samples of clay deposits revealed 20—80% by weight of the fraction below 2 μm . The fraction contained the following minerals: beidellite, illite, kaolinite, illite-beidellite mixed-layer phase, quartz, goethite, haematite, and anatase. Beidellite is here the main clay mineral prevailing quantitatively. It contains mainly cations characterized by a high electric field (Ca, Mg and probably Fe^{3+}) in exchangeable positions, rarely monovalent (mainly K) or monovalent and bivalent ones. As a rule the mineral is characterized by a poor crystallinity. The beidellite is accompanied by kaolinite and illite, the former prevailing over the latter in most samples. In part, both minerals are in the same amount, illite only very rarely predominating over kaolinite.

X-ray examinations have demonstrated that the red and cherry-red patches are due to haematite.

The mottled clay horizon reveals, within the entire occurrence area, the same association of clay minerals. Differentiated are only their quantitative proportions in the deposits.