

Irena GUCWA, Leszek KOSZARSKI

Występowanie bentonitów w warstwach krośnieńskich dolnych w Zagórzcu koło Sanoka

CZEŚĆ GEOLOGICZNA ¹

W 1958 r., w czasie uzupełniania zdjęć geologicznych między Sanokiem a Leskiem, znalazłem w obrębie warstw krośnieńskich w Zagórzcu koło Sanoka wkładkę (miąższości około 40 cm) charakterystycznej skały, przypominającej wyglądem tuf wulkaniczny. Wykonane następnie przez I. Gucwę i T. Wiesera badania laboratoryjne wykazały, że skała ta jest tufem całkowicie przeobrażonym w bentonit². Skały o podobnym wyglądzie znaleziono w warstwach krośnieńskich także w kilku innych punktach w okolicach Sanoka, ale na razie nie zostały one jednak dostatecznie zbadane.

Z fliszu karpackiego znane jest od dawna jedno stanowisko bentonitów, opisane z okolic Seletyna w Karpatach Wschodnich. Cienką, liczącą 1,5 cm miąższości warstewkę bentonitu znaleziono tu wśród łupków menilitowych (H. Świdziński, 1938). Ze względu na to, że stwierdzenie bentonitów w Karpatach Środkowych³ daje nowy materiał do badań nad paleogeńskim wulkanizmem geosynkliny karpackiej, z drugiej zaś strony może budzić zainteresowanie z punktu widzenia przemysłowego, warto więc podać krótki opis geologiczny i petrograficzny bentonitów z Zagórzca, nie czekając na wyniki opracowania podobnych skał z innych stanowisk.

Omawiana wkładka bentonitowa odsłania się w północnej części Zagórzca. Występowanie to znajduje się w obrębie warstw krośnieńskich południowego skrzydła antykliny Strachociny — Sanoka — Zagórzca, a więc, ogólnie rzecz biorąc, w północnej strefie jednostki śląskiej.

¹ Część geologiczną tego opracowania napisał L. Koszarski, część petrograficzną — I. Gucwa.

² Krótką informację o znalezieniu tych bentonitów podaliśmy w osobnym komunikacie (I. Gucwa, L. Koszarski 1959).

³ Oprócz omawianych w tym artykule bentonitów z dolnych warstw krośnieńskich, stwierdzono także w 1958 r. w Karpatach Środkowych bentonity w pstrych łupkach eocenijskich płaszczowiny magurskiej (W. Sikora, T. Wieser, 1959, 1959a) oraz w warstwach menilitowych płaszczowiny skolskiej (W. Sikora, T. Wieser, J. Żgiet, K. Żytka, 1959). Ponadto, w wyniku przeprowadzonych ostatnio badań petrograficznych, bentonitami okazały się skały, znalezione przez S. Gucikę w górnej części warstw krośnieńskich synkliny Leszczawki (jednostka skolska).

Najlepiej odsłonięty profil warstw krośnieńskich południowego skrzydła tej antykliny widoczny jest właśnie w przekroju Osławy. Przekrój ten badany był poprzednio przez J. Hempla (1930, 1933), J. Wdowiarza (1947), J. Wdowiarza (zdjęcie niepublikowane), J. Obuchowicza (1957) i S. Wdowiarza (obserwacje niepublikowane). Niedawno profil Osławy w Zagórzcu opisałem w pracy o łupkach jasielskich (L. Koszarski, K. Żytko,

praca w druku), dla zobrazowania jednak pozycji geologicznej bentonitów podaję poniżej krótko następstwo warstw w tym profilu (fig. 1).

Na warstwach menilitowych, które w samym przekroju Osławy nie są widoczne, ale wylaniają się na powierzchni na północny zachód od doliny tej rzeki (w korycie Sanu koło wsi Dolina), leży kompleks tzw. warstw przejściowych, miąższości około 200÷250 m, złożony z naprzemianległych wkładek gruboławicowych piaskowców krośnieńskich, ciemnych łupków typu menilitowego i występujących w niewielkiej ilości popielatych łupków krośnieńskich.

Warstwy przejściowe, odsłonięte dobrze między Doliną a Zasławiem, przechodzą następnie w gruby kompleks złożony z gruboławicowo-

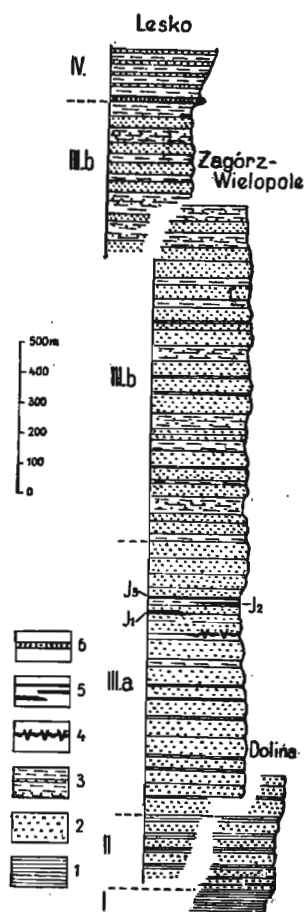


Fig. 1. Profil geologiczny warstw krośnieńskich w Zagórzcu

Geologic section of the Krosno beds in Zagórzcu

I — warstwy menilitowe, II — warstwy przejściowe, III — warstwy krośnieńskie dolne (a — część niższa, b — część wyższa), IV — warstwy krośnieńskie środkowe; 1 — łupki menilitowe, 2 — piaskowce gruboławicowe, 3 — popielate łupki krośnieńskie, 4 — bentonity, 5 — łupki jasielskie (J₁ — horyzont dolny, J₂ — horyzont środkowy, J₃ — horyzont górny), 6 — horyzont piaskowców glaukonitowych

I — Menilite beds, II — passage beds, III — Lower Krosno beds (a — lower part, b — upper part), IV — Middle Krosno beds; 1 — Menilite beds, 2 — thick-bedded sandstones, 3 — ashgrey Krosno shales, 4 — bentonites, 5 — Jasło shales (J₁ — lower horizon, J₂ — middle horizon, J₃ — upper horizon), 6 — glauconitic sandstone horizon

wych piaskowców krośnieńskich, zawierający ponadto podrzędne wkładki (do kilku metrów miąższości) łupków popielatych, z cienkoławicowymi piaskowcami, a także wkładki czarnych łupków menilitowych. W obrębie tego kompleksu, prawie 700 m ponad warstwami przejściowymi, występują blisko siebie trzy cienkie horyzonty wapiennych łupków jasielskich, przy czym w samym profilu Osławy widoczne są tylko dwa wyższe poziomy tych skał (środkowy i górny)⁴, natomiast brak jest tutaj głów-

⁴ O występowaniu łupków jasielskich w Zagórzcu wspomina już Z. Obuchowicz (1957); szczegółowy ich opis podałem już w cytowanej pracy (L. Koszarski, K. Żytko, l. c.).

nego (dolnego) horyzontu łupków jasielskich (fig. 1), zapewne wskutek lokalnej erozji podmorskiej (L. Koszarski, K. Żytko, l. c.).

Ponad łupkami jasielskimi występuje w profilu Osławy jeszcze około 200-metrowy kompleks gruboławicowych piaskowców, na którym z kolei spoczywa potężna seria, miąższości ponad 1000 m, utworzona z naprzemianległych kilkudziesięciometrowych kompleksów gruboławicowych piaskowców i łupków popielatych, z cienko i średnioławicowymi piaskowcami skorupowymi. W niższej części tego ogniwa przeważają gruboławicowe piaskowce, natomiast w najwyższej jego części, odsłoniętej na pograniczu Wielopola i Zagórzca, przeważają już nieznacznie łupki nad piaskowcami.

Stratygrafia warstw krośnieńskich w profilu Osławy była dotychczas różnie ujmowana przez poszczególnych autorów. Ostatnio L. Koszarski i K. Żytko, w nawiązaniu do podziału warstw krośnieńskich wprowadzonego jeszcze przez L. Horwita (1930, 1932) w okolicach Ustrzyk Dolnych, zaliczyli wszystkie ogniwa warstw krośnieńskich z profilu Zagórzca—Wielopola (o sumarycznej miąższości około 2000 m) do warstw krośnieńskich dolnych, przyjmując erozyjny brak młodszych ogniw tych warstw w omawianym profilu (L. Koszarski, K. Żytko, 1959; L. Koszarski, K. Żytko, praca w druku). Dopiero dalej ku południowemu wschodowi, w związku z pogłębianiem się w tym kierunku osi synkliny przebiegającej na południe od siodła Sanoka — Zagórzca, zjawiają się na terenie Leska (fig. 1) warstwy krośnieńskie środkowe wraz z występującym w ich spągu horyzontem piaskowców glaukonitowych.

Horyzont bentonitowy występuje w obrębie kompleksu gruboławicowych piaskowców niższej części warstw krośnieńskich dolnych, 90 m poniżej środkowego horyzontu łupków jasielskich, a prawie 600 m ponad warstwami przejściowymi (fig. 1). Bentonity występują tutaj w górnej części niewielkiego, kilkumetrowego pakietu popielatych łupków (z cienkoławicowymi piaskowcami i ze smugami łupków menilitowych), który tworzy wkładkę wśród ustawionych pionowo piaskowców gruboławicowych.

W obrębie samego horyzontu bentonitowego wyróżnić można na pierwszy rzut oka dwa poziomy wybitnie różniące się swym wykształceniem litologicznym, przy czym w profilu pionowym obu tych poziomów zaznacza się jeszcze dodatkowe zróżnicowanie litologiczne (fig. 2).

Poziom dolny o miąższości około 25 cm utworzony jest wyłącznie z czystych bentonitów (porównaj część petrograficzną). Są to skały bezstrukturalne, niewarstwowane, tłuste (mydlaste) w dotyku, słabo reagujące z HCl. W stanie świeżym bentonity są miękkie i mają barwę jasnoszarą z zielonawoniebieskawym odcieniem. Po wyschnięciu stają się znacznie twardsze i wybitnie ciemnieją, zmieniając barwę na intensywnie ciemnozieloną; rozpadają się przy tym muszlowo na większe lub mniejsze fragmenty. Okruchy bentonitu zanurzone w wodzie natychmiast przybierają pierwotną jasną barwę, gwałtownie pęcznieją, następnie rozpadają się i przechodzą w całości w delikatną zawiesinę.

W najniższej części omawianego poziomu, bezpośrednio na łupkach krośnieńskich, występują bentonity (fig 2, warstwa a) rozpadające się na grube, nieregularne okruchy, o silnie chropowatej powierzchni przełamu (w próbce pobranej z dolnej części tej warstwy stwierdzono obecność

kryształów plagioklazów i minerałów ciężkich — porównaj część petrograficzną). Skąły te przechodzą stopniowo w bentonity rozpadające się po wyschnięciu na drobne płaskie fragmenty, o gładkiej powierzchni przełamania (fig. 2, warstwa b). Z tych drobno łupiących się bentonitów utwo-

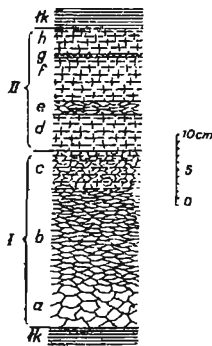


Fig. 2. Profil geologiczny wkładki bentonitowej w Zagórz
Geologic section of the bentonite intercalation in Zagórz

I — poziom dolny: a — bentonity grubołupące się, b — bentonity cienkołupące się, c — bentonity warstwowane z muskowitem i biotytem,

II — poziom górny: d, f, h — łupki bentonitowe, e — wkładka bentonitu, g — zielone łupki, k — łupki krośnieńskie w spągu i w strople wkładki bentonitowej

I — lower horizon: a — thick splintering bentonites, b — thin splintering bentonites, c — stratified bentonites with mica and biotite,

II — upper horizon: d, f, h — bentonitic shales, e — intercalations of bentonite, g — green shales, k — Krośno shales in the bottom and top of the bentonitic intercalations

rzona jest środkowa, najgrubsza część omawianego poziomu. W najwyższej części dolnego poziomu bentonitowego występuje parucentymetrowa warstwa odmiennie wykształconych bentonitów, o słabo zaznaczonej laminacji (fig. 2, warstwa c). W bentonitach tych występują obficie drobne (widoczne jednak gołym okiem) blaszki muskowitu i biotyty. Muskowit rozproszony jest w całej masie skały, biotyt natomiast nagromadzony jest w obrębie cienkich, ciemnych lamin. Bentonity te po wyschnięciu nie ciemnieją, tracą tylko zielonawy odcień. Nie mają one tłustego połysku, są bardzo kruche, łatwo rozsypują się w palcach na drobny pył. W wodzie zachowują się tak samo jak bentonity z niższych części poziomu dolnego.

Poziom górny omawianego horyzontu bentonitowego ma 17 cm miąższości i leży bezpośrednio na opisanych bentonitach poziomu dolnego. Poziom ten utworzony jest ze skał mających wyraźną teksturę łupkową, które można określić jako łupki bentonitowe (fig. 2, warstwy d, f, h). Łupki te rozpadają się tabliczkowo i wykazują drobne, słabo zaznaczone warstwowanie. Z kwasem solnym reagują nieco silniej niż bentonity z dolnego poziomu. W stanie świeżym łupki bentonitowe mają ciemnoszaro-czekoladową barwę, przy czym odcień czekoladowy prawie tracą po wyschnięciu. Na powierzchniach łupków występują w niewielkiej ilości rdzawe naloty. Łupki bentonitowe po zanurzeniu w wodzie silnie pęcznieją, rozpadają się wzdłuż płaszczyzn warstwowania, następnie, podobnie jak bentonity, przechodzą w stan suspensji.

W obrębie łupków bentonitowych, w niższej części omawianego górnego poziomu występuje cienka (do 2 cm miąższości) wkładka typowych jasnozielonych, bezstrukturalnych bentonitów (fig 2, warstwa e), nie różniących się od poprzednio opisanych bentonitów ze środkowej części dolnego poziomu. Ponadto w górnej części łupków bentonitowych występuje 0,5-centymetrowa warstewka jasnozielonych łupków ilastych (fig. 2, warstwa g).

Jak wynika z badań petrograficznych i analizy opisanego profilu, bentonity z Zagórz, pozbawione znaczniejszych domieszek materiału te-

rygenicznego, powstały prawdopodobnie wskutek osiadania na dnie basenu drobnego materiału piroklastycznego, zrzuconego z chmury erupcyjnej.

Sedymentacja materiału tufowego, z którego powstały bentonity warstwowe i łupki bentonitowe, mogła odbywać się przy współdziałaniu ruchów wody w zbiorniku. Jednakże współdziałanie transportu wodnego na większą skalę jest mało prawdopodobne, ze względu na wspomnianą niewielką zawartość materiału terygenicznego w tych skałach.

W profilu wkładki bentonitowej (fig. 2) zaznacza się kilka „rytmów sedymentacyjnych“, które można by wiązać z kilkakrotnym zrzuconiem materiału piroklastycznego z chmur erupcyjnych lub nawet z kilkoma kolejnymi wybuchami wulkanu. Należy podkreślić, że w obecnej chwili wnioski na ten temat należy wyciągnąć z dużą ostrożnością, a dokładną analizę przebiegu sedymentacji materiału tufowego (przeobrażonego następnie w bentonit) można będzie spróbować przeprowadzić dopiero po wykonaniu bardzo szczegółowych badań petrograficznych nad uziarnieniem poszczególnych warstwek w obrębie całego profilu horyzontu bentonitowego z Zagórzcu.

Z przeprowadzonych badań laboratoryjnych, opisanych w części petrograficznej tej pracy, wynika, że bentonity z Zagórzcu, zwłaszcza bentonity z poziomu dolnego, mogłyby z powodzeniem znaleźć zastosowanie w przemyśle. Możliwości praktycznego wykorzystania tych bentonitów przedstawiają się natomiast mniej korzystnie pod względem geologicznych warunków występowania tych skał. Warstwy krośnieńskie w południowym skrzydle siodła Sanoka — Zagórzcu zapadają bardzo stromo ku południowi (pod kątem $70^{\circ} \div 90^{\circ}$), a na odcinku profilu, w którym występuje horyzont bentonitowy ustawione są zupełnie pionowo. O ile jednak udało by się stwierdzić (przy pomocy wkopów) dalszy przebieg wkładki bentonitowej na wschodnim zboczcu doliny Osławy oraz na rozległym wzniesieniu między doliną Osławy a doliną Sanu w Postołowie, wówczas możliwość ewentualnej odkrywkowej eksploatacji bentonitów (przy istniejących korzystnych warunkach hydrogeologicznych) mogłaby być brana pod uwagę.

Należy podkreślić nadzwyczaj korzystną okoliczność dla poszukiwań omawianego poziomu bentonitowego w innych profilach, mianowicie fakt, że bentonity te występują w stosunkowo niewielkiej odległości od tak doskonałych horyzontów korelacyjnych, jakimi są łupki jasielskie. Na tej podstawie można np. przypuszczać, że w jednostkach skolskiej i podśląskiej opisany poziom bentonitów powinien występować (o ile jest on tam rozwinięty) w obrębie górnej części warstw menilitowych. Wydaje się bowiem nie ulegać wątpliwości, że w rejonach tych niższa część warstw krośnieńskich dolnych jest najczęściej zastąpiona facjalnie przez warstwy menilitowe⁵.

⁵ Pogląd ten został obszernie uzasadniony w pracach K. Żytka i autora (L. Koszarski, K. Żytka, 1959; L. Koszarski, K. Żytka, praca w druku), w których wykazano, że na obszarze Karpat Środkowych ten sam zespół horyzontów łupków jasielskich, który w serii śląskiej występuje wysoko w obrębie warstw krośnieńskich, w serii skolskiej i podśląskiej występuje zwykle w górnej części warstw menilitowych lub na pograniczu warstw menilitowych i krośnieńskich. Również O. W. Szakin (1958) oraz S. Jucha, J. Kotlarczyk (1958) wypowiedzieli się za diachronicznym przebiegiem granicy między warstwami menilitowymi a krośnieńskimi, posługując się horyzontem łupków jasielskich jako poziomem korelacyjnym.

Być może, że niektóre stanowiska bentonitów z jednostki podśląskiej i skolskiej, znalezione przez J. Zgieta w górnej części warstw menilitowych, w niewielkiej odległości od łupków jasielskich, będą należały do tego samego horyzontu co bentonity z Zagórza. Wykonywane obecnie szczegółowe badania wykażą, czy przeprowadzenie takiej korelacji będzie możliwe.

Występowanie bentonitów w Zagórzu jest trzecim z dotychczas stwierdzonych stanowisk utworów tufowych w obrębie warstw krośnieńskich płaszczowiny śląskiej. Z wcześniej znanych stanowisk jedno z nich (tufity z Radziszowa) opisano z brzeżnej strefy tej jednostki w Karpatach Zachodnich (M. Książkiewicz, T. Wieser, 1954), drugie (tufity z okolic Follusza) — z jej wewnętrznej strefy w Karpatach Środkowych (A. Tokarski, J. Tokarski, 1954)⁶. Z porównania petrograficznego i pozycji geologicznej tych utworów zdaje się wynikać, że każde z trzech wymienionych stanowisk reprezentuje odrębny horyzont utworów tufogenicznych, przy czym bentonity z Zagórza są prawdopodobnie spośród nich najstarszymi.

Wiek bentonitów z Zagórza można próbować określić jedynie drogą pośrednią, przy pomocy łupków jasielskich. Z przeprowadzonej ostatnio (L. Koszarski, K. Żytko, 1959; L. Koszarski, K. Żytko, praca w druku) analizy rozmieszczenia, w stosunku do łupków jasielskich, znanych z serii menilitowo-krośnieńskiej stanowisk faun, zdaje się wynikać, że znaczna część warstw krośnieńskich dolnych (lub warstw menilitowych), leżąca bezpośrednio poniżej i powyżej łupków jasielskich reprezentuje wraz z łupkami jasielskimi dolny oligocen. Ze względu na to, że bentonity z Zagórza występują poniżej horyzontów łupków jasielskich, należałoby przypuszczać, iż erupcja wulkaniczna, której bentonity te zawdzięczają swe powstanie, nastąpiła w niższej części dolnego oligocenu.

CZEŚĆ PETROGRAFICZNA

Na wstępie pragnę serdecznie podziękować Doc. dr. T. Wieserowi za pomoc okazaną mi przy opracowaniu niniejszego materiału. Opracowanie to odnosi się do pokładu skały tufogenicznej, o miąższości 40 cm, którą po zbadaniu określono jako bentonit. Szczegółowy opis makroskopowy tego bentonitu oraz opis warstw, w których on występuje, został podany przez L. Koszarskiego (porównaj część geologiczną).

Główną masę skały występującej w Zagórzu stanowi minerał montmorylonit o następujących cechach optycznych: $n_{\gamma} = 1,518$, $n_{\alpha} = 1,498$, czyli dwójłomność wynosi 0,020. Tak niskie współczynniki załamania światła wskazują na stosunkowo wysoką zawartość alkali. Pokrój montmorylonitu jest łuskowy, przy czym ułożenie łusek w agregatach jest bezkierunkowe, pilśniowe.

Jako domieszka do szklatego popiołu przeobrażonego w montmorylonit w badanej skale występują Nieliczne ziarna tzw. frakcji kryształowej. Są

⁶ Dalsze ku wschodowi występowanie tufów w warstwach krośnieńskich znane jest dopiero z centralnej depresji z okolic Zabłego w Karpatach Wschodnich (E. I. Wulczyn, J. O. Kulczycki, 1958). Liczne natomiast stanowiska utworów tufowych stwierdzone zostały w różnych ogniwach serii menilitowo-krośnieńskiej w jednostce skolskiej (O. S. Wiałow, N. R. Ładyżenskiej, A. G. Tkaczuk, 1951; J. Kotlarczyk, 1958; W. Sikora, T. Wieser, J. Zgieta, K. Żytko, 1959; J. Jasionowicz — praca w druku; S. Gućk, obserwacje niepublikowane; F. Szymakowska, obserwacje niepublikowane).

to bądź plagioklasy, bądź też ciężkie akcesoryczne minerały, stwierdzone w próbce pochodzącej z najniższej części dolnego poziomu. Plagioklasy mają na podstawie kąta znikania $\alpha(010) = 6^{\circ}40'$ zmierzonego na powierzchni odłupków według (001), skład chemiczny odpowiadający zawartości 54% *An*. Z minerałów ciężkich akcesorycznych najliczniejszy jest apatyt, cyrkon i hematyt. Magnetyt występuje w ilościach śladowych. Podobnie w drobnych ilościach, nie przekraczających 1% występuje granat i epidot. Pokrój apatytu, cyrkonu i hematytu jest euhedralny. Apatyt ma postać słupków o dużym stosunku wydłużenia (1:2 ÷ 1:5), bezbarwnych, bardzo ubogich we wrostki. Długość kryształów apatytu dochodzi do 0,17 mm. Cyrkon ma jeszcze wyższy stosunek wydłużenia (1:3 ÷ 1:12), długość zaś jego maksymalnie dochodzi do 0,3 mm. Obok bezbarwnych cyrkonów spotyka się również zabarwione bladorożowo. Hematyt ma pokrój tabliczkowy, o stępionych krawędziach bocznych.

Przy rozdzielaniu minerałów ciężkich w bardzo dużej ilości, bo około 7/8 frakcji ciężkiej, pojawia się piryt pochodzenia diagenetycznego. Piryt ten powstał zapewne z materiału organicznego, o czym mówią silnie wydłużone i spłaszczone postacie jego drobnoziarnistych agregatów.

Również w próbce pobranej z górnej części dolnego poziomu bentonitów (warstwa c, fig. 2) występuje bardzo licznie piryt, ponadto muskowit (w postaci blaszek długości do 0,3 mm), biotyt, chloryt, skalenie i nieliczne minerały akcesoryczne.

Z dolnego poziomu montmorylonitu wykonano dwie analizy termiczne różnicowe, jedną z dolnej części dolnego poziomu, z warstwy grubołupejącego się montmorylonitu (krzywa A, fig. 3), drugą ze środkowej części dolnego poziomu, z drobnołupejącego się montmorylonitu (krzywa B, fig. 3). Ponadto wykonano analizę termograficzną z dolnej partii poziomu łupków bentonitowych (krzywa C, fig. 3).

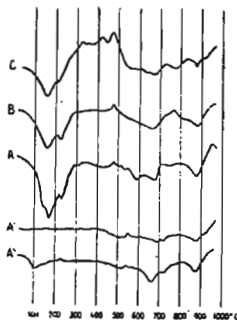


Fig. 3. Krzywe termograficzne bentonitów w Zagórz

Thermographic curves of the bentonites of Zagórz

A, B, C — krzywe termiczne różnicowe wykonane z próbek normalnie wilgotnych, A' — krzywa termiczna różnicowa po wyprażeniu próbki do 600°, A'' — krzywa termiczna różnicowa rehydratyzowana

A, B, C — differential thermal curves taken from samples with normal humidity, A' — differential thermal curve after calcinating of sample to 600°, A'' — differential rehydratized thermal curve

Krzywe A i B mają bardzo podobny przebieg, co świadczy o tym, że skała bentonitowa jest stosunkowo jednorodna. Prześledzenie przebiegu krzywych wskazuje, że występuje tu niemal czysty montmorylonit. Wskazują na to reakcje endotermiczne z minimum w temperaturach 165° ÷ 170°, 220° ÷ 230°, 670° ÷ 680° oraz 870°. Reakcja egzotermiczna w temperaturze 470° zaznaczona ostrym, lecz niewielkim maksimum spowodowana jest nieznaczną domieszką pirytu. Bardzo słaby efekt endotermiczny z minimum przy 750° wywołuje być może mała ilość węglanów. Krzywa C różni się od poprzednich zawartością substancji organicznych (efekt egzotermiczny w temperaturze 300° ÷ 470°). Substancją ilastą, podobnie jak poprzednio, jest tu montmorylonit.

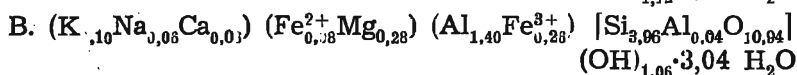
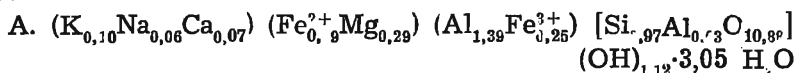
Próbkę A poddano rehydratacji. Po uprzednim wyprażeniu do 600°, wykonano krzywą termograficzną (krzywa A', fig. 3). Z tej samej próbki, po wyprażeniu do 600°, lecz po upływie 11 dni, wykonano krzywą (krzywa A'', fig. 3). Na figurze 3 można prześledzić po odwodnieniu sposób ponownego chłonięcia wody. R. F. Grim (1953) podaje rehydratację jako drogę odróżnienia montmorylonitu wapniowego od sodowego. Montmorylonity sodowe szybciej chłoną wodę. Badane bentonity są bogatsze w alkalia niż w Ca i dlatego ujawnia się ich łatwość rehydratacji.

Tabela 1

Skład chemiczny bentonitów z Zagórza

Składnik	Próbka A w 0/0 wag.	Próbka B w 0/0 wag.	Próbka C w 0/0 wag.
SiO ₂	50,77	51,08	52,48
TiO ₂	0,15	0,14	0,45
Al ₂ O ₃	15,41	15,73	13,52
Fe ₂ O ₃	4,19	4,50	7,25
FeO	1,56	1,51	} 0,08
MnO	0,15	0,09	
MgO	3,71	3,66	4,06
CaO	3,12	2,60	3,25
Na ₂ O	0,39	0,37	0,34
K ₂ O	1,04	1,01	1,22
H ₂ O ⁻	11,67	11,77	8,47
H ₂ O ⁺	4,28	4,10	4,51
CO ₂ ze stratą prażenia	3,14	2,82	3,05
S	0,29	0,23	0,83
Suma	99,87	99,61	99,51

Z tych samych próbek, z których wykonane zostały analizy termograficzne, wykonano pełne rozbiory chemiczne. Wyniki analiz chemicznych w 0/0 wagowych zamieszczone są w tabeli 1. Na podstawie analizy chemicznej wyliczone z próbek A i B wzory strukturalne mają następującą postać:



Uderza tu pewna niezgodność pomiędzy zawartością Ca i Mg w analizie chemicznej a wyliczoną we wzorze strukturalnym. Wynika to stąd, że wzór strukturalny został wyliczony z analizy chemicznej po odjęciu Ca i Mg związanego w formie węglanów. Siarka w całości została związana z częścią Fe²⁺ w piryt.

Jak widać z wzoru strukturalnego, jest to montmorylonit o przewodze Na+K nad Ca. Analiza chemiczna wykonana dla warstwy łupków bentonitowych wykazuje pewną różnicę w stosunku do pozostałych. Warstwa

ta cechuje się wyższą zawartością siarki, ponadto stosunek Si : Al jest wyższy niż w pozostałych.

Bentonit z Zagórza odznacza się stosunkowo grubym uziarnieniem. Analiza granulometryczna wykonana metodą pipetową i sitową dała wyniki podane na tabeli 2.

Skład granulometryczny bentonitów z Zagórza

Tabela 2

Nr próbki	frakcja = < 50 μ	frakcja = < 10 μ	frakcja = < 5 μ	frakcja = < 1 μ	Σ
C	63,95%	24,26%	9,98%	1,56%	98,94%
B	60,66%	25,79%	11,55%	0,97%	99,75%

Dopełnienie do 100% stanowi domieszka frakcji grubszej do 0,2 mm, złożona jednak w głównej swej masie z grudkowych skupień łuskowych montmorylonitu z domieszką mniej znaczną skaleni i rzadszego kwarcu.

Na figurze 4 zostały podane krzywe spektrofotometryczne wykonane dla dolnego poziomu bentonitu z błękitem metylenowym (krzywa 1) oraz z błękitem metylenowym + KCl (krzywa 2). Na osi odciętych podana jest długość fali w $m\mu$, na osi rzędnych stosunek logarytmiczny ilorazu intensywności, a mianowicie: I_0 — intensywności światła odbitego od wzorca, I — intensywności światła odbitego od badanej próbki. Krzywe wykazują przebieg typowy dla montmorylonitu. Zwłaszcza punkt przegięcia się krzywej 1 przy długości fali 580 $m\mu$ jest charakterystyczny dla montmorylonitu.

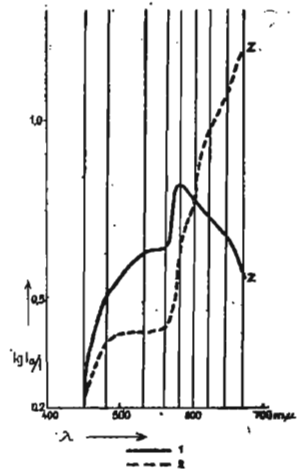


Fig. 4. Krzywe spektrofotometryczne bentonitu w Zagórz

Spectrophotometric curves of bentonite from Zagórz

1 — krzywa z błękitem metylenu, 2 — krzywa z błękitem metylenu + KCl

1 — curve with methylen blue, 2 — curve with methylen blue + KCl

Przyjmując, że skład kationów wymienionych na podstawie wzorów strukturalnych jest w pewnym stopniu odzwierciedleniem chemizmu materiału wyjściowego montmorylonitu, to jest szkliva, można sądzić, że magma była bogata w alkalia, a zatem przypuszczalnie riolitowa. Za tym wnioskiem przemawia również obecność kwarcu piroklastycznego stwierdzonego niezależnie od kwarcu detrytycznego.

Sedymentacja popiołu wulkanicznego odbywała się zapewne w szybkim tempie, na co wskazuje minimalna domieszka kwarcu detrytycznego i minerałów ciężkich jak epidot i granat.

Z punktu widzenia ewentualnego zastosowania przemysłowego bentonitu z Zagórza, oznaczono pojemność kationów wymiennych na podstawie

desorbcji NH_4Cl . Desorbcję prowadzono nie dla określonej frakcji, lecz dla całej próbki. Wartości tu uzyskane w miliekwiwalentach na 100 g próbki wysuszonej w 105°C przedstawione są dla odpowiednich kationów na tabeli 3.

Tabela 3

Pojemność kationów wymiennych na podstawie desorbcji NH_4Cl dla bentonitów z Zagórza

Nr próbki	K	Na	Ca	Mg	Σ	$\frac{\text{Na}+\text{K}}{\text{Ca}+\text{Mg}}$
C	1,40	0,36	23,04	7,30	32,10	0,058
A	1,46	0,73	35,50	10,93	48,62	0,047

Godne uwagi są wartości uzyskane dla dolnej warstwy montmorylonitu. Suma wartości kationów wymiennych wynosi tu 48,62 mval/100 g. Jest ona jednak znacznie niższa niż uzyskana dla bentonitów z Polan (W. Sikora, T. Wieser, 1959), gdzie wartości te wynosiły od 50,80 do 70,99%. Główne różnice polegają na wyższej zawartości Ca w bentonicie z Polan. Stąd też wyższa zawartość alkali w bentonicie z Zagórza obniża jego zdolności dla wymiany kationów.

Te wstępne badania z punktu widzenia przemysłowego wskazują na możliwości praktycznego zastosowania zwłaszcza dolnego poziomu bentonitu z Zagórza.

Karpacza Stacja I. G.

Nadesłano 2 kwietnia 1959 r.

PIŚMIENNICTWO

- GRIM R. E. (1953) — Clay Mineralogy. New York.
- GUCWA I., KOSZARSKI L. (1959) — Występowanie bentonitów w warstwach krośnieńskich w okolicy Sanoka. Prz. geol., 7, nr 7, p. 322. Warszawa.
- HEMPEL J. (1930) — Szkic geologiczny okolic Sanoka. Spraw. Pol. Inst. Geol., 5, nr 3—4, p. 666—680. Warszawa.
- HEMPEL J. (1933) — Budowa geologiczna okolic Sanoka. Spraw. Pol. Inst. Geol., 7, nr 4, p. 455—478. Warszawa.
- HORWITZ L. (1930) — Sprawozdanie z badań geologicznych wykonanych w roku 1928 na arkuszu Ustrzyki Dolne. Spraw. Pol. Inst. Geol., 7, nr 2, p. 398—438. Warszawa.
- HORWITZ L. (1932) — Nowe przyczynki w sprawie podziału warstw krośnieńskich. Spraw. Pol. Inst. Geol., 7, nr 2, p. 396—373. Warszawa.
- JASIONOWICZ J. (w druku) — Budowa geologiczna fałdu Wańkowej — Wsi — Łodyny między Średnicą a Łodyną. Biul. Inst. Geol., 154. Warszawa.
- JUCHA S., KOTLARCZYK J. (1958) — Próba nowego podziału stratygraficznego serii menilitowej i warstw krośnieńskich. Nafta, 14, nr 8, p. 205—207. Kraków.
- KOSZARSKI L., ŻYTKO K. (1959) — Uwagi o rozwoju i pozycji stratygraficznej łupków jasielskich w serii menilitowo-krośnieńskiej Karpat Środkowych. Kwart. geol. 3, nr 4, p. 996—1015. Warszawa.

- KOSZARSKI L., ŻYTKO K. (w druku) — Łupki jasielskie w serii menilitowo-krośnieńskiej w Karpatach Środkowych. Biul. Inst. Geol., 154. Warszawa.
- KOTLARCZYK J. (1958) — Diatomite horizon in the Krosno Beds (Oligocene) in the Skole Unit of the Carpathians. Biul. Acad. Pol. Sc. [III], 6, nr 14. Warszawa.
- KSIAŻKIEWICZ M., WIESER T. (1954) — Occurrence of tuffites in the Krosno Beds of the Carpathians Flysch. Bull. Acad. Pol. Sc. [III], 2, nr 6, p. 295—297. Warszawa.
- OBUCHOWICZ Z. (1957) — Wstępne badania nad rozpoziomowaniem warstw krośnieńskich (oligocen) centralnej depresji karpackiej. Biul. Inst. Geol., 116. Warszawa.
- SIKORA W., WIESER T. (1959) — Występowanie bentonitów w pstrych łupkach płaszczowiny magurskiej na południe od Grybowa. Prz. geol., 7, nr 5, p. 224—225. Warszawa.
- SIKORA W., WIESER T. (1959a) — Occurrence of Bentonites in the Variegated Shales of the Magura Nappe. Bull. Acad. Pol. Sc., [III], 7, nr 5, p. 491—496. Warszawa.
- SIKORA W., WIESER T., ŻGIET J., ŻYTKO K. (1959) — Tuffs horizons in the Menilite-Krosno Series of the Carpathians. Bull. Acad. [III], 7, p. 497—503. Warszawa.
- ШАКИН В. А. (1958) Горизонт смугастих вапняків и його значення для зіставлення олігоценових відкладів Східних Карпат. Доп. А.Н. УРСР, № 4, стр. 414—415. Київ.
- ŚWIDZIŃSKI H. (1936) — Kilka spostrzeżeń geologicznych z okolic Seletyna (Bukowina). Biul. Państw. Inst. Geol., 9, nr 2. Warszawa.
- TOKARSKI A., TOKARSKI J. (1954) — On the Tuffite Layer on the Upper Krosno Beds in the Dukla Region of the Carpathians. Bull. Acad. Pol. Sc., III, 2, nr 8, p. 399—404. Warszawa.
- WDOWIARZ J. (1946) — Tektoniczne jednostki centralnej depresji Karpat Środkowych i ich roponośność. Nafta, 2, nr 3, p. 86—90. Kraków.
- ВЯЛОВ О. С., ЛАДЫЖЕНСКИЙ Н. Р., ТКАЧУК Л. Г. (1951) — Туфовый горизонт в менилитовой серии Восточных Карпат. Доклады А.Н. СССР, 79, № 1, Москва.
- ВУЛЬЧИН Э. И., КУЛЬЧИЦКИЙ Я. А. (1958) — Нові знахідки туфів у кредаєвих і третинних відкладів Східних Карпат., Доп. А.Н. УССР, № 4, Київ.

Ирена ГУЦВА, Лешек КОШАРСКИ

ЗАЛЕГАНІЕ БЕНТОНІТОВ В КРОСНЕНСКИХ НИЖНИХ СЛОЯХ В ЗАГУЖЕ ОКОЛО САНОКА

Содержание

В 1958 г. в нижней части нижних кросненских слоев (в силезском элементе) была обнаружена прослойка туфа, полностью бентонизированного. Она залегает в комплексе крупнослоистых песчаников на 90 м ниже горизонта полосатых известковистых ясельских сланцев и около 900 м выше менилитовых слоев (фиг. 1). Бентонитовая прослойка мощностью в 40 см состоит из неслоистых бентонитов и бентонитовых сланцев (фиг. 2). Преобладающим компонентом

в этих породах является натрокалиевый монтмориллонит $n_y = 1,518$, $n_\alpha = 1,498$ (см. структурные формулы, химический анализ и фиг. 3 и 4 стр. польского текста) возникший из измененного стекла. Незначительную примесь составляет кристаллическая фракция состоящая из плагиоклазов (54% An) тяжелых минералов (апатит, циркон, гематит, магнетит, эпидот, гранат) и пирита. Среди бентонита залегает слой с многочисленным мусковитом, биотитом и хлоритом. По содержанию щелочных соединений и незначительной примеси пирокластического кварца можно судить, что первичная магма была близка к риолитовой. Седиментация вулканического пепла вероятно наступила быстро, на что указывает очень незначительная примесь обломочного кварца и тяжелых минералов — эпидота и граната. Возраст извержения определяется на нижний олигоцен. Авторы обращают внимание на поисковые возможности этого бентонитового горизонта в кросненских или менилитовых слоях (в подсилезском и скольском элементах) в связи с их появлением вблизи руководящих горизонтов ясельских сланцев.

Irena GUCWA, Leszek KOSZARSKI

OCCURENCE OF BENTONITES IN THE LOWER KROSNO BEDS AT ZAGÓRZ NEAR SANOK (CARPATHIANS)

Summary

In 1958 there was discovered, in a section of the Krosno beds exposed in the Oslawa valley at Zagórz (near Sanok) a tuff intercalation completely altered into bentonite. Its thickness is 40 cm. In this section there occur successively (Fig. 1): 1) black Menilite shales, 2) transition beds (thickbedded sandstones of Krosno type intercalated with shales of Menilite type) of 200—250 m. thickness, 3) Lower Krosno beds, in their lower part developed as thickbedded sandstones of 900 m. thickness, in their upper part as thickbedded sandstones and grey shales with thinbedded sandstones, more than 1000 m. thick. The younger horizons, i. e. the highest part of the Lower Krosno beds, the horizon of hard glauconitic sandstones and the Middle Krosno beds (corrugated sandstones and grey shales), have been preserved in the area of Lesko (Fig. 1). Within the lower part of the Lower Krosno beds (700 m. above the transition beds) there occur three thin banks of calcareous Jasło shales; in the Oslawa valley but the two higher banks of these rocks are exposed. The bentonite intercalation occurs amidst the thickbedded sandstones, 90 m. below the middle bank of Jasło shales, almost 600 m. above the top of the transition beds (Fig. 1).

Within the bentonite intercalation two horizons may be distinguished (Fig. 2). The lower horizon, 25 cm. thick, consists of a structureless mass of light-coloured grey-greenish bentonites which turn dark-green after drying. The upper horizon (17 cm. thick) consists chiefly of laminated dark bentonitic shales of grey or chocolate colour. Both types of rocks absorb water most readily. A detailed section of the entire bentonite horizon (Fig. 2) is given in the Polish text.

The main mass of the bentonite rocks at Zagórz consists of montmorillonite with optical properties: $n_y = 1.518$, $n_\alpha = 1.498$, thus birefringence = 0.020. The montmorillonite's habitus is imbricate, with undirected arrangement of scales. Its

admixture of crystalline fraction consists of plagioclases with a content of 54% An, and of heavy minerals: among which, apatite, zircon and hematite are the most numerous. Magnetite, garnet and epidote occur in trace quantities. About 7/8 of the heavy fraction consists of pyrite of organic origin. In the upper part of the lower bentonite horizon there amply appear muscovite, biotite and chlorite.

The trend of the thermal differential curves (Fig. 3) for the bentonites (curves A, B) and the bentonic shales (curve C) is typical for montmorillonite. Slight deviations are caused by small quantities of organic substances (curve C), of pyrite (curves A, B), and of carbonates. From sample A the authors made additional thermal differential analyses: after roasting to 600°C (curve A') and after roasting to 600°C, but after an interval of 11 days (curve A''). From the ease of rehydration it is evident that the investigated bentonites are fairly rich in alkalis (R. E. Grim, 1953).

The results of the chemical analyses, in weight %/%, are presented on Table 1. The structural formulae for montmorillonite computed from these analyses (after deducting Ca and Mg which are combined as carbonates) are given on page of the Polish text. The granulometric composition of the bentonite, determined by titration and screening, has been presented on Table 2. Here, completion to 100% is obtained by the admixture of the fraction up to 0.2 mm. diameter, consisting chiefly of small nodules of montmorillonite and, less numerous, of feldspars and quartz. On Fig. 4 the authors present the spectrophotometric curves for bentonites from the lower horizon.

Presupposing that, to a certain degree, the composition of exchange cations, based on structural formulae, represents an image of the original crude material of montmorillonite, i. e. of glass, we may assume that the magma must have been rich in alkalis, and must have resembled a rhyolite magma. This seems to be indicated too by the presence of pyroclastic quartz, identified irrespectively of detrital quartz. Presumably sedimentation of volcanic ashes has been progressing rapidly, as evidenced by the negligible admixture of detrital quartz and of the heavy minerals: epidote and garnet.

For the bentonites, the authors have determined the concapacity of exchange cations on the basis of NH₄Cl desorption. The results in milliequivalents to 100 g. of the dry samples, are shown on Table 3.

From the Carpathian Flysch, bentonites are known from the Menilite beds of the Eastern Carpathians (H. Świdziński, 1938). In 1956, bentonites have also been discovered in the Middle Carpathians, in the variegated Eocene shales of the Magura series (W. Sikora, T. Wieser, 1959) and in the Menilite beds of the Skole series (W. Sikora, T. Wieser, J. Żgiet, K. Żytko — in print).

The bentonite locality at Zagórz, described in this paper, is situated in the northern zone of the Silesian unit. From the Krosno beds of the Silesian unit previously 2 localities of tuff deposits have been described (M. Książkiewicz, T. Wieser, 1954; A. Tokarski, J. Tokarski, 1954); they are probably younger than the Zagórz bentonites. The age of the latter the authors ascribe to the Lower Oligocene, in view of their position with regard to the Jasło shales. The authors call attention to the feasibility of looking for this bentonite horizon in connection with the three index banks of Jasło shales appearing somewhat higher. In the Silesian unit and the Central Depression these banks extend amidst the Krosno beds, while in the Subsilesian and the Skole units they lie within the upper part of the Menilite beds (L. Koszarski, K. Żytko, 1959).