

Andrzej WIEWIÓRA, Ryszard WYRWICKI

Minerały ilaste osadów neogenu niecki orawsko-nowotarskiej

Zbadano skład granulometryczny oraz, na podstawie analizy derywatograficznej i rentgenostrukturalnej frakcji $< 2 \mu\text{m}$, skład minerałów ilastych iłów lignitowych z Lipnicy Wielkiej oraz młodszych od nich warstw z Domańskiego Wierchu. Stwierdzono frakcjonalną budowę i cykliczność osadów oraz związane z tym zróżnicowanie ilościowe i jakościowe minerałów ilastych. W obu profilach zidentyfikowano te same minerały ilaste: beidelit, chloryt i illit, nie wykryto natomiast kaolinitu. W Lipnicy Wielkiej tworzą one jeden tylko zespół beidelit $>$ chloryt $>$ illit, natomiast na Domańskim Wierchu kilka zespołów tych samych minerałów, będących w różnych proporcjach ilościowych.

WSTĘP

Przedmiotem badań były minerały ilaste osadów zwanych ogólnie iłami lignitowymi z Lipnicy Wielkiej oraz osadów ilastych z Domańskiego Wierchu (L. Watycha, 1976).

Formację iłów lignitowych stanowią klastyczne osady słodkowodne i lądowe, wśród których znaczny udział mają mułki, ily piaszczyste, ily i ily lignitowe (L. Watycha, 1976; E. Woźny, 1976). Osady te występują w licznych cyklach sedymentacyjnych z okresów równomiernej subsydencji obszarów depozycji, charakteryzujących się wodami wolnoplłynącymi lub prawie stojącymi, często w bagniskach (L. Watycha, 1976).

Osady ilaste Domańskiego Wierchu, leżące zdaniem M. Łańcuckiej-Środniowej (1965) powyżej iłów lignitowych, reprezentują wielki stożek napływowy, rozcięty przez czwartorzędową erozję. Został on usypany w miocenie przez system potoków spływających ze wzniesień fliszu podhalańskiego i pasa skałkowego (K. Birkenmajer, 1954).

Celem badań było zidentyfikowanie minerałów ilastych zawartych w bezwapienych osadach formacji iłów lignitowych oraz w wapnistych osadach ilastych Domańskiego Wierchu, przeprowadzenie analizy porównawczej składu, proporcji i struktury tych minerałów w obu formacjach oraz korelacja uzyskanych wyników z rezultatami wcześniejszych, analogicznych badań minerałów ilastych neogenu Niżu Polskiego.

Badania oparto — podobnie jak w poprzednich opracowaniach autorów — na rentgenostrukturalnej analizie frakcji poniżej $2 \mu\text{m}$ oraz analizie derywatograficznej próbek osadów i wyseparowanej z nich na drodze sedymentacyjnej wymiennej frakcji.

Próbki uzyskano z dwóch profili wiertniczych wykonanych w Lipnicy Wielkiej obrazujących litologię formacji ilów lignitowych oraz z jednego profilu odwierconego na Domańskim Wierchu. Profile te, uznane za reprezentatywne, wybrano spośród wielu innych profili wykonanych w ramach prac geologiczno-poszukiwawczych za złożami surowców ilastych dla ceramiki budowlanej. Autorzy czują się w miłym obowiązku złożyć wyrazy podziękowania Dyrekcji Zakładu Badań Geologicznych Kombinatoru Geologicznego „Południe” w Krakowie za udostępnienie do badań wymienionych profili i próbek.

METODY BADAŃ

Próbki pobrano tak, aby reprezentowały cykle sedymentacyjne i różne odmiany litologiczne osadów, a zarazem kompleksy surowcowe (będące przedmiotem osobnego opracowania). Pobrano 5 próbek z formacji ilów lignitowych i 6 z warstw Domańskiego Wierchu. Wszystkie poddano analizie derywatograficznej i granulometrycznej metodą sedymentacyjną. Frakcję ilową uzyskaną za pomocą tej ostatniej metody poddano badaniom derywatograficznym i rentgenostrukturalnym.

ANALIZA DERYWATOGRAFICZNA

Analizę derywatograficzną przeprowadził R. Wyrwicki przy użyciu derywografu firmy *MOM Budapest*. Zarówno dla próbek osadów, jak i dla frakcji ilowej stosowano te same warunki analizy, wykonanej w atmosferze powietrza.

Analizując derywatogramy określono skład minerałów czynnych termicznie. Rodzaj i proporcje ilościowe minerałów ilastych ustalono na podstawie temperatury efektów termicznych, związanych z dehydratacją i dehydroksylacją, ich wielkości i proporcji. Zawartość minerałów ilastych oszacowano ze stosunku ubytku masy, związanego z dehydroksylacją próbki surowej, do próbki frakcji ilowej. Zawartość kalcytu obliczono z ubytku masy, związanego z termicznym rozkładem tego minerału, wyrażającego ilość CO_2 . Podobnie z ubytku masy obliczono zawartość getyту, substancji organicznej i piryту.

ANALIZA RENTGENOSTRUKTURALNA

Analizę rentgenostrukturalną wykonał A. Wiewióra na dyfraktometrze *Sigma 2070 (CGR Francja)* zjustowanym w optycznym układzie ogniskującym ze zgiętym monochromatorem kwarcowym umieszczonym między ogniskiem lampy rentgenowskiej a kołem ogniskowania goniometru. Pracowano metodą refleksyjną, stosując preparaty orientowane osadzone z zawiesiny wodnej na szkiełkach podstawowych.

Ponadto zastosowano metodę oceny stosunków ilościowych między minerałami ilastymi. Względnie stabilna struktura oznaczanych minerałów i tylko trójskładnikowy skład jakościowy, a zwłaszcza brak kaolinitu, umożliwiły zastosowanie prostej metody ilościowej opartej na pomiarze integralnej intensywności refleksów podstawowych z dyfraktogramów preparatów orientowanych nasyconych glikolem etylenowym. Intensywność integralną otrzymano mnożąc wysokość refleksów przez ich szerokość mierzoną w połowie wysokości. Określono intensywność refleksu 001 smektytu glikolowanego, 002 chlorytu i 001 illitu. Stosunki ilościowe między minerałami uzyskano przyjmując za 100 sumę zmierzonych intensywności refleksów.

Należy zaznaczyć, że metoda powyższa została zastosowana jedynie do rozpoznania zmienności stosunków ilościowych między minerałami ilastymi i że nie nadaje się do oceny bezwzględnych zawartości tych minerałów. Wynika to z braku danych o ich składzie chemicznym, co uniemożliwia obliczenie czynników struktury, które decydują o intensywności refleksów rentgenowskich. Obliczone wartości czynników struktury dla średnich składów chemicznych oraz czynniki Lorentza – polaryzacji uwzględnione łącznie wykazały, że stosunki zawartości beidelitu i chlorytu są poprawne, natomiast stosunek zawartości illitu do pozostałych minerałów jest zaniżony. Metody tej nie należy stosować do próbek zawierających kaolinit.

FORMACJA IŁÓW LIGNITOWYCH

Zmienność litologiczną płytko występujących osadów tej neogeńskiej formacji dobrze ilustrują profile z Lipnicy Wielkiej. Są one następujące:

PROFIL III-6

Głębokość w m	Opis litologiczny
	Czwartorzęd
0,0 – 1,0	Mułek lessopodobny popielaty z rdzawymi plamami.
1,0 – 2,5	Mułek żółtordzawy ku dołowi coraz bardziej ilasty.
2,5 – 3,5	Mułek żółtordzawy z pojedynczymi okruchami piaszczyców o średnicy do 2 cm, nieco piaszczysty.
3,5 – 6,0	Żwir złożony z ziaren piaszczyców i mułwców.

Neogen

6,0 – 12,0	İ szary, ciemnoszary i czarny na przemian, drobnowarstwowany z ułamkami zwęglonych roślin.
12,0 – 13,5	İ przechodzący ku dołowi w mułek szarozielony z licznymi blaszkami łyszczyków, a w spągu w piasek.
13,5 – 14,0	İ węglisty czarny z dużą ilością substancji węglistej, przewarstwiony szarym mułkiem.
14,0 – 16,0	Mułek seledynowy przewarstwiony mułkiem szarym.
16,0 – 18,0	İ mułkowy szary z odcieniem zielonym z przewarstwieniami szarego i białego mułku.
18,0 – 24,5	İ jasnoszary jednolity z nielicznymi okruchami zwęglonego drewna o średnicy do 3–5 mm.
24,5 – 30,0	Mułek seledynowy w górze ilasty, ku dołowi coraz bardziej piaszczysty z licznymi blaszkami jasnego łyszczyku.

PROFIL I-5

Głębokość w m	Opis litologiczny
	Czwartorzęd
0,0 – 7,5	Osady podobne do utworów występujących w profilu III-6.
	Neogen
7,5 – 10,0	İ ciemnoszary i szary z licznymi okruchami zwęglonego drewna.
10,0 – 12,0	Piasek drobno- i średnioziarnisty, w górze biały i ilasty, w dole mułkowaty jasnoszary z cienkimi przewarstwieniami mułku.

- 12,0–13,0 Mułek piaszczysty szary i żółty.
 13,0–15,0 Mułek szary z odcieniem żółtym w górze plamisty.
 15,0–16,0 Mułek bardzo piaszczysty szaroseledynowy.
 16,0–18,0 Il mułkowy szary przechodzący ku dołowi w mułek, a następnie w mułek piaszczysty ciemnoszary. Pojedyncze okruchy zwęglonego drewna.
 18,0–21,5 Il szary drobnowarstwowany z cienkimi, krótkimi soczewkami piaszczystego mułku. Ku dołowi przechodzi stopniowo w il coraz bardziej mułkowy, jasnoszary.
 21,5–22,0 Piasek drobnoziarnisty szary, nieco ilasty z okruchami zwęglonego drewna.
 22,0–26,5 Mułek szary miejscami piaszczysty, w dolnej części z licznymi okruchami zwęglonego drewna i przewarstwieniami ilu też z detrytem roślinnym.
 26,5–30,0 Il szary na przemian z mułkiem z licznymi okruchami zwęglonego drewna; w dolnej części il węglisty.

W powyższych profilach wyodrębniono pięć różnych litologicznie kompleksów osadów ilastych. Są to w profilu III-6: kompleks ilów lignitowych (próbka 1), kompleks mułków (próbka 2), mułków piaszczystych (próbka 3), stanowiących łącznie jeden cykl sedimentacyjny, oraz w profilu I-5: kompleks ilu piaszczystego (próbka 9) i ilastego mułku lignitowego (próbka 10). Ponadto z pięciu warstw profilu I-5 pobrano 5 próbek (próbki 4–8) dla określenia ich składu granulometrycznego. Głębokość pobrania wymienionych próbek wraz z wynikami analizy granulometrycznej przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Skład granulometryczny osadów z Lipnicy Wielkiej

Symbol profilu	Głębokość w m	Nr próbki	Zawartość w % wagowych frakcji w μm				
			>60	10–60	5–10	2–5	<2
III-6	6,0–14,0	1	19,9	19,1	8,2	13,0	39,8
	14,0–24,5	2	17,7	35,2	11,0	13,1	23,0
	24,5–30,0	3	43,7	21,8	5,0	7,9	21,6
I-5	7,5–10,0	4	21,6	20,1	8,8	15,9	33,6
	10,0–12,0	5	38,2	20,6	4,9	8,8	27,5
	12,0–13,0	6	41,1	19,5	6,0	9,4	24,0
	13,0–15,0	7	21,0	7,8	27,8	11,1	32,3
	15,0–16,0	8	47,9	20,4	3,9	5,9	21,9
	16,0–22,0	9	24,5	16,3	6,3	9,9	43,0
	22,0–30,0	10	38,1	15,6	5,3	8,8	32,2

Dane zawarte w tej tabeli potwierdzają widoczne makroskopowo frakcyjne zróżnicowanie materiału w poszczególnych warstwach, szczególnie dobrze zaznaczone w górnej części profilu I-5 (próbki 4–8), wskazują na frakcyjną budowę wielometrowej grubości zespołów warstw, wyrażającą się maleniem od spągu ku stropowi zawartości frakcji piaskowej a zwiększaniem frakcji ilowej, a ponadto dowodzą wcześniej wyrażoną cykliczność zmian warunków sedimentacji.

Analiza derywatogramów (fig. 1) próbek 1–3, 9 i 10 oraz ich frakcji ilowej wykazała, że badane osady składają się z trzech głównych komponentów: minerałów ilastych, kwarcu i substancji organicznej. Ta ostatnia wykazuje bardzo silnie

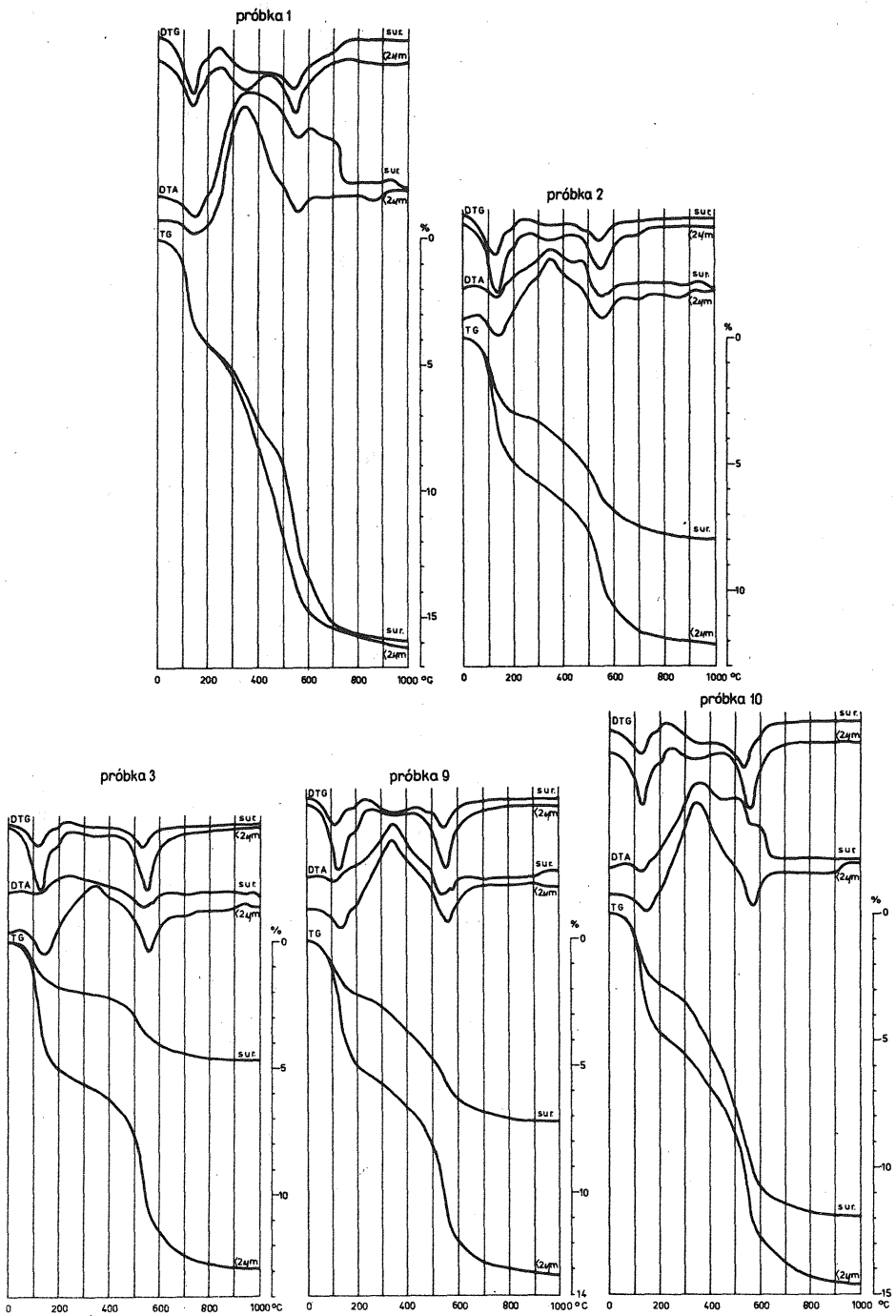


Fig. 1. Derywatogramy próbek osadów z Lipnicy Wielkiej i ich frakcji $< 2 \mu\text{m}</math>
 Derivatograms of raw samples of sediments from Lipnica Wielka and their $< 2 \mu\text{m}</math> fractions$$

zróznicowane uziarnienie, od poniżej 2 μm do parucentymetrowych okruchów lignitu. Kwarc skupiony jest głównie we frakcji 2–60 μm , zwłaszcza 10–60 μm , oraz we frakcji piaskowej, a podrzędnie występuje we frakcji poniżej 2 μm . Zawartość minerałów ilastych w osadach wynosi od 25–30% w mułkach piaszczystych do 50–55% w ilach. Jest ona większa niż zawartość frakcji poniżej 2 μm , ponieważ minerały ilaste występują również we frakcji mułkowej, szczególnie wśród jej najdrobniejszych ziarn, tj. 2–10 μm .

SKŁAD MINERAŁÓW ILASTYCH

W kompleksie ilów lignitowych (próbka 1) we frakcji poniżej 2 μm (fig. 2) stwierdzono smektyt, chloryt, illit i niewielką domieszkę kwarcu. Niska temperatura dehydroksylacji smektytu (fig. 1) wnosi, iż jest on beidelitem, natomiast dwudzielny efekt niskotemperaturowy wskazuje na zawartość kationów dwuwartościowych obok jednowartościowych na pozycjach wymiennych. Szeroki efekt dyfrakcyjny rozciągający się między refleksami pierwszego rzędu ugięcia od struktur chlorytu i illitu na dyfraktogramie preparatu surowego (fig. 2) oraz przesunięcie tego efektu pod wpływem glikolowania na pozycję charakterystyczną dla kompleksu smektytu z glikolem etylenowym (ok. 17 Å) potwierdza obecność kationów mieszanych, tj. jedno- i dwuwartościowych na pozycjach wymiennych, a także dowodzi odmieszania pakietów z kationami jedno- i dwuwartościowymi oraz utworzenia z nich struktury mieszanopakietowej ($15,5 \text{ \AA} > d_{(001)} > 12,5 \text{ \AA}$). Po nasyceniu glikolem etylenowym $d_{(001)}$ smektytu ulega ujednoczeniu ($d_{(001)} \sim 17 \text{ \AA}$). Wykorzystując powyższe, z dyfraktogramu preparatu orientowanego obliczono integralne intensywności refleksów 001 kompleksu smektytu z glikolem, 001 illitu i 002 chlorytu dla ustalenia stosunków ilościowych między poszczególnymi minerałami ilastymi we frakcji poniżej 2 μm . Traktując sumę zawartości smektytu, illitu i chlorytu jako równą 100 wykazano, że stosunki smektyt:chloryt:illit wynoszą 62:22:16. Z powyższego wynika, iż smektyt, a ściślej beidelit, zdecydowanie przeważa nad chlorytem i illitem. W badanej próbce brak jest kaolinitu w ilości wykrywalnej stosowaną metodą. Chloryt należy do najczęściej spotykanej odmiany magnezowo-żelazistej i charakteryzuje się dobrym uporządkowaniem strukturalnym mimo jego drobnoziarnistości. Pod wpływem prażenia obserwuje się naturalną dla tego minerału degradację intensywności refleksów podstawowych, poczynając od refleksu 002, oraz przesunięcie refleksu 001 w stronę wyższych kątów ugięcia.

W kompleksie mułków (próbka 2) we frakcji poniżej 2 μm stwierdzono ten sam zestaw minerałów ilastych (fig. 2). Obserwuje się jednak wyraźnie wyższą zawartość beidelitu, co znalazło odbicie w większej stracie masy związanej z dehydratacją (fig. 1, próbka 2, krzywa TG frakcji < 2 μm). Oceniono tą samą metodą co poprzednio stosunki ilościowe między minerałami ilastymi: smektyt:chloryt:illit, które wynoszą 90:5:5. Wyraźnie jest większa również zawartość kationów dwuwartościowych w beidelicie, na co wskazuje wyższa wartość $d_{(001)}$, wyrażona niżej kątowym położeniem refleksu 001 B. Silniejsza degradacja struktury chlorytu podczas prażenia próbki (fig. 2, próbka 2) wskazuje na gorsze uporządkowanie struktury, co ma niewątpliwie związek ze zmniejszeniem wielkości ziarna chlorytu w stosunku do chlorytu z wyżej leżącego kompleksu ilów.

W kompleksie mułków piaszczystych (próbka 3) frakcja ilowa charakteryzuje się identycznym zespołem minerałów ilastych jak w kompleksie mułków. Obserwuje się jednak gorszą krystaliczność chlorytu wyrażającą

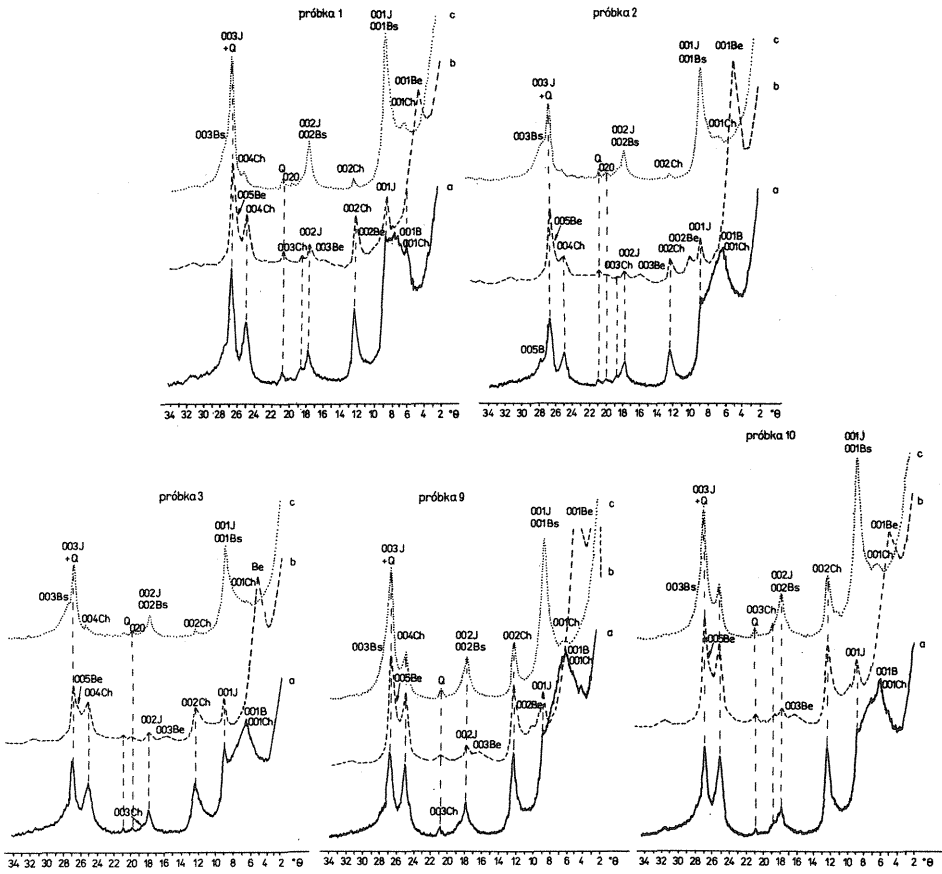


Fig. 2. Dyfraktogramy orientowanych preparatów frakcji $< 2 \mu\text{m}$ próbek z Lipnicy Wielkiej

X-ray diffractograms of oriented aggregates of $< 2 \mu\text{m}$ fractions of sediments from Lipnica Wielka. Preparaty: a – surowy, b – nasycony glikolem etylenowym, c – prażony w temperaturze 550°C ; refleksy podstawowe: B – beidelitu, I – illitu, Ch – chlorytu, Be – kompleksu beidelitu z glikolem etylenowym, Bs – beidelitu kurczącego pod wpływem prażenia w temperaturze 550°C , Q – kwarcu

Aggregates: a – raw, b – saturated with the ethylene glycol, c – heated at 550°C for 3 h; basic reflections: B – beidellite, I – illite, Ch – chlorite, Be – ethylene glycol complex, Bs – collapsed under heating at 550°C , Q – quartz

się znacznym poszerzeniem refleksów podstawowych (fig. 2) i niemal zupełnym zanikiem efektów dyfrakcyjnych w próbce prażonej. Beidelit charakteryzuje się zwiększeniem zawartości dwuwartościowych kationów wymiennych, co na krzywej DTG frakcji $< 2 \mu\text{m}$ (fig. 1) ujawnia się wyraźniejszym niż w poprzednich próbkach progrem w temperaturze $180 - 200^\circ\text{C}$ w efekcie dehydratacji i w związku z tym lepszą organizacją struktury. Stosunki smektyt:chloryt:illit wynoszą $72:21:7$.

Reasumując, w osadach profilu III-6 stanowiących jeden cykl sedimentacyjny, we frakcji ilowej beidelit przeważa nad chlorytem i illitem. Najbogatszy w beidelit jest zespół minerałów ilastych kompleksu środkowego (próbka 2). Chloryt i illit pozostają tu w ilościowej równowadze, natomiast w kompleksie górnym – ilastym – i dolnym – piaszczysto-mułkowym – zawartość chlorytu jest większa niż illitu.

Dalsze różnice dotyczą struktury minerałów ilastych. W kompleksie dolnym (próbka 3) chloryt charakteryzuje się nieuporządkowaniem struktury, co ulega poprawie ku górze profilu. Beidelit natomiast wykazuje stosunkowo wysoki stopień uporządkowania następstwa pakietów, co autorzy tłumaczą stosunkowo wysoką zawartością dwuwartościowych kationów międzypakietowych. Ku górze profilu zwiększa się nieuporządkowanie następstwa pakietów w związku ze zwiększeniem obsadzenia pozycji wymiennych kationami jednowartościowymi.

W kompleksie łu piaszczystego (próbka 9) i ilastego mułku lignitowego (próbka 10) z profilu I-5 stwierdzono we frakcji $< 2 \mu\text{m}$ analogiczny zespół minerałów ilastych, tj. beidelit, chloryt i illit. Beidelit charakteryzuje się podobnym kształtem refleksu 001 jak w przypadku próbki 3 (fig. 2), z czego można wnioskować, iż nie różni się on strukturalnie od beidelitu z profilu III-6. Chloryt natomiast charakteryzuje się wyraźnie lepszym uporządkowaniem strukturalnym i gruboziarnistością, o czym świadczy jego wysoka odporność termiczna. Chloryt w omawianych próbkach występuje w większej ilości niż w próbkach z profilu III-6, jednakże proporcje ilościowe w zespole minerałów ilastych wykazują podobnie wysoką przewagę beidelitu nad chlorytem i illitem. Stosunki ilościowe smektyt:chloryt:illit w próbce 9 wynoszą 69:22:9 i w próbce 10 – 60:30:10.

WARSTWY Z DOMAŃSKIEGO WIERCHU

Na Domańskim Wierchu wykonano m. in. otwór O-7 zlokalizowany 300 m na zachód od kapliczki, przy której odwiercono głęboki otwór IG 1. Kapliczka ta położona jest na północ od wąwozu Jaszczurów biegnącego do Miętustwa. Rzędna otworu O-7 wynosi 741 m n.p.m.

PROFIL O-7

Głębokość w m	Opis litologiczny
Czwartorzęd	
0,0 – 1,0	Gлина żółtordzawa z otoczkami.
Neogen	
1,0 – 2,0	Il szarozółty, plastyczny z kongrecjami wapiennymi i okruchami piaskowca.
2,0 – 3,7	Il jasnobrunatny, zwarty, plastyczny.
3,7 – 6,0	Il szaroniebieski plastyczny z białymi, b. drobnymi grudkami marglistymi.
6,0 – 6,4	Mułek ilasty szaroniebieski, plastyczny.
6,4 – 7,0	Mułek piaszczysty, chudy, szary z odcieniem zielonawym z drobnymi kongrecjami marglistymi.
7,0 – 8,1	Il szaroniebieski plastyczny z kongrecjami marglistymi o średnicy do 1 cm.
8,1 – 9,1	Mułek ciemnoszaroniebieski z czarnymi plamkami i drobnymi kongrecjami marglistymi.
9,1 – 10,2	Il szaroniebieski plastyczny.
10,2 – 10,6	Il mułkowy szaroniebieski.
10,6 – 12,0	Mułek ilasty stalowo- i ciemnoszary.
12,0 – 12,8	Mułek jak wyżej partiami piaszczysty.
12,8 – 13,5	Il ciemnostalowszary plastyczny.
13,5 – 14,6	Mułek ilasty ciemnostalowszary.
14,6 – 16,0	Il mułkowy szary z licznymi, bardzo drobnymi, białoszarymi kongrecjami marglistymi.
16,0 – 16,8	Mułek ilasty silnie wapnisty z kongrecjami.

16,8–18,2	Il ciemnostalowszary, średnioplastyczny z przewarstwieniami mułku.
18,2–18,8	Il węglisty, ciemnobrunatny, bezwapienny (HCl ⁻)
18,8–19,2	Mułek piaszczysty szary, zwarty z białymi konkrecjami marglistymi.
19,2–20,7	Il szary, średnioplastyczny, bezwapienny (HCl ⁻).
20,7–22,0	Mułek ilasty, miejscami piaszczysty, ciemnostalowy z licznymi konkrecjami marglistymi.
22,0–23,5	Mułek piaszczysty szary, zwarty.
< 23,5	Żwir różnoziarnisty z otoczkami piaskowca wapienistego szarego, na zewnętrznej stronie ziarn – brązowego.

Osady ilaste w wyżej wymienionym profilu są mniej lub bardziej wapieniste, z wyjątkiem wykazanych warstw bezwapiennych, i reagują w charakterystyczny sposób z HCl. Wykaz wydzielonych kompleksów i pobranych z nich bruzdowo próbek oraz ich skład granulometryczny przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2
Skład granulometryczny osadów z profilu O-7

Głębokość w m	Nr próbki	Zawartość w % wagowych frakcji w μm				
		>60	10–60	5–10	2–5	< 2
1,0– 3,5	11	4,6	24,4	15,1	15,6	40,3
3,5– 8,1	12	7,9	36,9	10,2	11,8	33,2
8,1–12,8	13	5,3	43,2	10,4	11,6	29,5
12,8–16,0	14	2,8	43,4	9,2	11,1	33,5
16,0–19,2	15	6,6	32,1	9,8	12,2	39,3
19,2–23,5	16	5,9	43,0	10,8	11,4	28,9

Osady z Domańskiego Wierchu odznaczają się rytmicznym i naprzemiannym ułożeniem warstw mułków i iłów o różnej miąższości, a w ich obrębie normalnym warstwowaniem frakcyjnym. Na podstawie wyników analizy granulometrycznej (tab. 2) można tu wyróżnić trzy cykle sedymentacyjne:

– górny (1,0–12,8 m), reprezentowany przez kompleks iłów (próbka 11), kompleks mułków ilastych (próbka 12) i kompleks mułków (próbka 13), charakteryzujący się stopniowym maleniem od dołu ku górze zawartości frakcji mułkowej, zwłaszcza ziarn 10–60 μm , i zwiększającym się udziałem frakcji iłowej, poniżej 2 μm ;

– środkowy (12,8–16,0 m, próbka 14);

– dolny (16,0–23,5 m) składający się z dwóch kompleksów mułków ilastych (próbki 15 i 16).

Analiza derywatogramów próbek 11–16 oraz ich frakcji iłowej (fig. 3) wykazała, że badane osady składają się z trzech głównych komponentów, tj.: minerałów ilastych, kwarcu i kalcytu. Substancja organiczna należy tu do składników akcesorycznych, a jej zawartość w poszczególnych próbkach mieści się w przedziale 0,5–1,5%. Zawartość kalcytu wynosi w cyklu górnym od 10,0% (próbka 13) do 4,8% (próbka 11), cyklu środkowym – 10,9% i cyklu dolnym – 6,4% (próbka 16) oraz 5,9% (próbka 15). Część kalcytu (przeważająca ilościowo) występuje we frakcji mułkowej, część natomiast (0,5–2,1%) skupiona jest w konkrecjach marglistych. Ponadto w próbce 12 stwierdzono 5% syderytu i ok. 4% dolomitu, w próbkach 11 i 16 – odpowiednio 7% i 3% getytu oraz w próbce 15 ok. 0,5% pirytu.

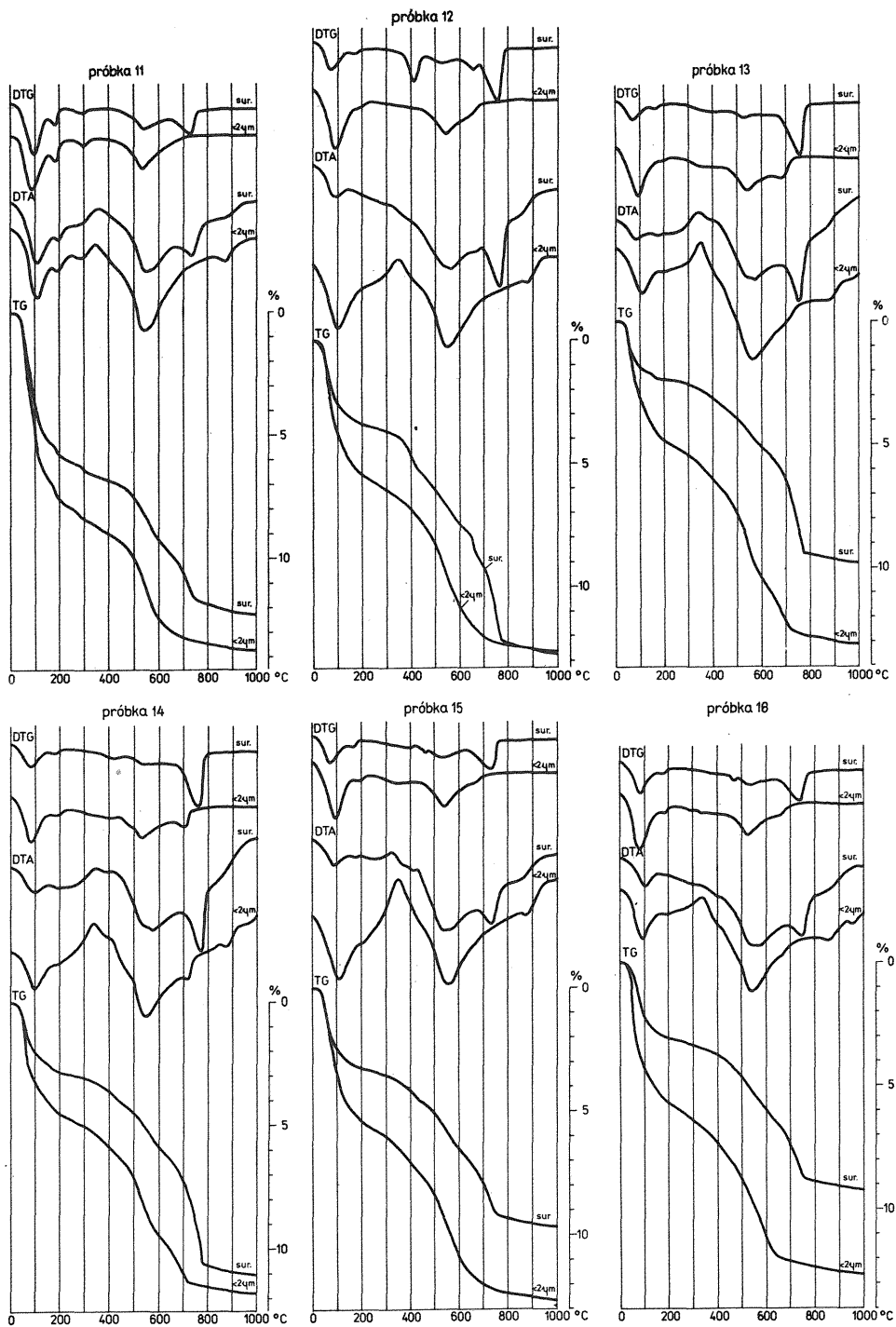


Fig. 3. Derywatogramy próbek osadów z Domańskiego Wierchu i ich frakcji $< 2 \mu\text{m}$
 Derivatograms of raw samples of sediments from Domański Wierch and their $< 2 \mu\text{m}$ fractions

Zawartość minerałów ilastych oszacowano następująco: w osadach cyklu górnego od 35% (kompleks mulków) do 55% (kompleks ilów), w osadach cyklu środkowego 35–40% i w obu próbkach cyklu dolnego po 45%.

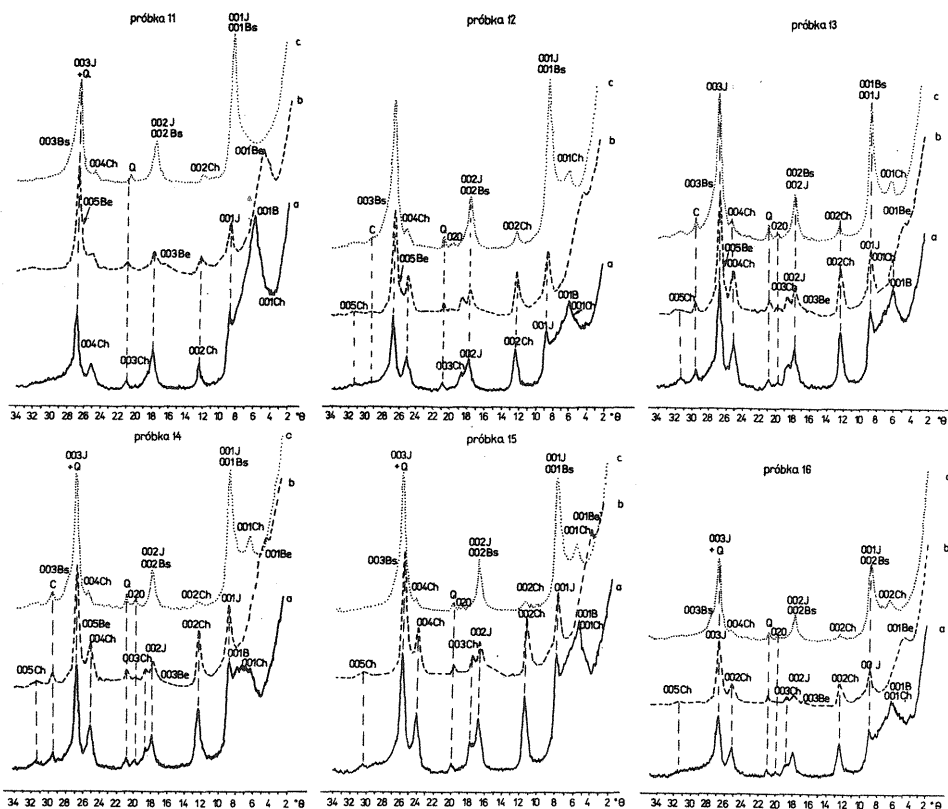


Fig. 4. Dyfraktogramy orientowanych preparatów frakcji $< 2 \mu\text{m}$ próbek z Domańskiego Wierchu
X-ray diffractograms of oriented aggregates of $< 2 \mu\text{m}$ fractions of sediments from Domański Wierch
C – refleksy kalcytu; pozostałe objaśnienia jak na fig. 2
C – calcite; other explanations as in Fig. 2

SKŁAD MINERAŁÓW ILASTYCH

We frakcji poniżej $2 \mu\text{m}$ wszystkich próbek, jak można wnosić z analizy dyfraktogramów (fig. 4), występuje smektyt, chloryt, illit i kwarc oraz – z wyjątkiem próbek 11 i 16 – kalcyt.

Minerały ilaste wykazują cechy strukturalne analogiczne do cech tych minerałów z formacji ilów lignitowych. Smektyt jest reprezentowany podobnie jak w Lipnicy przez beidelit, na co wskazuje niska temperatura dehydroksylacji wynosząca $530\text{--}550^\circ\text{C}$ (fig. 3). Zawiera on kationy dwu- i jednowartościowe na pozycjach wymiennych, przy czym w profilu pionowym obserwuje się wyraźną zmienność w tym zakresie. Chloryt i illit nie wykazują natomiast zmian o charakterze krystalochemicznym.

Osady górnego cyklu sedymentacyjnego. W kompleksie ilów (próbka 11) stosunki ilościowe beidelit:chloryt:illit wynoszą 81:6:13, przy czym beidelit zawiera największą, spośród wszystkich zbadanych próbek z Domań-

skiego Wierchu, ilość kationów dwuwartościowych na pozycjach wymiennych. Wskazuje na to stosunkowo głęboki efekt endotermiczny na krzywej DTA korespondujący z jeszcze wyraźniejszym efektem ubytku masy na krzywej DTG po stronie wyższych temperatur efektu dehydratacji (fig. 3, próbka 1, frakcja $< 2 \mu\text{m}$).

W kompleksie mułku ilastego (próbka 12) stosunki ilościowe beidelit:chloryt:illit wynoszą 53:23:24, przy czym beidelit zawiera zdecydowanie mniej kationów dwuwartościowych.

W kompleksie mułku (próbka 13) w zespole minerałów ilastych beidelit, chloryt i illit występują prawie w równowadze ilościowej, bowiem ich stosunki wynoszą 31:34:35, przy czym beidelit jest tu najuboższy w dwuwartościowe kationy na pozycjach wymiennych.

Reasumując, w górnym cyklu sedymentacyjnym, który reprezentują wymienione kompleksy, odnotować można następujące zależności. Od dołu ku górze cyklu, w miarę wzrostu zawartości minerałów ilastych obserwuje się wyraźne malenie udziału chlorytu i illitu, a jednocześnie wzrost udziału beidelitu. Równolegle w beidelicie zwiększa się zawartość kationów dwuwartościowych na pozycjach wymiennych. Trudno osądzić czy ma to związek z zawartością kalcytu w osadzie, ale wypada przypomnieć, że zawartość kalcytu maleje od dołu ku górze cyklu sedymentacyjnego. Inaczej mówiąc, jest faktem, że w osadach zawierających najwięcej kalcytu beidelit jest najuboższy w kationy dwuwartościowe, zaś w osadach najuboższych w kalcyt beidelit zawiera najwięcej kationów dwuwartościowych (a więc i Ca) na pozycjach wymiennych.

W osadach środkowego cyklu sedymentacyjnego (próbka 14) wydzielonych jako jeden kompleks mułku ilastego, stosunki ilościowe beidelit:chloryt:illit wynoszą 35:31:34. Występujący tu beidelit zawiera więcej kationów jedno- niż dwuwartościowych, co uwidacznia się wyraźniejszym odmieszaniem pakietów z kationami jedno- i dwuwartościowymi (fig. 4).

Osady dolnego cyklu sedymentacyjnego. W pierwszym kompleksie mułku ilastego (próbka 15) stosunki ilościowe beidelit:chloryt:illit wynoszą 26:37:37, a więc kształtują się podobnie jak w kompleksie mułków cyklu górnego (próbka 13), gdzie beidelitu jest stosunkowo najmniej. W drugim kompleksie mułku ilastego (próbka 16) stosunki te wynoszą 39:33:28. W obu tych kompleksach beidelit zawiera w przewodzie kationy dwuwartościowe na pozycjach wymiennych, choć nie tak znacznej jak w próbce 11 (fig. 3). Tu wypada przypomnieć, że osady cyklu dolnego zawierają ok. 6% kalcytu, tak że znów obserwuje się zbieżność między wartościami kationów wymiennych w beidelicie a wapniowością osadu.

PODSUMOWANIE

Badania składu minerałów ilastych osadów neogenu niecki orawsko-nowotarskiej, oparte na analizie frakcji $< 2 \mu\text{m}$, wykazały obecność beidelitu, chlorytu i illitu, a brak kaolinitu. Minerale te zarówno w formacji ilów lignitowych, jak i warstw z Domańskiego Wierchu wykazują zróżnicowanie proporcji ilościowych w poszczególnych cyklach sedymentacyjnych, jak też i struktury.

Charakterystyka składu mineralnego badanych profili i porównanie ze składem osadów neogenu łądowego innych regionów Polski, zbadanych wcześniej analogiczną metodą, przedstawia się następująco.

W formacji ilów lignitowych głównym minerałem ilastym jest beidelit przeważający ilościowo nad chlorytem i illitem. W cyklu sedymentacyjnym profilu III-6 obserwuje się poprawę uporządkowania struktury chlorytu i wzrost uporządkowania następstw pakietów beidelitu w kierunku od dołu ku górze cyklu, w związku

ze zmniejszeniem się zawartości dwuwartościowych kationów na korzyść jednowartościowych na pozycjach wymiennych. W cyklu sedimentacyjnym profilu I-5 skład i struktura beidelitu są podobne, natomiast chloryt wyróżnia się lepszym uporządkowaniem struktury i grubokrystalicznością. W porównaniu ze składem mineralnym również łądowych (*sensu lato*) neogeńskich osadów serii poznańskiej, zwłaszcza poziomu iłów zielonych i iłów szarych (A. Wiewióra, R. Wyrwicki, 1974, 1976; R. Wyrwicki, A. Wiewióra, 1972, 1976, R. Wyrwicki, 1978), widoczne są następujące podobieństwa i różnice.

Tabela 3

Stosunki ilościowe w zespołach minerałów ilastych

Formacja	Profil	Kompleks	Nr próbki	Szacunkowa zawartość % minerałów ilastych	Stosunki ilościowe		
					beidelit	chloryt	illit
Warstwy z Domańskiego Wierchu	O-7	ił	11	55	81	6	13
		mulek ilasty	12	45	53	23	24
		mulek	13	35	31	34	35
		mulek ilasty	14	35–40	35	31	34
		mulek ilasty	15	45	26	37	37
		mulek ilasty	16	45	39	33	28
Iły lignitowe	III-6	ił lignitowy	1	50–55	62	22	16
		mulek	2	35–40	90	5	5
		mulek piaszczysty	3	25–30	72	21	7
	I-5	ił piaszczysty	9	50–55	69	22	9
		mulek lignitowy	10	40–45	60	30	10

W obu formacjach głównym minerałem ilastym jest beidelit, przy czym w osadach mulkowych jego struktura jest lepiej uporządkowana niż w iłach bogatych w minerały ilaste, w których struktura beidelitu jest najczęściej bardzo nieuporządkowana. W obu formacjach beidelitowi towarzyszy illit, przy czym w iłach poznańskich jest go więcej i w stosunkach ilościowych zajmuje on drugie miejsce. Do istotnych różnic należy zaliczyć względnie duży udział chlorytu w formacji iłów lignitowych – podczas gdy w iłach poznańskich są go zaledwie ilości śladowe – brak kaolinitu, który na Niżu w stosunkach ilościowych zajmuje trzecie miejsce, a w Polsce południowo-zachodniej, w bliskości obszarów alimentacyjnych, jest głównym składnikiem minerałów ilastych i osadów. To ostatnie porównanie może wskazywać na dominację wietrzenia mechanicznego skał na obszarach alimentacyjnych niecki orawsko-nowotarskiej. Kończąc powyższe porównania należy dodać, że osady ilaste obu formacji są bezwapienne.

W warstwach z Domańskiego Wierchu mniej lub bardziej wapnistych, płytko występujących (takie były przedmiotem badań autorów), których pozycja stratygraficzna nie jest do końca wyjaśniona i oscyluje od miocenu przez pliocen do wczesnego czwartorzędu (L. Watycha, 1976) stwierdzono beidelit, o równie zmiennej strukturze i kationach wymiennych jak w iłach lignitowych, chloryt i illit. Stosunki ilościowe między tymi minerałami są jednak zmienne. Udział beidelitu (B) wynosi 26–81%, chlorytu – 6–37%, a illitu – 13–37% zawartości minerałów

ilastych. Tworzą one trzy zespoły: beidelit–illit–chloryt, w którym $B \gg J > Ch$ i $B > J \geq Ch$, beidelit–chloryt–illit, w którym $B \geq Ch > J$, oraz illit–chloryt–beidelit, w którym $J \geq Ch > B$ i $J = Ch > B$. Takich zespołów w osadach neogenu pozakarpacciego dotychczas nie stwierdzono. Jeśli uznać wiek badanych osadów Domańskiego Wierchu za plioceński, to odpowiadające im wiekowo osady poziomu iłów płomienistych serii poznańskiej zawierają następujące zespoły minerałów ilastych: beidelit–illit–kaolinit, beidelit–kaolinit–illit i dodatkowo w południowo-zachodnim krańcu basenu sedymentacyjnego iłów poznańskich kaolinit–beidelit–illit i kaolinit–illit–beidelit, przy czym osady te są bezwapienne. Wniosek wypływający z powyższego porównania wskazuje brak analogii badanych warstw z Domańskiego Wierchu z plioceńskimi osadami spoza obszaru karpacciego.

Różnice w składzie minerałów ilastych neogeńskiej formacji iłów lignitowych i warstw z Domańskiego Wierchu oraz kierunki zróżnicowań w badanych cyklach sedymentacyjnych poszczególnych profili najlepiej, zdaniem autorów, obrazują dane zestawione w tab. 3.

Z przeprowadzonych badań i studiów porównawczych wynika, że osady ilaste formacji iłów lignitowych, bezwapienne, lecz zawierające do kilkunastu procent substancji organicznej, mają jeden tylko zespół minerałów ilastych beidelit–chloryt–illit. Niewątpliwie młodsze od nich osady ilaste z Domańskiego Wierchu, wapienste i prawie bez substancji organicznej, zawierają ten sam skład minerałów ilastych, lecz w zupełnie odmiennych proporcjach ilościowych. Tworzą one zespoły: beidelit–illit–chloryt, beidelit–chloryt–illit oraz illit–chloryt–beidelit. Wymienione zespoły nie mają odpowiedników w osadach neogenu obszarów Polski pozakarpacciej.

Zakład Nauk Geologicznych PAN
Instytut Geologii Podstawowej
Uniwersytetu Warszawskiego
Warszawa, al. Zwirki i Wigury 93
Nadesłano dnia 7 maja 1979 r.

PIŚMIENNICTWO

- BIRKENMAJER K. (1954) – Sprawozdanie z badań geologicznych przeprowadzonych nad neogenem na Podhalu w latach 1949–1951. Biul. Inst. Geol., **86**, p. 59–79. Warszawa.
- ŁAŃCUCKA-ŚRODONIOWA M. (1965) – Wstępne wyniki badań paleobotanicznych nad neogenem Domańskiego Wierchu i Orawy. Roczn. Pol. Tow. Geol., **35**, p. 362–365, z. 3. Kraków.
- WATYCHA L. (1976) – Neogen niecki orawsko-nowotarskiej. Kwart. Geol., **20**, p. 575–587, nr 3. Warszawa.
- WOŹNY E. (1976) – Stratygrafia młodszego trzeciorzędu niecki orawsko-nowotarskiej na podstawie makrofauny słodkowodnej i lądowej. Kwart. Geol., **20**, p. 589–595, nr 3. Warszawa.
- WIEWIÓRA A., WYRWICKI R. (1974) – Minerale ilaste poziomu iłów płomienistych serii poznańskiej. Kwart. Geol., **18**, p. 615–635, nr 3. Warszawa.
- WIEWIÓRA A., WYRWICKI R. (1976) – Beidelit osadów serii poznańskiej. Kwart. Geol., **20**, p. 331–341, nr 2. Warszawa.
- WYRWICKI R., WIEWIÓRA A. (1972) – Minerale ilaste osadów serii poznańskiej z profilu Mastki. Kwart. Geol., **16**, p. 695–710, nr 3. Warszawa.

- WYRWICKI R., WIEWIÓRA A. (1976) — Minerale ilaste osadów serii poznańskiej z profilu Rogaczewo. Kwart. Geol., 20, p. 823–837, nr 4. Warszawa.
- WYRWICKI R. (1978) — Skład mineralny a własności surowcowe ilów neogenu południowej części Ziemi Lubuskiej. Kwart. Geol., 22, p. 255–268, nr 2. Warszawa.

Анджей ВЕВЮРА, Рышард ВЫРВИЦКИ

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ НЕОГЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ОРАВСКО-НОВОТАРГСКОЙ ВПАДИНЕ

Резюме

Объектом изучения служили глинистые минералы формации лигнитовых глин из Липницы Велькой и более молодых пластов Доманьского Верха. Породы из Липницы Велькой представлены безизвестковыми суглинками, песчаными глинами, глинами и лигнитовыми глинами, а отложения Доманьского Верха представлены известковыми суглинками, глинистыми суглинками и глинами. Образцы этих пород изучались дериватографическими и гранулометрическими методами. Полученная фракция <math>< 2 \mu\text{m}</math> была поддана дериватографическому и рентгеноструктурному анализу.

Гранулометрические измерения (таб. 1 и 2) выявили большую фракционную разнородность исследуемых пластов и цикличную изменчивость седиментационных условий.

Отложения Липницы Велькой состоят из глинистых минералов, кварца и органического материала (фиг. 1), а отложения Доманьского Верха — из глинистых минералов, кварца и кальцита, органического вещества в них очень немного (фиг. 3). Обнаружены также изредка сидерит, доломит, гетит и пирит.

Содержание глинистых минералов в изучавшихся образцах составляет от 25% в суглинках до 55% в глинах. В глинистой фракции во всех образцах (фиг. 2 и 4) обнаружен бейделлит, хлорит и иллит в различных количественных соотношениях (таб. 3) и разной кристалличности.

В формации лигнитовых глин главным глинистым минералом является бейделлит, количественно доминирующий над хлоритом, который в свою очередь встречается в больших скоплениях, чем иллит. В седиментационном цикле разреза III-6 наблюдается возрастание упорядоченности структуры хлорита и неупорядоченности структуры бейделлита вследствие уменьшения доминанции двухвалентных катионов над одновалентными в процессе обмена (фиг. 1 и 2, образцы 1–3). В седиментационном цикле разреза I–5 бейделлит и хлорит отличаются упорядоченностью структуры (фиг. 2, образцы 9 и 10).

В отложениях Доманьского Верха все три глинистых минерала уравновешены по количественному содержанию за исключением образца 11, относящегося к самым молодым отложениям, и образца 14 из середины разреза, в которых бейделлит количественно преобладает над хлоритом и иллитом (таб. 3).

Группа глинистых минералов бейделлит > хлорит > иллит в безизвестковых отложениях лигнитовых глин, количественно дифференцированные совокупности тех же минералов в известковых отложениях Доманьского Верха и отсутствие каолинита, явно отличны от групп глинистых минералов континентальных пород неогена Польской низменности.

Andrzej WIEWIÓRA, Ryszard WYRWICKI

CLAY MINERALS OF THE NEOGENE SEDIMENTS IN THE
ORAWA-NOWY TARG BASIN

S u m m a r y

Neogene sediments of the lignite clayey formation (noncalcareous silts and clays) from Lipnica Wielka and clayey sediments from Domański Wierch (calcareous silts and clays) were subjected to derivatographic and granulometric analyses. Minus 2 μm fractions were analysed by the DTA and X-Ray methods.

Granulometric data (Table 1 and 2) indicate marked fractional differentiation of the studied strata and they prove cyclic changes of the sedimentation environment.

The sediments from Lipnica Wielka are composed of clay minerals, quartz and organic matter (fig. 1) and those from the Domański Wierch – of clay minerals, quartz and calcite. The latter are nearly organic matter-free (fig. 3) but sometimes they contain siderite, dolomite, geothite and pyrite.

The clay minerals content is varying from 25 per cent in silts to 55 per cents in clays. In the clay fraction of all the studied samples were identified the following minerals: beidellite, chlorite and illite. They vary, however, with respect to the proportions and crystallinity.

In the formation of the lignite clays the major clay mineral is beidellite prevailing quantitatively over chlorite, but chlorite occurs in higher concentrations than illite. In the sedimentation cycle of the profile labelled III-b, it may be observed increase in the structure order of chlorite and decrease in the structure order of beidellite, related to the changes in its interlayer space (fig. 1 and 2, samples 1–3). In the sedimentation cycle of the profile labelled I-5, the beidellite and chlorite are characterised by the relatively well-ordered structures (fig. 2, samples 9 and 10).

In the sediments of the Domański Wierch, proportions between clay minerals are nearly equal. The exceptions are here sample 11 representing the youngest sediments and sample 14 from the middle of the profile, where beidellite prevails quantitatively over chlorite and illite (Table 3).

One distinguished assemblage of clay minerals: beidellite > chlorite > illite in the noncalcareous lignite clay sediments, quantitatively differentiated assemblages of the quantitatively the same minerals in the calcareous sediments of the Domański Wierch and absence of kaolinite are clearly different from the clay minerals assemblages of the terrestrial Neogene sediments of the Polish Lowland.

Translated by A. Wiewióra