

Anna LANGIER KUŹNIAROWA

○ beidelitowych iłach tortońskich podkarpackiej formacji solnej

(analiza petrograficzna)

WSTĘP

Iły, których próbki poddano analizie petrograficznej stanowiącej przedmiot niniejszej pracy, są związane z mioceńską formacją solną zapadliska przedkarpackiego.

Podział stratygraficzno-facjalny otoczenia iłów przedstawia się tu następująco (od dołu): 1) sfałdowana seria solna, 2) seria ilasto-gipsowa (siarkowa), 3) seria piaszczysta (warstwy bogucickie).

Próbki skał ilastych, analizowane przeze mnie, pochodzą z serii solnej, z warstw tortonu dolnego, z wiercenia w Kosocicach (próbki z głębokości 130, 147, 149, 192 i 273 m) i w Krzyszkowicach (próbka K).

W ramach analizy petrograficznej wykonano następujące badania: analizę mechaniczną, barwnikową, termiczną, chemiczną (częściowo) i rentgenograficzną.

Badania wykonano w dwóch etapach. Pierwszy (analizy: mechaniczna, termiczna i chemiczna) dotyczy r. 1952, kiedy badania prowadziłam w Zakładzie Mineralogii i Petrografii U. J. w Krakowie, drugi natomiast (analizy rentgenowskie i barwnikowe), nastąpił w r. 1957 w Zakładzie Petrografii i Geochemii Instytutu Geologicznego w Warszawie.

Za opiekę nad pracą i udzielane mi cenne rady bardzo dziękuję Panu Prof. Dr A. Gawłowi i Panu Prof. Dr A. Łaszkiwiczowi.

Analizy dotyczące iłów mioceńskich podkarpackiej formacji solnej podał już w r. 1933 J. Kuhl, który wspomina w swej pracy o wierceniach w Baryczu (Kosocicach). Sądzi on, że właściwe złożo solne znajduje się tam na głębokości 285,20 m i odpowiada uwarstwowionemu złożu wielickiemu. W złożu wielickim J. Kuhl wyróżnia następujące elementy petrograficzne (poczynając od najmłodszych):

- 1) szaroczarne ily margliste z wkładkami czerwonych i zielonych iłow;
- 2) ily uwarstwione szare, czasem piaszczyste;
- 3) właściwe złożo solne przewarstwione poziomami iłow anhydrytowo-solnych.

Iły analizowane w niniejszej pracy odpowiadają właśnie szarym iłom uwarstwionym, które stanowią bezpośredni nadkład serii solnej zarówno w złożu Wieliczki, jak i w Bochni.

Porównanie analiz chemicznych i składu mineralnego, podanych przez J. Kuhla dla iłów z Bochni i Wieliczki, z analizą iłów z Kosocic i iłu Krzyszkowic (okolice Wieliczki, analiza chemiczna J. Ziółkowskiego) wskazuje na znaczne podobieństwo składu chemicznego obu iłów, otrzymanego na podstawie analizy ryczałkowej. Istotne różnice występują za to w interpretacji składu mineralnego frakcji ilastej, określonej przez J. Kuhla jako kaolinitowa (w odniesieniu do iłów zarówno uwarstwionych szarych, jak i nadległych, szaroczarnych, marglistych).

OPIS PRÓBEK

Analizowane próbki pochodzą z wiercenia D pn w Kosocicach koło Wieliczki i pobrane zostały z następujących głębokości: 130, 147, 149, 192, 273 m jako najbardziej typowe w rdzeniu wiertniczym. Prócz próbek z wiercenia w Kosocicach w celach porównawczych częściowo analizowano próbkę skały ilastej z wiercenia w Krzyszkowicach, którą oznaczono symbolem K.

Próbka D pn 130. Ił zwięzły o przełamie muszlowym, popielaty. Uwarstwiony wyraźnie pod kątem około 20° do osi rdzenia wiertniczego i zlustrowany tektonicznie pod kątem mniejszym. Skała ma wygląd bardzo niejednorodny; widoczne są liczne ziarna jaśniejsze i ciemniejsze od ogólnego szarego tła. Makroskopowo dają się wyróżnić dość liczne blaszki miki. W przełamie o nierównej powierzchni widoczne są również pojedyncze, rzadko rozrzucone, czarne ziarna, które przypuszczalnie pochodzą ze zwęglenia substancji organicznej, oraz białe ziarna — prawdopodobnie wapienne skorupki otwornic.

Pod mikroskopem widoczne są skupienia substancji ilastej typu montmorylonitowego i hydromikowego oraz bardzo drobne ziarna kwarcu (średnicy przeciętnie około 0,04 mm), ziarna glaukonitu, skupienia wodorotlenków żelaza i pirytu, drobne blaszki muskowitu i pył kalcytowy.

Próbka D pn 147. Ił zielony, całkowicie zlustrowany, z nieregularnie rozrzuconymi gniazdami białego, kruchego, piaskowca drobnoziarnistego, pochodzącymi z przemycia skały. Gniazda te o kształcie soczewkowatym i średnicy od jednego do kilku centymetrów występują dość często w obrębie rdzenia wiertniczego. Wskutek zlustrowania widać wyraźną oddzielność iłu w postaci blaszkowatych, gładkich, błyszczących i pogiętych płatów. W poszczególnych blaszkach widoczne jest smugowanie. Ewentualne pierwotne uwarstwienie lub laminacja zostały całkowicie zatarte.

W szlifie mikroskopowym na tle substancji ilastej typu montmorylonitowego i hydromikowego widoczne są liczne ziarna kwarcu, kalcytu, glaukonitu, różnej wielkości blaszki muskowitu oraz nieliczne ziarna plagioklazów i blaszki biotyту wykazujące znaczną świeżość. Ponadto widać nieregularne skupienia i naloty pirytu oraz spirytyzowane otwornice wapienne. Występują tu również skupienia wodorotlenków żelaza.

Próbka D pn 149. Ił szary, zlustrowany w stopniu znacznie słabszym niż ił D pn 147. Brak jest tu oddzielności blaszkowej występującej w poprzednio opisaną próbce. Zaznacza się jednak oddzielność płytowa,

przy czym powierzchnia płatów jest gładka, śliska i błyszcząca. Płaszczyzny zlustrowania przecinają się w różnych kierunkach.

Pod mikroskopem stwierdzono występowanie substancji ilastej, należącej do grupy montmorylonitu i hydromik, zawierającej skupienia piryty i wodorotlenków żelaza oraz ziarna kwarcu, plagioklazów, glaukonitu i blaszki muskowitu. W badanym szlifie występuje również kilka okruchów turmalinu i jedno ziarno cyrkonu. Obecności kalcytu w szlifie nie stwierdzono.

Próbka D pn 192. Skała o drobnej laminacji z warstewkami do 2 cm grubości szarego zwięzłego mułku drobnego, które są poprzekładane warstewkami mułku grubszego. W obrębie warstewek mułkowo-ilastych widoczna jest makroskopowo jeszcze drobniejsza laminacja prostopadła do kierunku osi rdzenia wiertniczego. Makroskopowo są widoczne liczne blaszki miki.

Do analizy granulometrycznej, termicznej i barwnikowej użyto jedynie przewarstwień mułkowo-ilastych z ziarnem drobniejszym, do badań rentgenograficznych — wyszlamowanej frakcji ilastej.

Mikroskopowo stwierdzono występowanie skupień ilastych montmorylonitowo-hydromikowych oraz ziarn kwarcu, kalcytu, glaukonitu, plagioklazów a także skupień i nalotów piryty i wodorotlenków żelaza.

Próbka D pn 273. Łł szary, bardzo zwięzły, o przełamie muszlowym, wykazujący brak zupełny laminacji. Makroskopowo widoczne są w nim blaszki miki, białe skorupki otwornic i nieoznaczone, spirytyzowane, skorupki helikoidalnie zwinięte wielkości około 1 mm.

W badaniach mikroskopowych wyróżniono na tle substancji ilastej montmorylonitowej i hydromikowej skupienia piryty i wodorotlenków żelaza, drobne ilości ziarn kwarcu, kalcytu, plagioklazów, glaukonitu i blaszek muskowitu.

Próbka K. Łł ciemnoszary; nie wykazuje żadnego uwarstwienia, częściowo zlustrowany, o jednolitej strukturze, bez widocznych makroskopowo ziarn grubszych, średnio zwięzły. Widoczne makroskopowo blaszki miki.

W szlifie mikroskopowym stwierdzono obecność minerałów ilastych z grupy montmorylonitu i hydromik oraz piryt, wodorotlenki żelaza, bardzo drobne ilości kwarcu, skaleni, chlorytu i turmalinu. W nieco większych ilościach występuje tu muskowit i glaukonit. Kalcytu w szlifie nie znaleziono.

ANALIZA MECHANICZNA

Analizę mechaniczną przeprowadzono metodą pipetową przy zastosowaniu jako stabilizatora szczawianu sodu w roztworze 0,005 n, w temperaturze 18°, przy objętości zawiesiny 500 cm³.

Szczawian sodu został obrany jako stabilizator najbardziej odpowiedni wobec dużej zawartości CaCO₃ w badanych skałach (M. N. Szkabara, Z. B. Kostiukiewicz, 1952; A. Vendl, T. Takats, A. Földvári, 1935). Odstępy czasu dla poszczególnych pobrań zawiesiny pipetą z głębokości 10 cm zostały przyjęte wg Z. Wiluna (1947) i wynoszą w temperaturze 18°C:

dla frakcji poniżej 0,05 mm	—	47"
dla frakcji poniżej 0,02 mm	—	4' 55"

dla frakcji poniżej 0,01 mm	—	19' 40"
dla frakcji poniżej 0,005 mm	—	1h 18' 39"
dla frakcji poniżej 0,002 mm	—	8h 11' 37"

Próbki do analizy mechanicznej preparowano jedynie przez rozmokanie, przemywanie przez sito, wstrząsanie i mieszanie ręcznym mieszadłem bez gotowania. Również cała masa próbki użytej do analizy była obliczona dopiero po zakończeniu sedymentacji w celu uniknięcia suszenia próbki przed analizą, co mogłoby spowodować nieodwracalną koagulację.

Frakcja o średnicy ziarn powyżej 0,297 mm została wydzielona drogą przemywania przez sito o odpowiednim prześwicie.

Tabela 1

Wyniki analizy mechanicznej metodą pipetową

Frakcje w mm	P r ó b k i D p n					K
	130	147	149	192	273	
	w p r o c e n t a c h					
Powyżej 0,297	0,3	0,2	0,3	0,5	1,1	1,3
0,297 ÷ 0,05	4,3	1,2	2,1	4,0	13,3	28,4
0,05 ÷ 0,02	8,0	4,6	6,8	12,0	3,6	4,4
0,02 ÷ 0,01	12,4	5,0	10,5	15,2	5,0	7,6
0,01 ÷ 0,005	11,6	0,9	14,0	45,5	10,8	9,7
0,005 ÷ 0,002	20,2	85,1	22,1	21,2	16,4	16,2
Poniżej 0,002	43,2	3,0	44,2	1,6	49,8	32,4

Jak wynika z załączonej tabeli 1 analizowane próbki iłów wykazują znaczne różnice w uziarnieniu.

Próbka D pn 130 jest typowym iłem o zawartości frakcji poniżej 0,002 mm równej 43,2%, a łącznej poniżej 0,005 mm (razem z poprzednią) zawartości wynoszącej 63,4%. Zawartości frakcji grubszych maleją ze wzrostem średnicy ziarn.

Próbka D pn 147 ma zawartość frakcji poniżej 0,005 mm wynoszącą 88,1%. Dalszy podział tej frakcji mimo kilkakrotnego starannego preparowania nie dostarczył wyników odpowiadających rzeczywistości. Składowi badanej próbki wskutek wyjątkowej łatwości koagulacji frakcji koloidalnej. Bez względu jednak na koagulację tej frakcji, na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że próbka D pn 147 ma w swej części analizowanej charakter skały ilastej. Z próbki wyeliminowano wspomniane już w opisie nieregularnie rozrzucone gniazda białego kruchoego piaskowca, które wskazują na daleko posunięte przemycie skały pierwotnie w wysokim stopniu spiaszczonej.

Próbka D pn 149 ma znaczną przewagę frakcji poniżej 0,005 mm, wynoszącą 66,3%, i wykazuje równomierne zmniejszanie się zawartości dalszych frakcji w miarę zwiększania średnicy ziarn, co świadczy o typowym składzie skały ilastej.

Próbka D pn 192, która makroskopowo już wyróżniała się swym znacznie grubszym i niejednorodnym uziarnieniem, wykazuje nawet w swych najbardziej drobnoziarnistych przewarstwieniach odrębność składu mechanicznego w porównaniu z pozostałymi próbkami. Zawartość frakcji ziarn poniżej 0,002 mm średnicy wynosi tu tylko 1,6%, frakcja mułkowa natomiast dominuje w próbce. Dlatego też próbka ta, jako jedyna spośród badanych, zasługuje na zaliczenie jej do mułku na podstawie większości klasyfikacji petrograficznych.

Próbka D pn 273 jest typowym ilem o zawartości frakcji poniżej 0,002 mm, wynoszącej 49,8%, i frakcji $2\div 5\mu$ w ilości 16,4%, a zatem łącznie frakcji poniżej 0,005 mm wynoszącej 66,2%. W miarę wzrostu wielkości ziarn maleje dość równomiernie ich zawartość procentowa w próbce z wyjątkiem frakcji $0,05\div 0,297$ mm, która występuje w większej ilości, równej 13,3%.

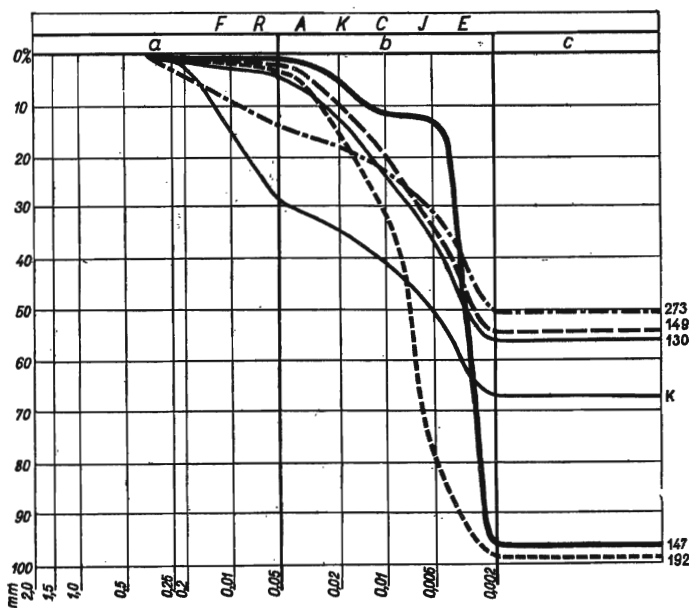


Fig. 1. Skład mechaniczny badanych próbek
 Frakcja: a — piaszkowa, b — pyłowa, c — ilowa
 Mechanical composition of investigated samples
 Fraction: a — arenaceous, b — silty, c — argillaceous

Próbka K ma łączną zawartość frakcji o średnicy poniżej 5μ wynoszącą 48,6%. Próbka ta ma zatem charakter skały ilastej. Na uwagę zasługuje natomiast stosunkowo duża zawartość frakcji ziarn $0,05\div 0,297$ mm, równa 28,4%, analogicznie do próbki D pn 273.

Skład mechaniczny badanych próbek ilustruje fig. 1.

ANALIZA BARWNIKOWA

Analiza barwnikowa została przeprowadzona metodą M. F. Wikułowej, N. E. Wiedieniejewej (1954) przy użyciu 0,001% wodnego roztworu błękitu metylenu, roztworu błękitu metylenu z dodatkiem nasyconego roztworu KCl i 0,01% wodnego roztworu chryzoidyny. Otrzymano następujące wyniki:

Próbka D p n 130 barwi się błękitem metylenu na słaby kolor błękitno-niebieski z odcieniem szarym. Po dodaniu roztworu KCl wytrącał się osad o charakterze żelowatym, intensywnie zabarwiony na kolor zielonobłękitny. Z chryzoidyną otrzymano żelowaty osad ceglastrobrunatny, przy czym woda nad osadem pozostawała zabarwiona na żółto. Te reakcje barwieniowe wskazują na obecność beidelitu, jako minerału przeważającego w zawieszynie ilastej, oraz na wyraźną domieszkę mik uwodnionych.

Próbka D p n 147 barwi się błękitem metylenu na kolor szaroniebieski; z dodatkiem KCl powstaje osad o charakterze bardzo silnie żelowatym i intensywnym czystym zabarwieniu zielonobłękitnym. Z chryzoidyną otrzymano osad silnie żelowaty o barwie ceglastej, przy czym woda nad osadem była całkowicie odbarwiona.

Wyniki barwienia pozwalają na określenie próbki jako typowo beidelitowej z widoczną domieszką mik uwodnionych.

Próbka D p n 149 z błękitem metylenu barwi się na kolor fioletowoniebieski. Z dodatkiem KCl powstaje osad silnie żelowaty zielonobłękitny. Z chryzoidyną osad nie wytrącił się. Reakcje barwieniowe określają skałę jako beidelitowo-hydromikową z możliwością domieszek innych minerałów ilastych lub mikowych.

Próbka D p n 192. Błękit metylenu barwi zawieszinę na kolor fioletowoniebieski. Po dodaniu KCl powstaje osad słabo żelowaty koloru zielonobłękitnego. Z chryzoidyną osadu nie otrzymano. Wyniki barwienia pozwalają wnioskować o obecności beidelitu i mik uwodnionych oraz możliwości występowania innych domieszek minerałów ilastych lub mik.

Próbka D p n 273. Z błękitem metylenu zawieszina barwi się na kolor fioletowoniebieski. Po dodaniu KCl strąca się bardzo silnie żelowaty osad o barwie czystej i intensywnie zielonobłękitnej jak w próbce D p n 147. Z chryzoidyną tworzy się osad bardzo żelowaty, koloru ceglatego, całkowicie odbarwiający wodę. Opisane reakcje barwieniowe wskazują na obecność beidelitu z domieszką mik uwodnionych oraz ewentualnie innych minerałów ilastych lub mikowych.

Wyniki analizy barwnikowej dowodzą, że wszystkie badane próbki mają zbliżony skład mineralny ilastych frakcji, który wstępnie, na podstawie reakcji barwnych, można określić jako mieszany beidelitowo-hydromikowy z wyraźną przewagą ilościową beidelitu, z możliwością domieszek innych minerałów ilastych.

ANALIZA TERMICZNA

Analizę termiczną przeprowadzono dla każdej próbki wyjściowej i dla dwóch frakcji wyszlamowanych z każdej skały (frakcje: 1) o grubości ziarna 5÷10 μ ; 2) poniżej 2 μ). Wyjątek stanowiła jedynie próbka D p n

192, w której, z powodu wyjątkowej przewagi gruboklastycznej frakcji ziarn, tj. powyżej 50μ , i małej zawartości frakcji ilastej, analizowano metodą termiczną tylko próbkę wyjściową.

Przy analizie termicznej posługiwano się dwiema metodami: termiczną różnicową i termiczną wagową. Analiza termiczna wagowa polegała na oznaczaniu strat wagowych w określonych temperaturach. Metodą różnicową analizowano wszystkie próbki wyjściowe oraz te próbki szlamowane, których ilości pozwalały na zastosowanie tej metody. Były to próbki:

- D pn 130 — frakcja o średnicy ziarn poniżej 2μ
- D pn 147 — frakcja o średnicy ziarn poniżej 2μ
- D pn 149 — frakcja o średnicy ziarn $5 \div 10 \mu$
- D pn 273 — frakcja o średnicy ziarn $5 \div 10 \mu$.

Pozostałe próbki szlamowane, z powodu niewystarczających ilości analizowano metodą wagową, którą przeprowadzono w ten sposób, że oznaczano straty substancji na wadze w odstępach 50° co trzy godziny w granicach $50 \div 1000^\circ\text{C}$. Wyniki analizy wagowej podaje poniższa tabela 2.

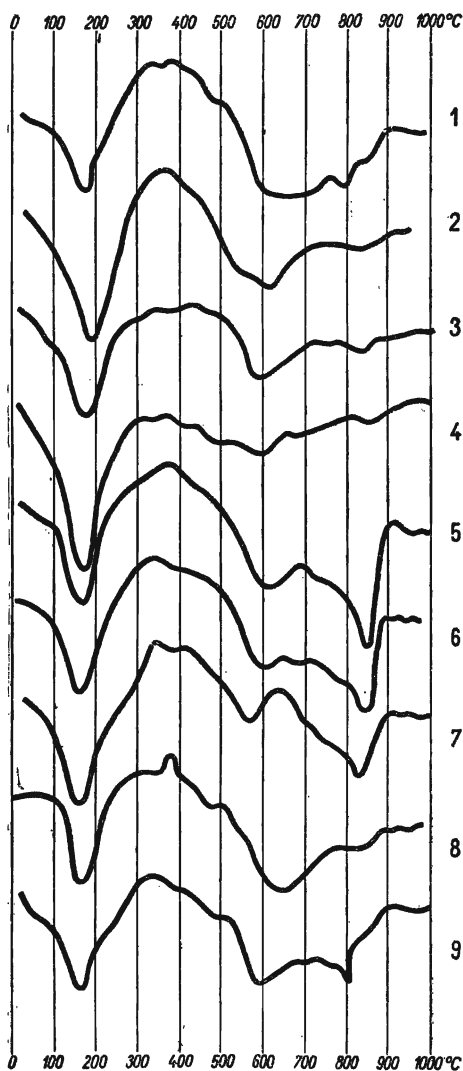
Tabela 2

Wyniki analizy wagowej w procentach straty wagowej

Temperatura w $^\circ\text{C}$	P r ó b k i D p n				K ($5 \div 10 \mu$)	K ($< 2 \mu$)
	130 ($5 \div 10 \mu$)	147 ($5 \div 10 \mu$)	149 ($< 2 \mu$)	273 ($< 2 \mu$)		
50	2,24	2,71	4,03	3,42	2,30	4,19
100	1,08	2,16	3,05	3,47	0,96	0,73
150	0,22	0,26	0,34	0,44	0,25	1,19
200	0,16	0,22	0,49	0,40	0,21	0,44
250	0,26	0,23	0,71	1,67	0,79	1,13
300	0,51	0,13	0,61	0,48	0,41	0,38
350	0,68	0,00	0,80	0,59	0,89	1,38
400	0,87	0,35	0,31	0,39	0,12	1,54
450	0,53	1,41	0,75	2,34	1,87	1,29
500	1,38	1,67	0,73	1,65	2,11	1,42
550	1,06	0,85	2,24	0,90	1,71	0,93
600	3,33	0,27	0,68	0,57	2,25	1,30
650	1,84	0,38	0,15	0,14	0,35	0,81
700	1,18	0,15	0,09	0,07	0,21	0,21
750	0,17	0,25	0,24	0,18	0,24	0,35
800	0,23	0,08	0,16	0,28	0,23	0,22
850	0,17	0,23	0,31	0,18	0,24	0,39
900	0,14	0,38	0,28	0,01	0,31	0,00
950	0,00	0,41	0,00	0,00	0,10	0,00
1000	0,41	0,26	0,01	0,00	0,00	0,48

INTERPRETACJA KRZYWYCH TERMICZNYCH¹

Przy rozpatrywaniu wyników analizy termicznej należy zwrócić uwagę na zjawisko maskowania jednych minerałów przez inne, które wykazują w analogicznych przedziałach temperatur wyraźniejsze, zgodnie lub przeciwnie skierowane, efekty termiczne. W ten sposób w mieszaninach



badanych ilów w analizie termicznej nie stwierdza się np. obecności kwarcu, którego słaby efekt endotermiczny w temperaturze około 575°C jest maskowany przez znacznie silniejszy efekt minerałów ilastych. Podobnie minerały ilaste z grupy montmorylonitu maskują występowanie mik uwodnionych, mik detrytycznych i glaukonitu. Dlatego też do określenia składu mineralnego skał ilastych konieczne jest stosowanie kilku wzajemnie uzupełniających się metod analitycznych.

Próbka D pn 130:

a. Próbka wyjściowa — krzywa różnicowa 1 (fig. 2). Ogólny charakter krzywej i reakcje endotermiczne w granicach 100÷200°C i 500÷900°C wskazują na obecność minerałów ilastych z grupy montmorylonitu, być

Fig. 2. Krzywe różnicowe:

Differential curves:

1 — próbka całkowita D pn 130; 2 — frakcja poniżej 2 μ próbki D pn 130; 3 — próbka całkowita D pn 147; 4 — frakcja poniżej 2 μ próbki Dpn 147; 5 — próbka całkowita Dpn 149; 6 — frakcja 5–10 μ próbki Dpn 149; 7 — próbka całkowita Dpn 192; 8 — próbka całkowita Dpn 273; 9 — frakcja 5–10 μ próbki Dpn 273

1 — total sample D pn 130; 2 — < 2 μ fraction of D pn 130; 3 — total sample D pn 147; 4 — < 2 μ fraction of D pn 147; 5 — total sample D pn 149; 6 — 5–10 μ fraction D pn 149; 7 — total sample D pn 192; 8 — total sample of D pn 273; 9 — 5–10 μ fraction of D pn 273.

może beidelitu, prawdopodobnie z domieszką innych minerałów ilastych, przede wszystkim hydromik. Szeroki efekt egzotermiczny (250÷500°C) jest spowodowany spaleniem się substancji organicznej, a widoczny na jego tle mały efekt endotermiczny (około 350°C) wskazuje na obecność wo-

¹ Wyniki tych analiz termicznych zostały częściowo opisane przez J. Głogoczowskiego (1954).

wodorotlenków żelaza. Dodatkowa mała reakcja egzotermiczna przy $380\div 390^{\circ}\text{C}$ pochodzi od zawartości pirytu. Ponadto ostro zarysowany efekt endotermiczny przy $760\div 900^{\circ}\text{C}$, nakładający się na endotermiczną reakcję minerałów ilastych, jest typowy dla węglanów; przypuszczalnie został on wywołany obecnością kalcytu.

b. Frakcja $5\div 10\mu$ tej próbki — krzywa wagowa 1 (fig. 3) pozwala jedynie wnioskować o obecności minerałów ilastych należących do grupy montmorylonitu.

c. Frakcja o średnicy ziarn poniżej 2μ — krzywa różnicowa 2 (fig. 2): wskazuje na odszlamowanie w frakcjach grubszych węglanów, pirytu, wodorotlenków żelaza i części substancji organicznej. Krzywa ma przebieg mniej skomplikowany, typowy dla minerałów ilastych z grupy montmorylonitu, przypuszczalnie beidelitu z niewielką domieszką substancji bitumicznych, o czym świadczy efekt egzotermiczny przy $270\div 460^{\circ}\text{C}$.

Próbka D pn 147

a. Próbka wyjściowa — krzywa różnicowa 3 (fig. 2). Reakcja termiczna (w zakresach temperatur otrzymanych dla próbki D pn 130) wskazuje na przeważającą obecność minerału z grupy montmorylonitu, przypuszczalnie beidelitu, z domieszką substancji organicznej oraz węglanów, pirytu i wodorotlenków żelaza.

b. Frakcja $5\div 10\mu$ tej próbki — krzywa wagowa 2 (fig. 3) potwierdza poprzedni wniosek o przeważającej w próbce obecności minerału ilastego z grupy montmorylonitu.

c. Frakcja poniżej 2μ tej próbki — krzywa różnicowa 4 (fig. 2). Jest to krzywa charakterystyczna dla minerałów montmorylonitowych i należy prawdopodobnie do beidelitu pozbawionego, wskutek szlamowania, części domieszek stwierdzonych w krzywej różnicowej próbki wyjściowej.

Próbka D pn 149

a. Próbka wyjściowa — krzywa różnicowa 5 (fig. 2). Przebieg tej krzywej wskazuje na występowanie minerału montmorylonitowego, — przypuszczalnie beidelitu, mik uwodnionych z dużą domieszką kalcytu oraz substancją organiczną, pirytem i wodorotlenkami żelaza.

b. Frakcja $5\div 10\mu$ tej próbki — krzywą różnicowa 6 (fig. 2) wskazuje na skład mineralny tej frakcji prawie niezmieniony w stosunku do próbki wyjściowej (ilość domieszek bitumicznych i węglanowych prawie nie zmniejszona).

c. Frakcja poniżej 2μ tej próbki — krzywa wagowa 3 (fig. 3). Charakter krzywej pozwala wnioskować o przejściu do frakcji koloidalnej nie tylko minerałów ilastych, ale również pewnej części domieszki węglanowej.

Próbka D pn 192

a. Próbka wyjściowa — krzywa różnicowa 7 (fig. 2). Przebieg tej krzywej pozwala wnioskować o obecności beidelitu, mik uwodnionych, kalcytu, substancji organicznej, pirytu i wodorotlenków żelaza.

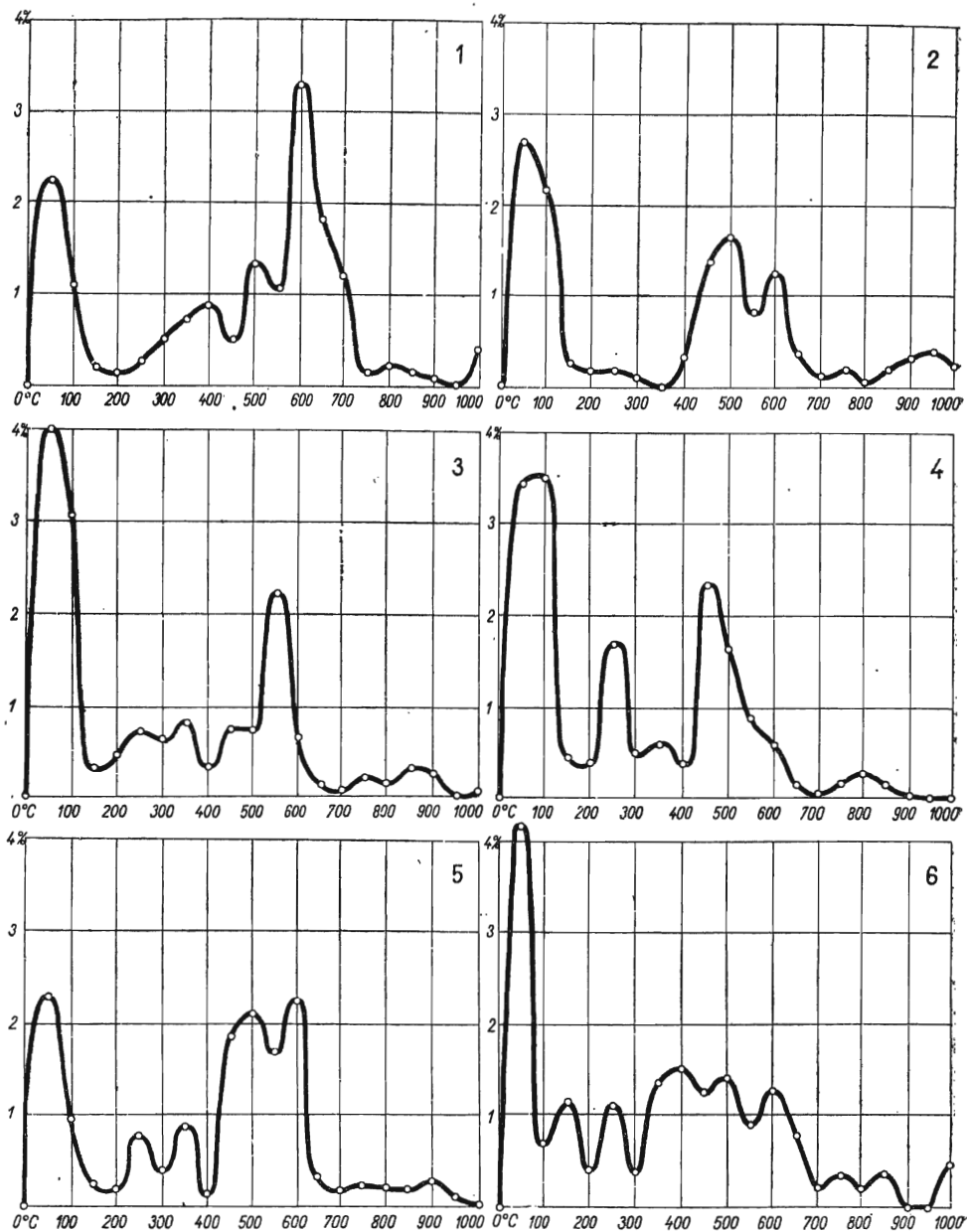


Fig. 3. Krzywe termicznej analizy wagowej:

1 — frakcja $5\div 10\ \mu$ próbki Dpn 130; 2 — frakcja $5\div 10\ \mu$ próbki Dpn 147; 3 — frakcja poniżej $2\ \mu$ próbki Dpn 149; 4 — frakcja poniżej $2\ \mu$ próbki Dpn 273; 5 — frakcja $5\div 10\ \mu$ próbki K; 6 — frakcja poniżej $2\ \mu$ próbki K;

Curves of thermal weight analysis:

1 — $5\div 10\ \mu$ fraction of sample D pn 130; 2 — $5\div 10\ \mu$ fraction of sample D pn 147; 3 — $< 2\ \mu$ fraction of sample D pn 149; 4 — $< 2\ \mu$ fraction of sample D pn 273; 5 — $5\div 10\ \mu$ fraction of sample K (Krzyżkowice); 6 — $< 2\ \mu$ fraction of sample K

Próbka D p n 278

a. Próbką wyjściową — krzywa różnicowa 8 (fig. 2). Efekty termiczne świadczą o współwystępowaniu minerału montmorylonitowego (w przewadze) z hydromikami, substancją organiczną, węglanami, pirytem (w stosunkowo większej ilości) i wodorotlenkami żelaza.

b. Frakcja $5\div 10\mu$ — krzywa różnicowa 9 (fig. 2). Kształt jej wskazuje na występowanie w tej frakcji poza minerałem montmorylonitowym domieszek organicznych i stosunkowo dużych ilości węglanów.

c. Frakcja poniżej 2μ — krzywa wagowa 4 (fig. 3) świadczy o składzie mineralnym tej frakcji podobnym do poprzedniej ($5\div 10\mu$).

Próbka K

a. Próbką wyjściową — analiza różnicowa tej próbki została wykonana już przez J. Ziółkowskiego, który stwierdził obecność w ile z Krzyszkowic mieszaniny minerałów z grupy montmorylonitu.

b. Frakcja $5\div 10\mu$ tej próbki — krzywa wagowa 5 (fig. 3).

c. Frakcja poniżej 2μ tej próbki — krzywa wagowa 6 (fig. 3). Przebieg obu krzywych potwierdza wynik analizy różnicowej próbki wyjściowej i wskazuje na mieszaninę minerałów z grupy montmorylonitu.

ANALIZA CHEMICZNA

Całkowitą analizę chemiczną przeprowadzono jedynie dla próbki D pn 147 (lustro zielone) wykazującej w analizie mikroskopowej, barwnikowej i termicznej cechy wspólne dla wszystkich analizowanych próbek i jednocześnie mającej najwyższą zawartość procentową frakcji ilastej.

Krzemionka została oznaczona wagowo, podobnie jak Fe_2O_3 , Al_2O_3 i CaO. MgO obliczono z fosforanu magnezu, alkalia wyodrębniono w postaci chlorków i rozdzielono z pomocą kwasu chloroplatynowego. TiO_2 oznaczono kolorymetrycznie, CO_2 — metodą absorpcyjną w NaOH.

W wyniku analizy ustalono następujący skład chemiczny badanego ładu (w procentach):

SiO_2	50,07
Al_2O_3	16,91
CaO	4,39
MgO	0,72
Fe_2O_3	7,91
TiO_2	0,10
K_2O	2,49
Na_2O	2,50
CO_2	2,94
H_2O (—)	4,25
H_2O (+)	7,31
Razem	<u>99,59 %</u>

Na podstawie składu chemicznego skały określono uproszczony skład mineralny, przeliczając tlenki na kalcyt, albit, beidelit, muskowit, folidoidy z glaukonitem, kwarc i rutil.

Przez związanie całkowitej ilości CO_2 i CaO w stosunku 44 : 56 otrzymano $CaCO_3$. Część procentowej zawartości Na_2O wraz z częścią Al_2O_3

i SiO_2 połączono w albit, przy czym przyjęto jego zawartość w skale na podstawie analizy mikroskopowej na około 2%. TiO_2 pozostawiono w postaci rutylu.

Również na podstawie analizy mikroskopowej określono zawartość muskowitu na około 1%, wydzielając go przez związanie tlenków według teoretycznego składu.

Całą pozostałą zawartość K_2O przyjęto za podstawę obliczenia hydromik. Ich własności stwierdzone w analizie mikroskopowej (barwa jasnozielona, stosunkowo wysoka dwójłomność) nasunęły przypuszczenie, że należy je określić nie jako typowy illit, ale jako folidoid, tj. stadium pośrednie w szeregu illit-folidoid-glaukonit (K. Smulikowski, 1936, 1953a, 1953b, 1955). Słuszność tego oznaczenia hydromik występujących w analizowanej próbce potwierdziła się przy przeliczaniu analizy chemicznej, ponieważ przy przyjęciu illitu powstawał brak Al_2O_3 w stosunku do pozostałych składników tworzących beidelit, a nadmiar Fe_2O_3 . Przy przyjęciu folidoidu natomiast, jako minerału hydromikowego, uzyskano całkowitą zgodność składu chemicznego dla wszystkich minerałów. Przyjmując za K. Smulikowskim (1936; 1953b; 1955); K. Pożaryska, 1952) udział K_2O w folidoidach około 6,5%, otrzymano 36,46% folidoidu, w skład którego związane następnie 50% SiO_2 , 16,5% Al_2O_3 , 15% Fe_2O_3 , 2% MgO (całkowita zawartość w skale) i 10% H_2O w procentach zawartości w folidoidzie. Ze względu na zbliżony skład chemiczny, w przeliczeniu dla uproszczenia połączono z folidoidem niewielką domieszkę glaukonitu, który stwierdzono w analizie mikroskopowej w postaci pojedynczo rozrzuconych ziarn.

Zawartość beidelitu obliczono przez związanie całkowitej pozostałej ilości Al_2O_3 z SiO_2 , H_2O , resztą CaO , częścią Fe_2O_3 i Na_2O . Składniki podstawowe połączono w stosunku zgodnym z przeciętnym składem analiz wg A. G. Bietiechtina (1950); CaO — w ilości 1,6%, Fe_2O_3 — 5%, Na_2O — 2% ilości beidelitu. Niezwiązaną pozostałość SiO_2 pozostawiono jako kwarc. Łącznie więc przeliczono na skład mineralny 97,29% tlenków. Resztę (2,72%) stanowią Fe_2O_3 , H_2O , Na_2O i inne tlenki w procentach:

Fe_2O_3	0,42
Na_2O	1,48
H_2O	0,41
Inne	0,41

Tworzą one stwierdzone w analizie mikroskopowej wodorotlenki żelaza i piryt, nie określony ilościowo z braku oznaczenia siarki, oraz prawdopodobnie drobną ilość rozpuszczalnych soli sodu, których jednak nie udało się wykryć metodą rozpuszczania i przesączania, wskutek przechodzenia frakcji koloidalnej iltu przez twardy sączek (pomimo skoagulowania zawiesiny).

Orientacyjny skład mineralny analizowanego iltu z próbki D pn 147 przedstawia się więc następująco (w procentach):

Kwarc	10,57
Kalcyt	6,68
Muskowit	1,00
Folidoidy z glaukonitem	36,46
Beidelit	40,48

Albit	2,00
Rutyl	0,10
Inne	2,72
Razem	100,01

Należy przy tym zauważyć, że w przeliczeniu mineralogicznym została przyjęta minimalna ilość beidelitu w stosunku do zawartości hydromik. Założono bowiem, że całkowita zawartość K_2O , po związaniu drobnych ilości muskowitu, wchodzi w skład hydromik. Jest jednak zupełnie prawdopodobne, że część K_2O została zaadsorbowana przez beidelit; w związku z tym zawartość folidoidów jest odpowiednio niższa na korzyść beidelitu. Z przebiegu krzywej termicznej trudno to wywnioskować zupełnie pewnie, ponieważ słabe reakcje termiczne hydromik są maskowane przez duże efekty termiczne minerałów grupy montmorylonitu i niewidocznie w tych samych przedziałach temperatur mniej rozległych efektów termicznych hydromik. Intensywność refleksów na rentgenogramach wskazuje natomiast na raczej większą zawartość beidelitu w porównaniu z hydromikami niż to wynika z przeliczenia. Potwierdza to również stosunkowo znaczna czystość i intensywność barw w analizie barwnikowej.

O zawartości minerałów ilastych i detrytycznych można pośrednio wnioskować ze składu granulometrycznego analizowanych próbek, a charakter substancji ilastej określają pozostałe analizy: barwnikowa, termiczna, rentgenowska.

Analizy J. Kuhla (1933), dotyczące skał ilastych nadkładu złoża solnego w Bochni, wykazują pewne różnice w porównaniu z otrzymanymi wynikami dla iłów z Kosocic. Poniższa analiza chemiczna przytoczona tu w celu porównawczym odnosi się do poziomu „szaropopielatych iłów uwarstwionych“, tj. do poziomu odpowiadającego analizowanym iłom z Kosocic.

Analiza iłów z Kosocic (w procentach)

SiO_2	25,39
TiO_2	0,48
Al_2O_3	9,23
P_2O_5	śląd
Fe_2O_3	5,60
FeO	2,24
MnO	0,19
CaO	17,63
MgO	3,03
K_2O	2,40
Na_2O	4,64
+110° H_2O	9,63
-110° H_2O	2,39
SO_3	4,30
CO_2	12,83
Cl	0,408
Razem	100,388

Należy tu zwrócić uwagę, na fakt, że większe różnice w składzie chemicznym (sumarycznym) są spowodowane znaczną zawartością soli, prze-

de wszystkim kalcytu i anhydrytu, pochodzących z żyłek wypełniających spękania (zwłaszcza anhydryt i gips wtórny). Do przytoczonej analizy chemicznej odnosi się następujące przeliczenie mineralogiczne (średnie z kilkunastu analiz w procentach objętościowych):

Kwarc	11,0	÷	9,5
Muskowit	2,5	÷	2,2
Limonit	4,5	÷	4,0
Anhydryt	1,5	÷	1,2
Kalcyt	26,2	÷	32,1
Substancja ilasta (kaolin)	54,0	÷	50,1
Minerały ciężkie	0,3	÷	0,2
Sól	ślady	÷	0,1

(wahania pochodzą z różnic w składzie iłów ze strony północnej i południowej złoża).

Istotne różnice pomiędzy przytoczonym składem mineralnym dla szarych uwarstwionych iłów z Bochni i składem analogicznych iłów z Kosocic polegają na znacznie zwiększonej ilości węglanów, występowaniu gipsu i anhydrytu oraz na określeniu substancji ilastej, która dla złoża w Bochni była oznaczona jedynie za pomocą analizy mikroskopowej. W każdym razie należałoby tu zwrócić uwagę na występowanie kaolinitu w silnie zasolonym środowisku.

ANALIZA RENTGENOGRAFICZNA

Badania rentgenowskie były przeprowadzone metodą proszkową Debye-Scherrera przy zastosowaniu promieniowania miedziowego $K\alpha$ (z filtrem niklowym), przy 45 kV i 12 mA oraz przy 30 kV i 19 mA w kamerach o średnicy 57,3 mm. Obliczone tą metodą odległości międzysieciowe minerałów występujących w analizowanych próbkach podano w tabelach 3—7.

Jak wynika z interpretacji wyników analizy rentgenograficznej, skład mineralny wszystkich badanych próbek jest podobny, co zostało już stwierdzone w analizie termicznej. Analiza rentgenowska wykazała zarówno obecność minerałów wykazanych przez metodę termiczną, jak montmorylonitu (prawdopodobnie beidelitu), kalcytu, piryty i potwierdziła występowanie getytu. Wykazała ona również obecność prawdopodobnie haloizytu w próbkach D pn 130, 149, 192 nie wykrytego w sposób pewny w analizie termicznej.

Na powyższych tabelach zostały oznaczone znakiem + refleksy odpowiadające podstawowym minerałom składowym badanych próbek. W celu uproszczenia tablic nie umieszczono w nich minerałów występujących ubocznie w bardzo drobnych ilościach, jak skalenie detrytyczne, getyt, piryty i inne minerały ciężkie.

Aby przynajmniej w przybliżeniu określić ilościowo minerały, w tablicach przy znaku + podano liczby oznaczające intensywność (w skali względnej 1÷10) typową dla każdego refleksu danego minerału¹.

¹ Liczby te pochodzą przede wszystkim z prac: E. Przybory (1957), R. Grima (1956), pracy zbiorowej „Рентгеновские методы определения минералов глин”, 1955, G. W. Brindleya i K. Robinson (1948), I. D. Siedleckiego (1955), M. N. Jakowlewa i G. A. Sidorenki (1955), M. I. Kuadże (1955), N. I. Gorpunowa (1955), M. A. Ratiejewa (1954) i innych oraz z rentgenogramów próbek wzorcowych.

Tabela 3

Próbka D pn 130

Nr refleksu	d w kX	Intensywność I	Montmorylonoidy	Hydromiki *	Glaukonit	Haloizyt	Kwarc	Kalcyt	Muskowit
1	10,08	m.		+ 8					+ 8
2	7,49	śr. rozm.				+ 6			
3	4,49	m.	+ 8	+ 10	+ 10	+ 10			+ 7
4	4,26	m.		+ 2			+ 8		
5	3,32	bm.		+ 10	+ 10		+ 10		+ 10
6	3,20	sł.							+ 5
7	3,04	śr.	+ 5	+ 4		+ 8		+ 10	
8	2,90	bbsł.							+ 6
9	2,81	bsł.	+ 1	+ 5					+ 5
10	2,57	śr. rozm.	+ 8	+ 10	+ 10	+ 8			+ 10
11	2,47	bbsł.	+ 3	+ 4			+ 6	+ 4	+ 4
12	2,26	bsł.	+ 2				+ 6	+ 6	
13	2,11	bbsł.	+ 2	+ 5				+ 6	+ 8
14	2,00	bbsł.		+ 5		+ 4	+ 6		+ 9
15	1,92	l. wid.		+ 2				+ 8	
16	1,88	l. wid.	+ 1					+ 7	
17	1,81	śr.	+ 1				+ 8		
18	1,66	bsł.	+ 5	+ 5		+ 8	+ 6		+ 8
19	1,54	sł.					+ 8		
20	1,50	sł.	+ 8	+ 8	+ 8	+ 10			+ 8
21	1,44	bbsł.					+ 4	+ 4	
22	1,38	śr.	+ 2				+ 8		
23	1,29	sł. rozm.	+ 5	+ 5	+ 5	+ 6	+ 4	+ 1	+ 6
24	1,20	bbsł.					+ 3		
25	1,18	bbsł.					+ 3	+ 2	

OBJAŚNIENIA SKRÓTÓW W TABELACH

bm. — bardzo mocny

m. — mocny

śr. — średni

sł. — słaby

bsł. — bardzo słaby

bbsł. — bardzo, bardzo słaby

l. wid. — ledwie widoczny

rozm. — rozmyty

Skład mineralny badanych iłów na podstawie analizy rentgenograficznej jest następujący:

Próbka D pn 130: znaczna ilość kwarcu w porównaniu z innymi próbkami (mocny refleks 4,26 i bardzo mocny 3,32 kX, średnio mocny 1,38 kX), jak również stosunkowo duża zawartość hydromiki (mocny refleks 10,08 kX) i muskowitu (10,08 kX oraz słaby, wyraźny refleks 3,20 kX), poza tym minerał z grupy montmorylonitu, kalcyt (refleks średniej intensywności 3,04 kX). Słaby refleks 7,49 kX przypuszczalnie pochodzi od domieszki haloizytu, małej i niestwierdzonej termicznie, chociaż na krzy-

Tabela 4

Próbka D pn 147

Nr refleksu	d w kX	Intensywność I	Montmorillonoidy	Hydro-miki *	Glaukonit	Kwarc	Kalcyt	Muskowit
1	10,02	rozm.		+ 8				+ 8
2	4,97	bsł.	+ 1	+ 5				+ 6
3	4,47	śr.	+ 8	+ 10	+ 10			+ 7
4	4,26	m.		+ 2		+ 8		
5	3,89	l. wid.		+ 5			+ 6	+ 4
6	3,65	l. wid.		+ 4				+ 5
7	3,51	l. wid.						+ 5
8	3,36	bm.		+ 10	+ 10	+ 10		+ 10
9	3,20	l. wid.						+ 5
10	3,09	m.	+ 5	+ 4			+ 10	
11	2,85	l. wid.	+ 1	+ 5				+ 6
12	2,64	l. wid.						
13	2,57	śr. rozm.	+ 8	+ 10	+ 10			+ 10
14	2,44	sł. rozm.	+ 3	+ 4		+ 6		
15	2,29	sł.				+ 6	+ 6	
16	2,20	l. wid.						+ 4
17	2,13	bsł.	+ 2	+ 5		+ 6		+ 8
18	2,08	bbsł.					+ 6	
19	1,97	l. wid.		+ 5		+ 6		+ 8
20	1,92	l. wid.		+ 2			+ 8	
21	1,88	l. wid.	+ 1				+ 7	
22	1,83	sł.	+ 1			+ 8		
23	1,67	bbsł. rozm.	+ 5	+ 5		+ 6		+ 8
24	1,60	l. wid.					+ 5	+ 6
25	1,54	sł.				+ 8		
26	1,50	śr.	+ 8	+ 8	+ 8			+ 8
27	1,46	l. wid.				+ 4	+ 4	
28	1,43	l. wid.				+ 2	+ 4	
29	1,38	śr.	+ 2			+ 8		
30	1,32	l. wid.					+ 4	
31	1,30	bsł.		+ 5	+ 5		+ 1	+ 6
32	1,25	bbsł. rozm.	+ 3			+ 6		+ 6
33	1,24	l. wid.		+ 4			+ 2	
34	1,20	l. wid.				+ 3		
35	1,19	l. wid.				+ 3	+ 2	
36	1,15	l. wid.				+ 2	+ 3	

wych różnicowych tej próbki pojawia się ślad efektu egzotermicznego (około 900°C). Występowanie kaolinitu w ilach tego typu jest mało prawdopodobne i spowodowałoby wystąpienie silniejszego efektu egzotermicznego oraz zmieniłoby reakcje barwieniowe. Chloryty nawet w drobnych ilościach nie zostały wykryte w analizie mikroskopowej w żadnej z ba-

Tabela 5

Próbka D pn 149

Nr refleksu	d w kX	Intensywność I	Montmorylonoidy	Hydro-miki *	Glaukonit	Holoizyt	Kwarc	Kalcyt	Muskowit
1	7,49	roz.				+ 8			
2	4,48	m.	+ 8	+ 10	+ 10	+ 10			+ 7
3	4,26	m.		+ 2			+ 8		
4	3,65	śr.		+ 4		+ 6			+ 5
5	3,36	bm.		+ 10	+ 10		+ 10		+ 10
6	3,20	sł.							+ 5
7	3,04	m.	+ 5	+ 4				+ 10	
8	2,82	sł.	+ 1	+ 5					+ 5
9	2,57	śr. rozm.	+ 8	+ 10	+ 10	+ 8			+ 10
10	2,47	sł.	+ 3	+ 4			+ 6	+ 4	+ 4
11	2,29	sł.					+ 6	+ 6	
12	2,16	sł.	+ 2	+ 5			+ 6		+ 8
13	2,03	bbsł.				+ 4			
14	1,99	bbsł.		+ 5			+ 6		+ 9
15	1,90	bbsł.						+ 8	
16	1,86	bbsł.	+ 1					+ 7	
17	1,83	m.	+ 1				+ 8		
18	1,67	sł.	+ 5	+ 5		+ 5	+ 6		+ 8
19	1,54	śr.					+ 8		
20	1,50	śr.	+ 8	+ 8	+ 8	+ 8			+ 8
21	1,46	l. wid.						+ 4	
22	1,40	m.	+ 2				+ 8		
23	1,30	bbsł.		+ 5	+ 5			+ 1	+ 6
24	1,28	bbsł.	+ 5	+ 2		+ 2	+ 4		
25	1,25	l. wid.		+ 4			+ 6		+ 6
26	1,23	sł.	+ 3			+ 2	+ 2	+ 2	
27	1,20	sł.					+ 3		
28	1,17	l. wid.					+ 3	+ 3	

danych próbek. Również wystąpienie wyraźnego refleksu od ewentualnie napotkanego turmalinu (stwierdzonego mikroskopowo w innych próbkach) jest mało prawdopodobne. Ponadto słaby, wyraźny, refleks 3,20 kX należy wyjaśnić nie tylko zwiększoną i stwierdzoną mikroskopowo i makroskopowo domieszką muskowitu, ale również stosunkowo znaczną ilością skałeni detrytycznych.

Próbka D pn 147: interpretacja rentgenogramu jest zgodna z przeliczeniem wyników analizy chemicznej, przy czym można przyjąć nieco wyższą zawartość minerału montmorylonitowego kosztem hydromiki.

Występowanie ledwie widocznego refleksu 2,64 kX należy przypisać obecności getytu, którego nie podano na odpowiedniej tabeli.

Próbka D pn 192

Nr refleksy	d w kX	Intensywność I	Montmorillonoidy	Hydro-miki *	Glaukonit	Haloizyt	Kwarc	Kalcyt	Muskowit
1	7,82	roz.				+ 8			
2	4,48	bm.	+ 8	+ 10	+ 10	+ 10			+ 7
3	4,26	bm.		+ 2			+ 8		
4	3,65	m.		+ 4					+ 5
5	3,52	śr.				+ 8			+ 5
6	3,32	bm.		+ 10	+ 10		+ 10		+ 10
7	3,16	bbsł.							+ 5
8	3,04	śr.	+ 5	+ 4				+ 10	
9	2,85	śr.	+ 1	+ 5					+ 6
10	2,65	sł.							
11	2,57	m. rozm.	+ 8	+ 10	+ 10	+ 7			+ 10
12	2,44	l. wid.	+ 3	+ 4			+ 6	+ 4	+ 4
13	2,26	l. wid.	+ 2				+ 6	+ 6	
14	2,16	l. wid.	+ 2	+ 5			+ 6		+ 8
15	2,08	l. wid.						+ 6	
16	1,98	l. wid.		+ 5			+ 6		+ 9
17	1,90	l. wid.						+ 8	
18	1,86	l. wid.	+ 1					+ 7	
19	1,81	l. wid.	+ 1				+ 8		
20	1,64	sł. rozm.	+ 5	+ 5		+ 5	+ 6		+ 8
21	1,54	sł.					+ 8		
22	1,50	śr.	+ 8	+ 8	+ 8	+ 8			+ 8
23	1,42	l. wid.					+ 2	+ 4	
24	1,37	bsł.	+ 2				+ 8		
25	1,29	sł.	+ 5	+ 5	+ 5	+ 6	+ 4	+ 1	+ 6
26	1,24	l. wid.	+ 3	+ 4		+ 6		+ 2	+ 6
27	1,20	l. wid.					+ 3		
28	1,18	l. wid.					+ 3	+ 2	

Próbka D pn 149: skład mineralny zbliżony do składu próbki D pn 130.

Próbka D pn 192: skład mineralny zbliżony do składu próbek D pn 130 i 149, tzn. z domieszką haloizytu. Różni się jednak odpowiednio do swego składu mechanicznego (znacznie większa zawartość frakcji klastycznej) większą ilością kwarcu (refleks 4,26 kX bardzo mocny, podobnie 3,32 kX) i muskowitu. Słaby refleks 2,65 kX jest związany z występowaniem getytu.

Próbka D pn 273: podobna składem do próbki D pn 147, tzn. nie wykazuje obecności haloizytu, różni się natomiast nieco większą ilością kalcytu (makroskopowo widoczne skorupki otwornic wapiennych) i hydromik. Refleks 3,26 kX jest prawdopodobnie wzmocniony dzięki obecności skaleni.

Tabela 7

Próbka D pn 273

Nr refleksu	d w kX	Intensywność I	Montmorylonoidy	Hydro-miki *	Glaukonit	Kwarc	Kalcyt	Muskowit
1	10,02	śr.		+ 8				+ 8
2	4,47	m.	+ 8	+ 10	+ 10			+ 7
3	4,26	m.		+ 2		+ 8		
4	3,39	bm.		+ 10	+ 10	+ 10		+ 10
5	3,26	bsł.						+ 5
6	3,04	m.	+ 5	+ 4			+ 10	
7	2,85	bsł.	+ 1	+ 5				+ 6
8	2,57	śr. rozm.	+ 8	+ 10	+ 10			+ 10
9	2,47	bsł.	+ 3	+ 4		+ 6	+ 4	+ 4
10	2,29	bsł.				+ 6	+ 6	
11	2,13	bbsł.	+ 2	+ 5		+ 6		+ 8
12	2,00	bbsł.		+ 5		+ 6		+ 9
13	1,95	l. wid.		+ 2			+ 8	
14	1,86	l. wid.	+ 1				+ 7	
15	1,83	śr.	+ 1			+ 8		
16	1,67	bsł.	+ 5	+ 5		+ 6		+ 8
17	1,54	sł.				+ 8		
18	1,50	sł.	+ 8	+ 8	+ 8			+ 6
19	1,39	śr.	+ 2			+ 8		
20	1,30	b. sł.	+ 5	+ 5	+ 5		+ 1	+ 6
21	1,19	l. wid.				+ 3		
22	1,18	l. wid.				+ 3	+ 2	

Ogólnie wyniki analizy rentgenowskiej potwierdziły dane dotyczące składu mineralnego ilów otrzymane innymi metodami i uzupełniły je nowymi wnioskami. W świetle tych wyników można stwierdzić, że wszystkie analizowane próbki z wiercenia D pn w Kosocicach mają zbliżony skład mineralny, a różnice między nimi są niewielkie i nie mają wpływu na ogólny charakter skał¹.

WNIOSKI

1. Zgodnie z wynikami analizy barwnikowej, termicznej, rentgenowskiej i chemicznej (dla próbki D pn 147) można nazwać badane próbki skał ilastych beidelitowymi, przyjmując ten termin jako określenie pew-

¹ Uzupełniające zdjęcia wykonane z użyciem promieniowania o fali dłuższej wykazały występowanie w badanych próbkach, poza refleksem około 10 Å charakterystycznym dla hydromikrefleksu odpowiadającego odległości międzypłaszczyznowej 12,5–13,0 Å, typowej dla minerałów grupy montmorylonitu.

nej odmiany montmorylonitu, bogatszej w Al i mającej pewne cechy odrębne, np. swoiste reakcje barwne (barwa intensywnie zielona z błękitem metylenu i KCl), bez wnikania w dyskutowane w literaturze zagadnienie jego jednorodności².

2. Hydromiki (z wyłączeniem glaukonitu, co oznaczono na tabelach gwiazdką) na podstawie analizy mikroskopowej i chemicznej określono jako folidoidy wg K. Smulikowskiego (1936; 1953a, b; 1955).

3. Zespół mineralny w badanych próbkach, w którym występują: beidelit, hydromiki z glaukonitem, kwarc i piryt jest dość typowy i charakterystyczny. Glaukonit często występuje z pirytem, może nawet zawierać jego wrostki (K. Smulikowski, 1955) i z montmorylonitem (K. Smulikowski, 1953a). B. M. Michajłow (1954) opisuje bardzo podobne do analizowanych iłów z Kosocic ility beidelitowe, również szarozielone, o podobnej listkowej oddzielności, zawierające ponadto glaukonit, piryt, substancje bitumiczne i kwarc. Można przypuszczać też, że występują w nich hydromiki typu folidoidów, niewykryte w analizie termicznej.

Warunki genezy analizowanych iłów tortońskich określić można na słabo alkaliczne na podstawie występowania beidelitu. Również folidoidy, jako spokrewnione z illitem, są związane ze środowiskiem zasadowym, podobnie glaukonit występuje zwykle w skałach montmorylonitowych lub w osadach wapiennych. Sądząc po obecności pirytu i substancji bitumicznych (analiza termiczna), współwystępujących z beidelitem i glaukonitem, warunki tworzenia się osadu były słabo redukcyjne. Zjawisko przemycia osadu przejawiające się w próbce D pn 147 występowaniem gniazd białego piaskowca w skale ilastej potwierdza teorię o korzystnych warunkach dla tworzenia się glaukonitu przy nieciągłej i przerywanej sedymentacji.

4. Tego rodzaju zespół minerałów mógłby być wskaźnikiem facji solnej, co wymagałoby przebadania większej ilości próbek iłów towarzyszących osadom solnym w różnych złożach. O związku osadów beidelitowych ze złożami pochodzenia morskiego wspominał również M. A. Ratiejew (1954). W takim wypadku należałoby podkreślić swoistość beidelitu, nawet gdyby był substancją o pakietach mieszanych, ale całkowicie odrębną. Beidelit nie jest mechaniczną mieszaniną różnych minerałów w analizowanych próbkach, jak to interpretował R. Grim (1942; 1956) analizy skał beidelitowych lub uważanych za beidelitowe.

5. Nie jest wyjaśnione pochodzenie domieszki haloizytowej w próbkach D pn 130, 149 i 192. Możliwe, że jest to nieprzeobrażony później materiał terygeniczny lub produkt odwodnienia endelitu (pH środowiska = 7).

Zakład Petrografii i Geochemii I. G.

Nadesłano dnia 4 listopada 1957 r.

² K. Smulikowski, 1955 b; E. Przybora, 1957 (rentgenogram); A. N. Winchell, 1945; A. G. Biechtin, 1950; I. D. Siedlecki, 1945; 1955; C. S. Ross, S. B. Hendricks, 1945; (reprodukcja zdjęcia w mikroskopie elektronowym); M. N. Jakowlew, G. A. Sidorenko, 1955 (rentgenogram); W. E. Wiedientiejewa i M. F. Wikułowa, 1954; Mc D. M. C. Ewan, 1955; N. J. Gorbunow, 1955 (rentgenogram, wymiana zasad, krzywe termiczne); B. M. Michajłow, 1954 (krzywe termiczne, opis zdjęcia elektronowego); M. A. Ratiejew, 1954 (parametry komórki wg B. B. Zwiagina, krzywe termiczne, rentgenogram, barwienie, dane optyczne); S. I. Orlechow, I. D. Siedlecki, 1954 (rentgenogram, opis zdjęcia elektronowego); I. A. Priebrażeński, S. G. Sarkisjan, 1954.

PIŚMIENNICTWO

- БЕТЕХТИН А. Г. (1950) — Минералогия. Гос. Издат. Геол. Лит. Москва.
- BRINDLEY G. W. ROBINSON K. (1948) — X-ray studies of halloysite and meta-halloysite. *Min. Mag.* **28**, nr 203, part I, p. 393—406. London.
- GAWĘŁ A. (1928) — O składzie mineralogicznym i petrograficznym czerwonych łupków eoceńskich Karpat Wschodnich. *Spraw. Czyn. i Pos. PAU.* **33**, nr 7, str. 10. Kraków.
- GŁOGOCZOWSKI J. J. (1954) — Badania krajowych skał ilastych przy pomocy analizy termicznej. *Rocz. Pol. Tow. Geol.* **22**, z. 3, (1952), str. 289—311. Kraków.
- ГОРБУНОВ Н. И. (1955) — Глинистые минералы черноземов, каштановых и солонцовых почв. *Почвов.* № 11, стр. 26—35.
- ГРИМ Р. (1956) — Минералогия глин. Издат. Иностран. Лит. Москва.
- GRIM R. E., ROWLAND R. A. (1942) — Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. *Am. Min.* **27**, nr 11, part II, p. 801—818. Menasha, Winconsin.
- ЯКОВЛЕВА М. Н., СИДОРЕНКО Г. А. (1955) — О методике подготовки глинистых минералов для рентгеноструктурного анализа. Исследование минерального сырья. *Посгеолтехиздат.*, стр. 81—84. Москва.
- КУАДХЕ М. И. (1955) — Материалы по составу, строению и свойствам минералов каолинитово-галлуазитовой группы. *Тр. Мин. Муз. Вып.* **7**, стр. 83—99. Москва.
- KUHL J. (1933) — Zarys budowy geologicznej złóż soli kamiennej w Bochni i Wieliczce. *Prz. Górniczo-Hutniczy*, **25**, nr 1, str. 9—27. Katowice.
- МАК-ЭВАН Д. М. К. (1955) — Монтмориллонитовые минералы (рентгеновские методы определения минералов глин.). Издат. Иностран. Лит., стр. 103—159. Москва.
- МИХАЙЛОВ Б. М. (1954) — Минералого-петрографическая характеристика коры выветривания по глинам чеганской свиты в северо-восточной части Тургайского Пропиба. *Докл. Акад. Наук СССР.* **98**, № 4, стр. 645—647. Москва.
- ОРЕХОВ С. И., СЕДЛЕЦКИЙ И. Д. (1954) — Коллоидно-дисперсная минералогия четвертичных глинистых отложений нижнего Поволжья. *Докл. Акад. Наук СССР.* **96**, № 1, стр. 181—184. Москва.
- POŻARYSKA K. (1952) — Zagadnienia sedymentologiczne górnego masyfytu i danu okolic Puław. *Biul. Państw. Inst. Geol.* **81**. Warszawa.
- ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ И. А., САРКИСЯН С. Г. (1954) — Минералы осадочных пород. *Гостоптехиздат.* Москва.
- PRZYBORA E. (1957) — Rentgenostrukuralne metody identyfikacji minerałów i skał. *Wyd. Geol.* Warszawa.
- РАТЕЕВ М. А. (1954) — Бейделлитовые глины из верхнемайкопских отложений Черной Балки. *Докл. Акад. Наук СССР.* **96**, № 4, стр. 813—816. Москва.
- ROSS C. S., HENDRICKS S. B. (1945) — Minerals of the montmorillonite group. Their origin and relation to soils and clays. *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper.* nr 205-B. Washington.
- СЕДЛЕЦКИЙ И. Д. (1945) — Коллоидно-дисперсная минералогия. Издат. Акад. Наук СССР. Москва.

- СЕДЛЕЦКИЙ И. Д. (1955) — Методы определения коллоидно-дисперсных минералов. Издаг. Киев. Гос. Унив. им. Т. Шевченко. Киев.
- SMULIKOWSKI K. (1936) — Skolite, un nouveau minéral du groupe de glauconite, Arch. Min. 12, str. 144—180. Warszawa.
- SMULIKOWSKI K. (1953a) — Geochemia. Pr. specjalne. Państw. Inst. Geol. 1. Warszawa.
- SMULIKOWSKI K. (1953b) — Rozważania na temat glaukonitu. Prz. Geol., nr 2, str. 8—12. Warszawa.
- SMULIKOWSKI K. (1955) — Minerale skalotwórcze. Wyd. Geol. Warszawa.
- ШКАБАРА М. Н., КОСТЮКОВИЧ В. В. (1952) — К методике определения механического (элементарного) состава осадочных пород. Докл. Акад. Наук СССР. 83, № 6, стр. 903—910. Москва.
- VENDL A., TAKATS T., FÖLDVARI A. (1935) — Studien über den Loess der Umgebung von Budapest. N. Jb. f. Min. Geol. 69, [A] B-B, S. 117—182. Stuttgart.
- WIEDIENIEJEWA N. E., WIKUŁOWA M. F. (1954) — Metoda badania minerałów ilastych za pomocą barwników i jej zastosowanie w litologii. Wyd. Geol. Warszawa.
- WIŁUN Z. (1947) — Gruntoznawstwo drogowe. Inst. Techn. Bud. Warszawa.
- WINCHELL A. N. (1945) — Montmorillonite. Am. Min. 30, p. 510—518. Menasha, Winconsin.

Anna LANGIER KUŹNIAROWA

**THE TORTONIAN BEIDELITE CLAYS OF THE
SUB-CARPATHIAN SALT FORMATION
(PETROGRAPHIC ANALYSIS)**

Summary

The analyzed samples of argillaceous rocks were derived from the salt formation of the Sub-Carpathian foredeep and taken from bore-hole D pn at Koszice, from depths of 130, 147, 149, 192 and 273 meters. For purposes of comparison; there was also partly analyzed one sample of clay from Krzyszkowice. All the analyzed samples represent on the salt deposit.

Macroscopic description of samples:

- Sample D pn 130 — grey compact clay, feebly slickensided;
- Sample D pn 147 — green clay, tectonically thoroughly slickensided, with thin lamination. Contains lenses of white brittle sandstone, produced by washed out rock;
- Sample D pn 149 — grey clay, tectonically partly slickensided;
- Sample D pn 192 — thin-bedded rock, containing arenaceous-silty intercalations (further on only pelitic intercalations were analyzed);
- Sample D pn 273 — grey clay, very compact, non-stratified.

By microscopic investigation there has been established, in all the above samples, the occurrence of an argillaceous substance of montmorillonite type, and of hydromica, and of varying amounts of quartz, muscovite, feldspars, glauconite and (with the exception of sample D pn 149 and K of the Krzyszkowice sample) of calcite. In some of the samples there likewise were observed solitary grains of tourmaline and zircon, and furthermore — in sample K only — plates of chlorite. All of the samples contain agglomerations and incrustations of pyrite and of hydroxides of iron.

The mechanical analysis has been carried out by the pipette method; its results are presented on Table 1 and on the granulometric diagram.

For the colorimetric analysis a 0.001% aqueous solution of methylene blue was used, and that same solution too with the addition of a saturated solution of potassium chloride and an aqueous solution of chrysoidine. The most characteristic colour reactions with methylene blue, and with methylene blue with KCl, disclosed the presence of beidelite as the main argillaceous mineral, with an addition of other argillaceous minerals, especially of hydromica.

The thermal analysis has partly been undertaken by the differential method, investigating: the total sample D pn 130 (1, Fig. 2), the $< 2 \mu$ fraction of this sample (2, Fig. 2), the total sample D pn 147 (3, Fig. 2), the $< 2 \mu$ fraction of this sample (4, Fig. 2), the total sample D pn 149 (5, Fig. 2), the $5 \div 10 \mu$ of this sample (6, Fig. 2), the total sample D pn 192 (7, Fig. 2), the total sample D pn 273 (8, Fig. 2), and the $5 \div 10 \mu$ fraction of this sample (9, Fig. 2). Figures given in brackets denote the successive numbers of differential thermal curves.

The remaining $< 2 \mu$ and $5 \div 10 \mu$ fractions of the investigated clays have been analyzed by the weight method. The weight curves have been drawn on the basis of percentage tables of weight losses. All thermal curves disclose the presence of a mineral of the montmorillonite group, most probably of beidelite, and of hydromica. Furthermore, in all the samples appear calcite, pyrite, an organic substance and iron hydroxides.

A chemical analysis has been carried out for sample D pn 147 only; its results, after mineralogical transmutation, agree with results obtained in the previously mentioned analyses.

The chemical composition of this sample is as follows (in per cents):

SiO ₂	50.07
Al ₂ O ₃	16.91
CaO	4.39
MgO	0.72
Fe ₂ O ₃	7.91
TiO ₂	0.10
K ₂ O	2.49
Na ₂ O	2.50
CO ₂	2.94
H ₂ O(—)	4.25
H ₂ O(+)	7.31
Total	99.59

The results of the chemical analysis have been utilized for computing the simplified mineralogical composition, consisting of calcite, albite, beidelite, folioids (including glauconite), quartz and rutile. The basis for assuming this mineralogical composition has been: microscopic observation, colour and thermal analysis.

By transmuted the chemical constituents the following mineral composition was determined (in per cents):

Quartz	10.57
Muscovite	1.00
Folidoids with glauconite	36.46
Calcite	6.68
Albite	2.00
Beidellite	40.48
Rutile	0.10
Others	2.72

It should be noted that there is a possibility of beidellite occurring in a greater proportion, and of hydromica in a lesser one, than would appear from the transmutation figures: the reason is that as basis for the amount of hydromica the entire content of K_2O in the rock has been taken into account, — while actually part of this compound might have been absorbed in the beidellite.

An X-ray analysis has been carried out by using filtered radiation Cu K α in cameras of 57.3 mm diameter. The results of these X-ray analyses have been collected on plates whereby there has been presented: derivation of reflexes, their concentration upon the X-ray photograph, and the intensity of reflexes characteristic for each disclosed reflex of the individual minerals. The results of this analysis have confirmed the mineral composition of the investigated samples as established on the basis of the preceding analyses, and have revealed the presence of halloysite in samples D pn 130, 149 and 192.

Conclusions

In all the analyzed samples there has been established the occurrence of beidellite, of hydromica of the folidoid type with glauconite, of quartz, muscovite, calcite, feldspar, pyrite, iron hydroxides and of bituminous substances. Thus, on this basis, the conditions of sedimentation of this formation may be defined as feebly alkaline and reducing.

The solid mineral composition in the clays of the salt formation suggests that the association of minerals: beidellite, folidoids, glauconite and pyrite may constitute the index symbol of this facies; however, this assumption requires confirmation by means of additional analyses of various Tortonian clays taken from different deposits.

TABLICA I

Fig. 4. Rentgenogram próbki D pn 192

X-ray pattern of sample D pn 192

Fig. 5. Rentgenogram próbki D pn 147

X-ray pattern of sample D pn 147

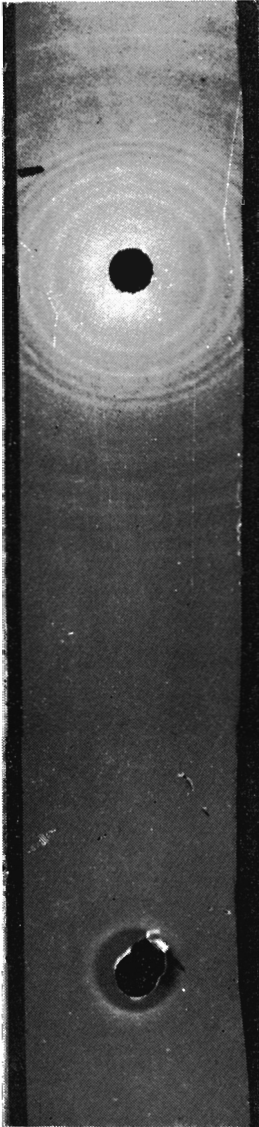


Fig. 4

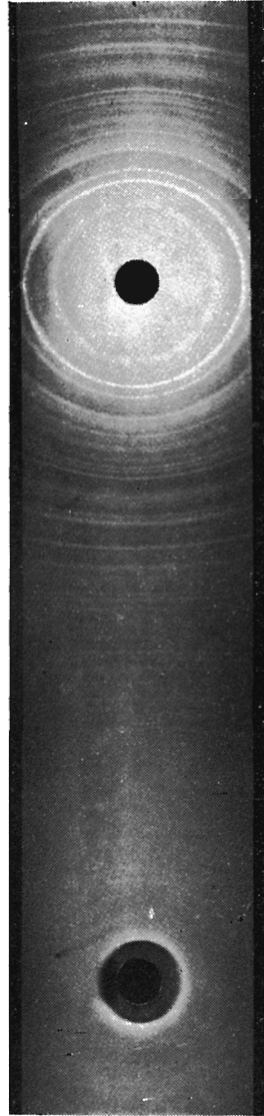


Fig. 5