

## MINERAŁY ILASTE W PIASKOWCACH KARBONU Z POŁUDNIOWO-WSCHODNIEJ CZĘŚCI BASENU LUBELSKIEGO JAKO WSKAŹNIKI PALEOTEMPERATUR DIAGENEZY

### CLAY MINERALS IN THE CARBONIFEROUS SANDSTONES OF THE SOUTHEASTERN PART OF THE LUBLIN BASIN AS PALEOTEMPERATURE INDICATORS OF DIAGENESIS

ALEKSANDRA KOZŁOWSKA<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Minerale ilaste należą do głównych składników spoiwa piaskowców karbonu w basenie lubelskim. Wśród nich wyróżniono minerały allogeniczne wchodzące w skład matriksu oraz minerały autigeniczne tworzące cementy. W pracy wykorzystano następujące metody badawcze: mikroskop polaryzacyjny, katodoluminescencję, skaningowy mikroskop elektronowy, analizę rentgenograficzną, badania spektroskopowe w podczerwieni oraz oznaczenia izotopowe wieku K/Ar diagenetycznego illitu. Głównymi autigenicznymi minerałami ilastymi w piaskowcach karbonu są minerały podgrupy kaolinitu – robakowaty kaolinit oraz blokowe: kaolinit i dickit. W mniejszej ilości występują: illit włóknisty, chloryty oraz minerał mieszanopakietowy illit/smektyt. W eodiagenecie krystalizowały kaolinit robakowaty i chloryty w obwódkach. W mezodiagenecie w temperaturze powyżej 50°C tworzyły się blokowy kaolinit i dickit, minerał mieszanopakietowy illit/smektyt oraz illit włóknisty. Transformacja kaolinitu w dickit wskazuje na temperaturę około 120°C. Oznaczenie wieku K-Ar krystalizacji diagenetycznego illitu – około 260 mln lat – sugeruje, że osady karbonu osiągnęły maksymalne temperatury około 160°C we wczesnym permie.

**Słowa kluczowe:** minerały ilaste, piaskowce, paleotemperatury, karbon, basen lubelski.

**Abstract.** Clay minerals are the main components of the Carboniferous sandstones cement in the Lublin Basin. The allogenic minerals included in the matrix and authigenic minerals forming cements were distinguished among clay minerals. The following research methods were used in the paper: polarizing microscope, cathodoluminescence, scanning electron microscope, X-ray diffraction analyses, infrared studies and isotopic age K-Ar of diagenetic illite. The main authigenic clay minerals in the Carboniferous sandstones are kaolinite subgroup minerals – vermiform kaolinite and blocky kaolinite and dickite. In a smaller amounts are: fibrous illite, chlorites and illite/smectite mixed-layered mineral. Vermiform kaolinite and chlorite rims were crystallized in eodiagenesis. Blocky kaolinite and dickite, illite/smectite mixed-layered minerals and fibrous illite were formed above 50°C in mezodiagenesis. The transformation of kaolinite to dickite indicates the temperature at about 120°C. Determination of the K-Ar age of crystallization of the diagenetic illite – about 260 My ago suggests that the Carboniferous deposits have reached the maximum temperature of about 160°C in the Early Permian.

**Key words:** clay minerals, sandstones, paleotemperatures, Carboniferous, Lublin Basin.

---

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: [aleksandra.kozlowska@pgi.gov.pl](mailto:aleksandra.kozlowska@pgi.gov.pl)

## WSTĘP

W pracy przedstawiono najnowsze wyniki badań petrograficznych, mineralogicznych i geochemicznych minerałów ilastych z piaskowców karbonu w strefie od Zamościa do granicy z Ukrainą. Poza analizami w mikroskopie polaryzacyjnym, w skaningowym mikroskopie elektronowym i rentgeno-

graficznymi, wykonano badania spektroskopowe w podczerwieni oraz oznaczenia wieku K-Ar illitu diagenetycznego. Badaniami objęto osady karbonu z ośmiu głębokich otworów wiertniczych: Grabowiec IG 4, Komarów IG 1, Korczmin IG 3, Ruskie Piaski IG 2, Terebin IG 1, IG 4 i IG 5 oraz Tyśzowce IG 1 (fig. 1). Osady karbonu w tym rejonie leżą bezpośrednio na dewonie, a przykryte są utworami jury lub kredy. Strop osadów karbonu obniża się w kierunku północno-zachodu od 438,0 m w otworze wiertniczym Korczmin IG 3 do 1151,5 m w otworze wiertniczym Ruskie Piaski IG 2. Miąższość utworów karbonu wynosi od 726,5 m w otworze wiertniczym Terebin IG 5 do 1430,0 m w otworze wiertniczym Ruskie Piaski IG 2. Analizowane piaskowce reprezentują osady wieku wizen środkowy–westfal B (Waksmundzka 2007a, b; 2008). Tworzyły się one w warunkach koryta rzeki i delty, rzecznej i deltowej równi zalewowej oraz stożków krewasowych.

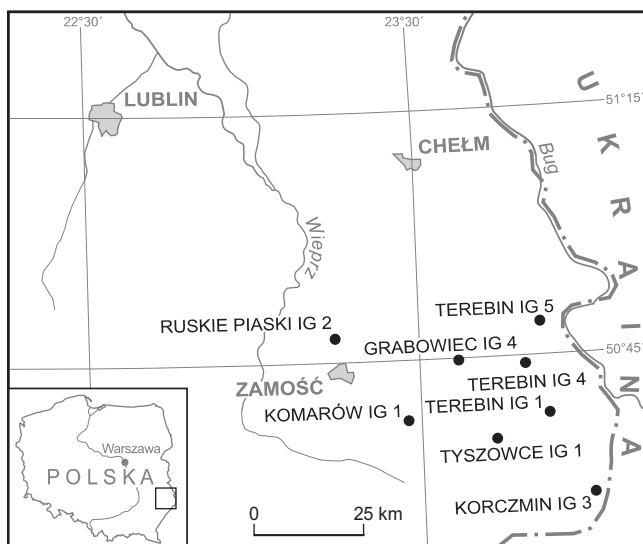


Fig. 1. Mapa lokalizacyjna otworów wiertniczych

Location map of boreholes

## METODY BADAŃ

Analizę mikroskopową płytek cienkich wykonano za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego typu Optiphot 2 firmy Nikon. Próbkę piaskowców poddano analizie planimetrycznej metodą punktową, licząc do 300 punktów, przy użyciu stolika integracyjnego angielskiej firmy Prior. Wydzielenia mikrolitofacjalne piaskowców wykonano w oparciu o klasyfikację Dotta zmodyfikowaną przez Pettijona in. (1972) z dalszymi zmianami Jaworowskiego (1987).

Analizę katodoluminescencyjną (CL) wykonano na angielskiej aparaturze z zimną katodą, model CCL 8200 mk 3, firmy Cambridge Image Technology Ltd, pod kierunkiem prof. dr hab. M. Sikorskiej.

Wybrane próbki okruczowe piaskowców napyłone węglem, a następnie złotem, poddano obserwacjom w skaningowym mikroskopie elektronowym typu LEO 1430, z którym współpracuje mikrosonda energetyczna EDS firmy Oxford Instruments. Badania wykonano pod kierunkiem L. Giro.

Badania rentgenograficzne przeprowadziła W. Narkiewicz na dyfraktometrze rentgenowskim firmy Philips X'Pert PW 3020 z lampą Cu i detektorem półprzewodnikowym. Skład fazowy próbek został określony na podstawie położenia pików i porównania ich z wzorcami JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Zbadano minerały ilaste wyseparowane z piaskowców zgodnie z techniką opi-

saną w publikacji Moora i Reynolds, Jr. (1989). Z próbek zawierających minerały podgrupy kaolinitu wydzielono frakcje ilaste  $<2 \mu\text{m}$  i  $>2 \mu\text{m}$ , a z próbek z illitem włóknistym frakcje  $<0,2 \mu\text{m}$  i  $<0,3 \mu\text{m}$ . Próbkę zawierającą illit analizowane były w preparatach orientowanych wykonanych w stanie powietrzno-suchym, glikolowanane i prażone z reestracją refleksów w zakresie kątowym  $0-30^\circ 2\theta$  i  $19-34^\circ 2\theta$ .

Badania spektroskopowe w podczerwieni wykonane zostały pod kierunkiem prof. dr hab. Michałika w Instytucie Nauk Geologicznych na Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie. Użyto spektrometru jednowiązkowego FT-IR FTS135, w zakresie od 400 do  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , ze szczególnym zwróceniem uwagi na zakres  $3000-4000 \text{ cm}^{-1}$  (rejon drgań rozciągających grup OH). Preparaty sporządzono metodą pastylkową. Pastylki wykonano z mieszaniny w stosunku 0,8 mg suchej próbki do 300 mg uprzednio wyprażonego bromku potasu. Próbkę po umieszczeniu w pierścieniu o średnicy 13 mm była prasowana pod ciśnieniem  $100 \text{ KG/cm}^2$  w warunkach zbliżonych do próżni.

Oznaczenie izotopowego wieku K-Ar we włóknistym illicie wykonali S. Hałas i A. Wójtowicz, w Pracowni Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki na Uniwersytecie im. Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Pomiar argonu i potasu wykonano techniką rozcieńczenia izotopowego (Hałas, 2001).

Ekstrakcję i pomiar ilości argonu w badanym mineralu przeprowadzono na lubelskiej aparaturze będącej hermetycznym układem próżniowym (Hałas, Durakiewicz, 1997). Pomiar koncentracji argonu prowadzi się z niepewnością względną od 0,2 do 0,5%. Uzyskana mieszanina znacznika  $^{41}\text{K}$  z pota-

sem naturalnym próbki w postaci ciekłej była analizowana na spektrometrze mas ze źródłem termoemisyjnym (Zinkiewicz, 1980). Uzyskane niepewności względne wyznaczania zawartości potasu są rzędu 0,1%.

## CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNA PIASKOWCÓW

Piaskowce są reprezentowane przez arenity i waki subarkozowe, kwarcowe i sublityczne oraz sporadycznie przez waki arkozowe. Arenity charakteryzują się strukturą od drobno- do gruboziarnistej, miejscami bardzo drobnoziarnistą i teksturą beżładną. Waki są reprezentowane przez piaskowce bardzo drobno- i drobnoziarniste, sporadycznie średnioziarniste. Tekstura tych piaskowców bardzo często jest kierunkowa, podkreślona ułożeniem materii organicznej, syderytu i blaszek łyszczyków. Głównym składnikiem mineralnym szkieletu ziarnowego badanych piaskowców jest kwarc (około 50–60% obj. skały). Skalenie występują w zmiennej ilości, przeciętnie około 5% obj. Skalenie potasowe przeważają ilościowo nad plagioklazami. Ponadto notowano blaszki łyszczyków, głównie muskowitu i biotyty oraz chlorytu, który często jest produktem przeobrażenia biotyty. Zawartość łyszczyków w piaskowcach jest zmienna (od 0 do 20% obj. skały). W badanych piaskowcach stwierdzono również obecność minerałów ciężkich: cyrkonu, apatyty, tytanitu i rutylu. Kolejnym składnikiem szkieletu ziarnowego są litoklasty, stanowiące około 5% obj. skał, maksymalnie 18%. Wśród litoklastów występują okruchy skał magmowych, z przewagą skał wulkanicznych nad głębinowymi. Ponadto, powszechne są okruchy skał metamorficznych, a miejscami występują fragmenty skał osadowych.

Spoiwo piaskowców zbudowane jest z matriksu i/lub cementu. Matriks najczęściej tworzą detrytyczne minerały ilaste lub ich mieszanina z pyłem kwarcowym. Cement jest natomiast zbudowany z minerałów diagenetycznych, wśród których minerały ilaste należą do głównych, obok kwarcu i węglanów. Autigeniczny kwarc występuje w formie obwódek syntaksjalnych na ziarnach kwarcu, natomiast węglany tworzą cement porowy reprezentowany przez: Fe-kalcyt, ankeryt i syderyt.

### MINERAŁY ILASTE

Minerały ilaste są jednym z głównych składników spoiwa piaskowców, a ich zawartość waha się od 1 do ponad 40% obj. Spoiwa ilaste często stanowią mieszaninę minerałów allogenicznych z autigenicznymi, które w większości przypadków są trudne do rozpoznania. W badanych piaskowcach karbońskich powszechnym autigenicznym minerałem ilastym rozpoznawalnym pod mikroskopem jest kaolinit, tworzący formy książeczkowe. Obserwacje w SEM potwierdziły występowanie autigenicznego kaolinitu oraz

ujawniły obecność illitu i chlorytów, natomiast badania rentgenograficzne wykazały obecność minerału mieszanopakietowego typu illit/smektyt.

### Kaolinit

Stosowana w artykule nazwa kaolinit obejmuje minerały podgrupy kaolinitu, m.in. kaolinit i dickit (Stoch, 1974). Kaolinit jest głównym minerałem ilastym piaskowców karbonu, a jego zawartość wynosi około 3% obj., maksymalnie 11,3% obj. Morfologia osobników kaolinitu wskazuje na jego krystalizowanie *in situ*. W piaskowcach często obserwuje się obecność porów o dużych rozmiarach wypełnionych kaolinitem, powstałych zapewne w wyniku rozpuszczania ziaren skaleni (tabl. I, fig. 1, 2). Ponadto powszechnie występuje kaolinit w sąsiedztwie blaszek muskowitu, jako produkt ich przeobrażenia (tabl. I, fig. 3). W katodoluminescencji kaolinit wykazuje świecenie w barwie ciemnoniebieskiej (tabl. I, fig. 2). Obserwacje mikroskopowe wskazują, że część kaolinitu mogła tworzyć się jednocześnie z obwódkami kwarcu autigenicznego, a część przed i po ich utworzeniu. Wczesna generacja syderytu krystalizowała przed utworzeniem się kaolinitu, natomiast ankeryt i Fe-kalcyt zastępują kaolinit. W analizowanych piaskowcach kaolinit został częściowo przeobrażony w illit włóknisty (tabl. I, fig. 5).

Autigeniczne kryształy kaolinitu są dobrze widoczne w płytkach cienkich, a ich wielkość najczęściej wynosi 1–20  $\mu\text{m}$ . Kaolinit występuje w postaci płytkowych agregatów, które w obrazie SEM widoczne są jako pseudoheksagonalne kryształy tworzące charakterystyczne formy książeczkowe. Wyróżniono dwa typy morfologiczne kaolinitu: kaolinit robakowaty i kaolinit blokowy (Kozłowska, 2004). Kaolinit robakowaty (tabl. I, fig. 4) w postaci płytkowych kryształów często o nieregularnych krawędziach, tworzy agregaty rozciągające się zwykle krzywolinijnie na długości do kilkuset mikrometrów. Kaolinit blokowy (tabl. I, fig. 4) w stosunku do kaolinitu robakowatego najczęściej jest drobniej wykrystalizowany i składa się z płytek o gładkich krawędziach, które tworzą skupienia o niewielkiej rozciągłości. Bardzo często obserwuje się formy pośrednie między kaolinitem robakowatym a kaolinitem blokowym, zaliczone tu do kaolinitu blokowego, złożone z przewarstwiających się płytek cienkich i grubych.

Kaolinity robakowaty i blokowy obserwowane są w całym profilu piaskowców karbońskich. Dane literaturowe sugerują, że w formie blokowej często wykształcony bywa dic-

kit (Ehrenberg i in. 1993; Osborne i in. 1994; Macaulay i in., 1993). W celu identyfikacji dickitu wykonano badania w podczerwieni frakcji  $<2 \mu\text{m}$  oraz  $2-10 \mu\text{m}$  lub  $2-20 \mu\text{m}$  z wybranych próbek piaskowców karbońskich. Metodę tę poleca m.in. Ehrenberg (1993) jako najbardziej czułą w odróżnianiu widm drgań rozciągających grup OH w zakresie od  $3700$  do  $3600 \text{ cm}^{-1}$  (Stoch, 1974; Russel, 1987). Dobrze wykrywalny kaolinit wykazuje silną absorpcję przy  $3697 \text{ cm}^{-1}$  i średnią przy  $3620 \text{ cm}^{-1}$  oraz dwa refleksy o słabej intensywności przy  $3669$  i  $3652 \text{ cm}^{-1}$ . Dickit charakteryzuje się natomiast silną absorpcją przy  $3621 \text{ cm}^{-1}$  i dwoma średnimi przy  $3704$  i  $3654 \text{ cm}^{-1}$  (Ehrenberg i in., 1993). W analizie w podczerwieni słabe uporządkowanie kaolinitu jest zauważalne właśnie w rejonie drgań rozciągających grup OH, w którym refleksy około  $3700$  i  $3620 \text{ cm}^{-1}$  są zasadniczo niezmiennie, natomiast dwa refleksy  $3669$  i  $3652 \text{ cm}^{-1}$  zostają zastąpione przez jeden  $3653 \text{ cm}^{-1}$  (Russel, 1987).

Widma absorpcyjne w podczerwieni w zakresie  $3060-3700 \text{ cm}^{-1}$  badanych minerałów podgrupy kaolinitu odpowiadają widmom wzorcowym dickitu oraz kaolinitu (fig. 2A, B). Porównanie uzyskanych widm podczerwieni z wzorcami widm mechanicznych mieszanin o różnych stosunkach procentowych uporządkowanego kaolinitu i uporządkowanego dickitu (Ehrenberg i in., 1993; Beaufort

i in., 1998) ujawniło jednak występowanie przerostów kaolinitu z dickiem, w większości analizowanych próbek (tab. 1).

W profilach otworów wiertniczych Ruskie Piaski IG 2 (fig. 2A) oraz Tyszowce IG 1, na różnych głębokościach, zarówno we frakcjach  $<2 \mu\text{m}$  jak i  $2-10 \mu\text{m}$ , stwierdzono przerosty dickitu z kaolinitem, o zawartości dickitu około 50%. W profilach otworów wiertniczych Terebin IG 1 (fig. 2B) oraz Grabowiec IG 4, w drobniejszej i grubszej frakcji ilastej z próbek na mniejszej głębokości występuje dickit, natomiast głębiej – stwierdzono przerosty kaolinitu z dickiem o zawartości dickitu od 20 do 70%. Odwrotną zależność odnotowano w profilu otworu wiertniczego Komarów IG 1. Płycej występuje mieszanina kaolinitu z dickiem o zawartości dickitu 40% we frakcji  $<2 \mu\text{m}$  i 80% we frakcji  $2-10 \mu\text{m}$ , a głębiej – dickit. W próbce z otworu wiertniczego Korczmin IG 3 w obu frakcjach występuje dickit, a w próbce z otworu wiertniczego Terebin IG 5 – kaolinit. W analizowanych piaskowcach karbonu południowo-wschodniej części basenu lubelskiego uzyskane wyniki badań wskazują na objętościową przewagę dickitu nad kaolinitem.

### Illit

Illit występuje w formie bardzo drobnych płytek, przypominających listewki. Otacza on ziarna detrytyczne i wypełnia przestrzenie międzyziarnowe w badanych piaskowcach. Wykonano analizy rentgenograficzne illitu we frakcjach  $<0,2 \mu\text{m}$  i  $<0,3 \mu\text{m}$  wydzielonych z piaskowców. Na dyfraktogramach w zakresie kątowym  $0-30^\circ 2\theta$  widoczne są refleksy około  $10 \text{ \AA}$  i  $5 \text{ \AA}$  (fig. 3). Identyfikacja politypów illitu na dyfraktogramach w zakresie kątowym  $19-34^\circ 2\theta$  wykazała obecność odmiany 1M, której przypisywane jest pochodzenie diagenetyczne (Stoch, 1974; Środoń, 1996; Grathoff i in., 2001) oraz odmiany 2M1 wskazującej na pochodzenie detrytyczne (fig. 4). Badania w SEM umożliwiają szczegółowe obserwacje autigenicznych krystalitów illitu. Analizowane krystality najczęściej mają postacie wydłużonych listewek oraz igiełek i włókien (tabl. I, fig. 5, 6). Stwierdzone zostało narastanie igiełkowego i włóknistego illitu na illicie blaszkowym, cemente kwarcowym (tabl. I, fig. 6), węglanowym oraz na kaolinicie (tabl. I, fig. 5). Bardzo często włóknisty illit zarasta przestrzenie porowe w piaskowcu, zmniejszając jego przepuszczalność (tabl. I, fig. 6). Włóknisty i igiełkowy illit występuje we wszystkich profilach analizowanych otworów wiertniczych. Najsilniej rozwinięty jest on w piaskowcach otworów wiertniczych: Grabowiec IG 4, Komarów IG 1, Ruskie Piaski IG 2 i Tyszowce IG 1, a nieznacznie słabiej w Terebinie IG 1 i IG 4. W 6 próbkach z tych otworów oznaczono wiek K-Ar krystalizacji illitu (tab. 2).

Przeprowadzone badania wieku wskazują na początek krystalizacji diagenetycznego illitu w permie od  $286,5 \pm 3,4$  mln lat w otworze wiertniczym Komarów IG 1,  $260,8 \pm 2,6$  mln lat w otworze wiertniczym Tyszowce IG 1 (głęb. 1352, 3 m) i  $257,7 \pm 2,6$  mln lat w otworze wiertniczym Ruskie Piaski IG 2, gdzie datowania są prawidłowe według Howera i in. (1963) (tab. 2). Zdaniem tych autorów, w obrębie tej samej próbki

Tabela 1

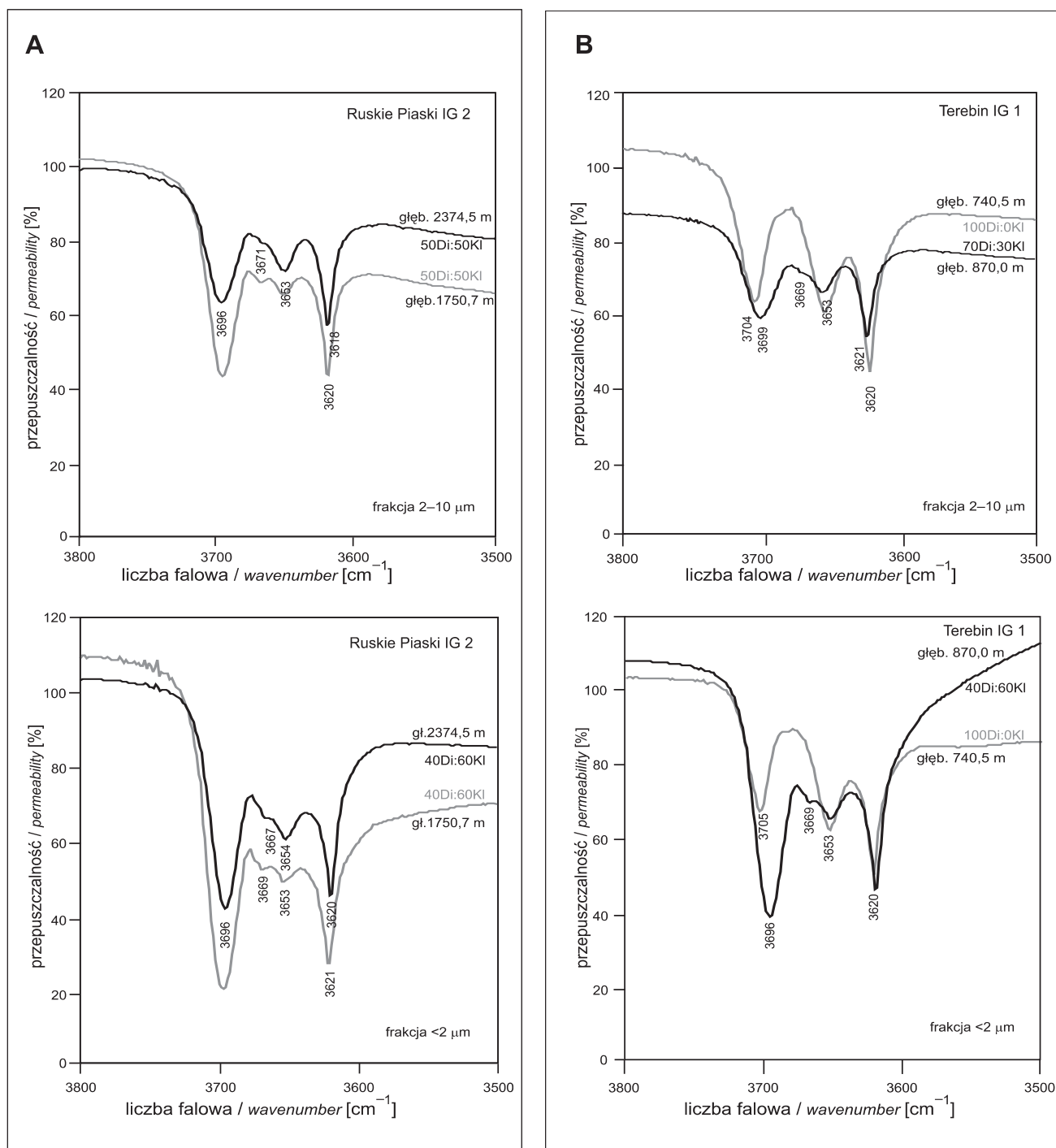
#### Zawartość kaolinitu i dickitu w minerale podgrupy kaolinitu

Content of kaolinite and dickite in a mineral of kaolin subgroup

Otwór wiertniczy	Głębokość [m]	Frakcja [ $\mu\text{m}$ ]	Kl:Di [%]
Grabowiec IG 1	767,5	$<0,2$ 2–20	0:100 20:80
	1040,5	$<0,2$ 2–20	80:20 80:20
Komarów IG 1	1129,0	$<0,2$ 2–10	60:40 20:80
	1323,2	$<0,2$ 2–20	0:100 0:100
Korczmin IG 1	643,9	$<0,2$ 2–10	0:100 20:80
Terebin IG 1	740,5	$<0,2$ 2–10	0:100 0:100
	870,0	$<0,2$ 2–10	60:40 30:70
Terebin IG 5	583,1	$<0,2$ 2–20	100:0 100:0
Tyszowce IG 1	926,0	$<0,2$ 2–10	50:50 50:50
	1170,2	$<0,2$ 2–10	50:50 50:50
Ruskie Piaski IG 2	1750,7	$<0,2$ 2–10	60:40 50:50
	2374,5	$<0,2$ 2–10	60:40 50:50

najdrobniejszej frakcji ziarnowej odpowiada zwykle najstarszy wiek K-Ar. Zbliżone wyniki uzyskano dla illitu z otworów wiertniczych Grabowiec IG 4, Terebin IG 4 oraz Tyssowce IG 1 (głęb. 1602,2 m). Jednak badania wykazują, że

w próbkach tych wiek frakcji drobniejszej jest młodszy od wieku frakcji grubszej. Permski wiek K-Ar krystalizacji illitu diagenetycznego osadów karbońskich w południowo-wschodniej części basenu lubelskiego różni się od wieku

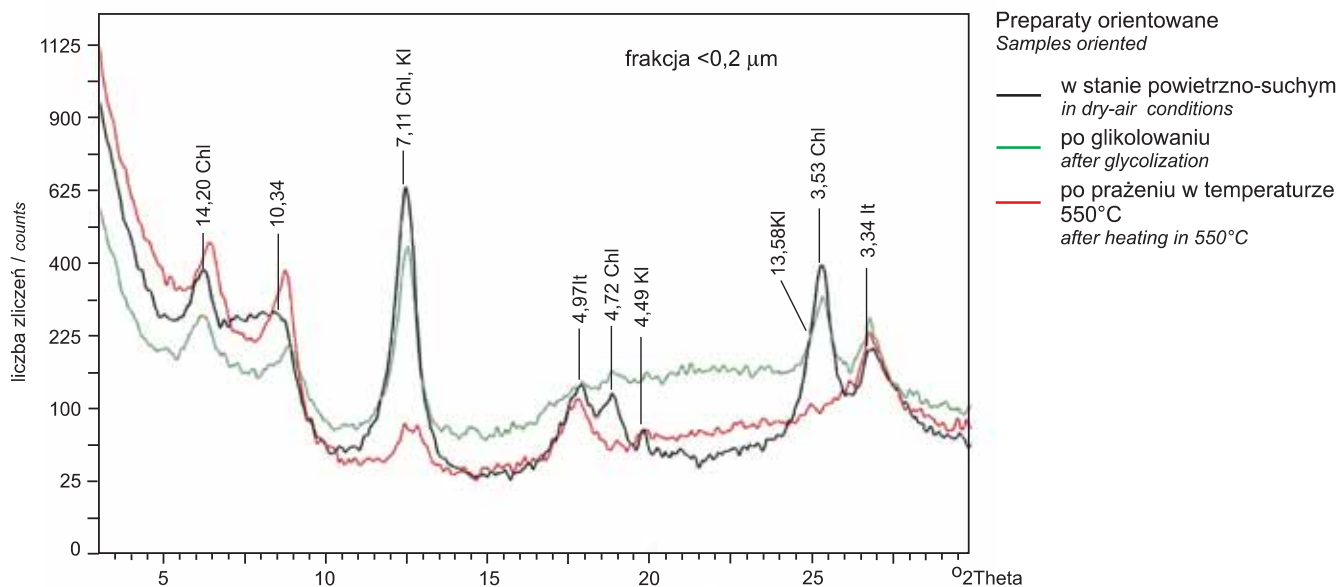


**Fig. 2.** Widma absorpcyjne w podczerwieni kaolinitu i dickitu w rejonie drgań rozciągających grup OH

Zawartość kaolinitu – Kl i dickitu – Di w %; **A** – otwór wiertniczy Ruskie Piaski IG 2; **B** – otwór wiertniczy Terebin IG 1

Infrared spectra of kaolinite and dickite in the hydroxyl stretching band region

Kaolinite – Kl and dickite – Di % content; **A** – Ruskie Piaski IG 2 borehole; **B** – Terebin IG 1 borehole

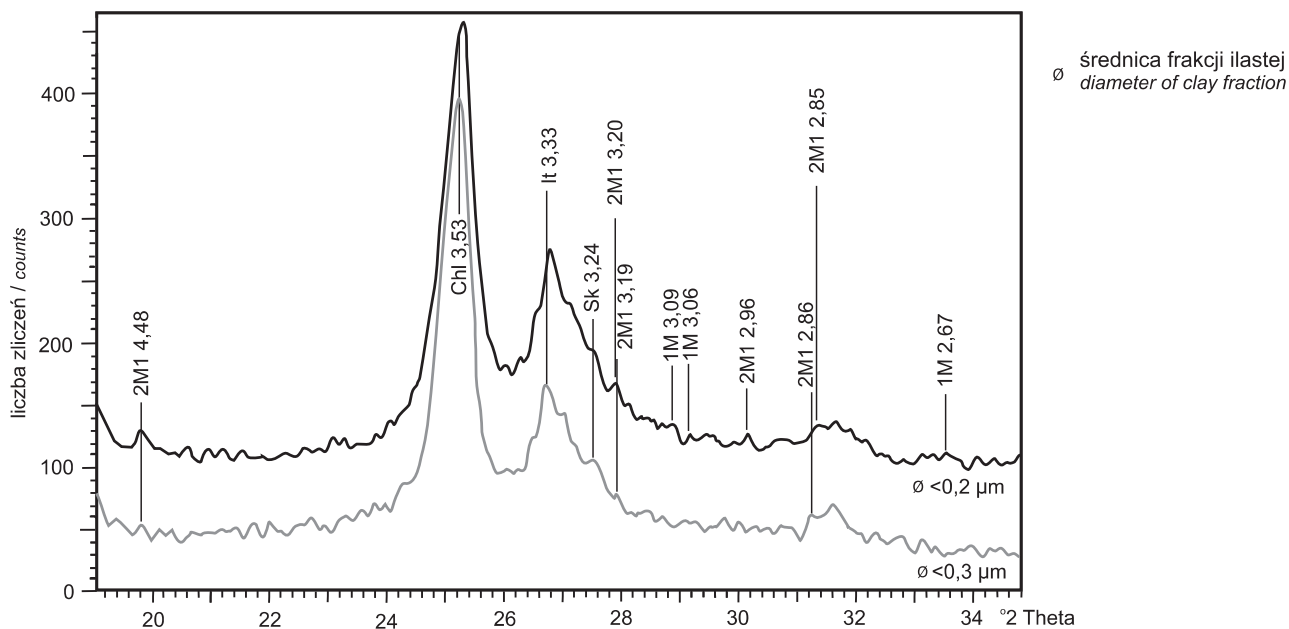


**Fig. 3. Dyfraktogram rentgenowski frakcji ilastej  $<0,2 \mu\text{m}$  piaskowca z otworu wiertniczego Terebin IG 4 z głębokości 496,0 m**

Chl – chloryt, It – illit, KI – kaolinit

XRD diagram of the clay fraction  $<0.2 \mu\text{m}$  of sandstone Terebin IG 4 borehole, depth 496.0 m

Chl – chlorite, It – illite, KI – kaolinite



**Fig. 4. Fragmenty dyfraktogramów rentgenowskich z frakcji ilastych  $<0,2$  i  $<0,3 \mu\text{m}$  piaskowca z otworu wiertniczego Terebin IG 4 z głębokości 496,0 m**

Preparaty orientowane w stanie powietrzno-suchym; wartości d politypów illitu 1M i 2M1 oraz illitu (It), chlorytu (Chl) i skaleni (Sk)

Parts of XRD diagrams of the clay fractions  $<0.2$  and  $<0.3 \mu\text{m}$  of sandstone Terebin IG 4 borehole, depth 496.0 m

Values d of illite polytypes 1M and 2M1, of illite (It), of chlorite (Chl) and of feldspar (Sk)

Tabela 2

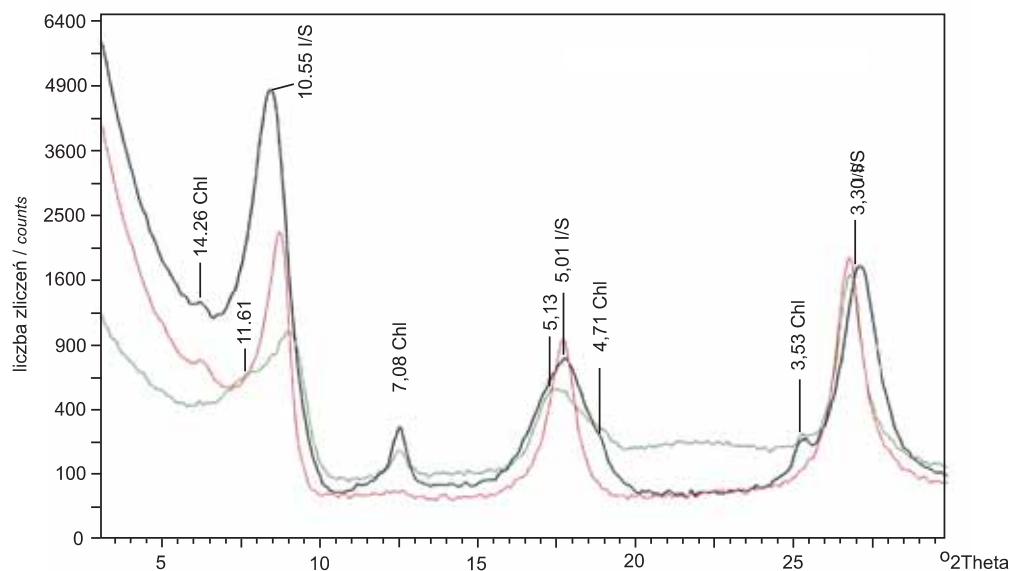
**Wyniki oznaczeń wieku izotopowego K-Ar illitu włóknistego**  
Results of K-Ar isotopic age determinations of fibrous illite

Otwór wiertniczy	Głębokość [m]	Frakcja [ $\mu\text{m}$ ]	K [%]	Radiogeniczny $^{40}\text{Ar}$ [%]	Wiek $\pm\sigma$ [mln lat]
Grabowiec IG 4	881,9	<0,2	3,350	88,2	278,0 $\pm$ 4,0
		<0,3	3,370	81,2	282,1 $\pm$ 4,0
Komarów IG 1	1131,0	<0,2	3,437	88,0	286,5 $\pm$ 3,4
		<0,3	3,370	88,2	284,2 $\pm$ 3,4
Ruskie Piaski IG 2	2350,3	<0,2	5,845	88,6	257,7 $\pm$ 2,6
		0,3	5,934	87,5	251,8 $\pm$ 2,5
Terebin IG 4	496,0	<0,2	3,400	59,6	247,9 $\pm$ 2,6
		<0,3	3,169	62,4	255,6 $\pm$ 2,6
Tyszowce IG 1	1352,3	<0,2	3,648	?	260,8 $\pm$ 2,7
		<0,3	3,681	?	256,8 $\pm$ 3,0
Tyszowce IG 1	1602,2	<0,2	3,883	72,9	273,2 $\pm$ 2,6
		<0,3	4,556	75,2	295,0 $\pm$ 2,6

osadów karbonu w innych obszarach Polski. W piaskowcach karbońskich bloku warszawskiego początek tworzenia się illitu włóknistego szacowany jest na trias górny – jurę środkową (Kozłowska, 2004), a na Pomorzu Zachodnim na jurę dolną (Kozłowska, 2008).

### Chloryty

Większość chlorytów najczęściej występuje w postaci rozproszonej w spoiwie skalnym i jest zaliczana do minerałów allogenicznych. Badania rentgenograficzne wydzielo-



**Fig. 5. Dyfraktogram rentgenowski frakcji ilastej <0,2  $\mu\text{m}$  piaskowca z otworu wiertniczego Ruskie Piaski IG 2, głębokość 2350,3 m**

Chl – chloryt It/S – illit/smektyt; pozostałe objaśnienia na [figurze 3](#)

XRD diagram of the clay fraction <0.2  $\mu\text{m}$  of sandstone Ruskie Piaski IG 2 borehole, depth 2350.3 m

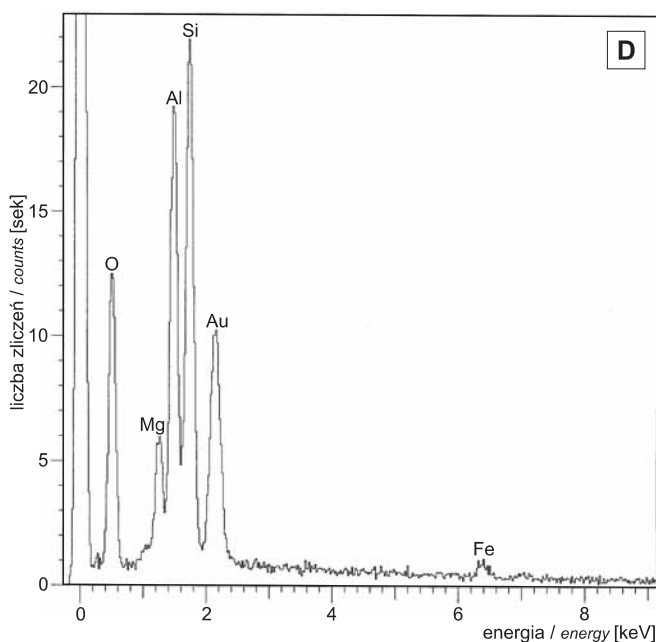
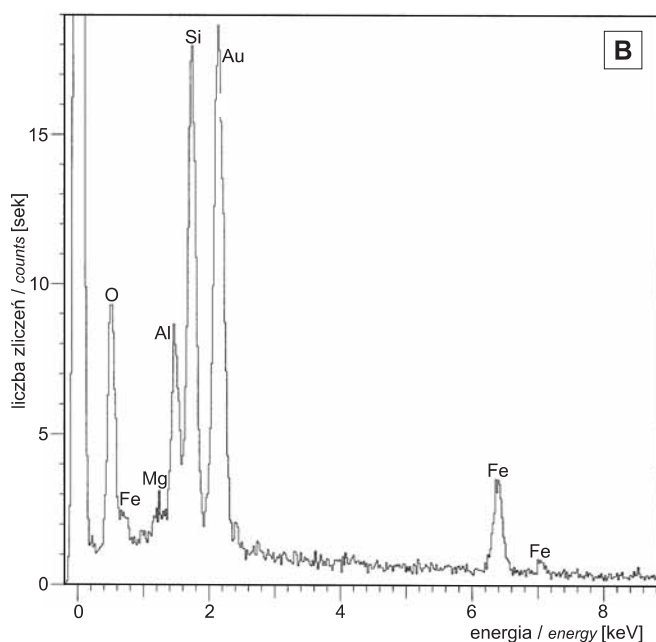
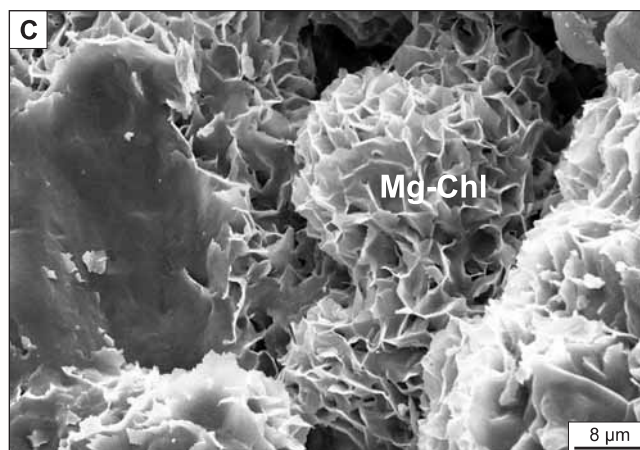
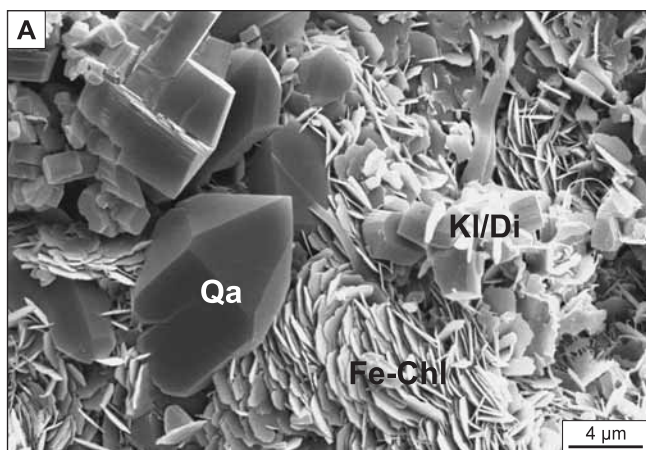
Chl – chlorite and I/S – illite/smectite; for other explanation see [Figure 3](#)

nych frakcji ilastych (<0,2 i <0,3  $\mu\text{m}$ ) potwierdzają obecność chlorytu, głównie żelazistego (fig. 3, 5). Analiza w SEM ujawniła obecność autigenicznego chlorytu występującego w obwódkach na ziarnach detrytycznych oraz wypełniającego przestrzenie porowe. Chloryty tworzące obwódki na ziarnach kwarcu (fig. 6A) zbudowane są z euhedralnych, pseudoheksagonalnych kryształów ustawionych mniej lub bardziej prostopadle do powierzchni ziarn. Bardzo często obserwuje się narastanie na chlorytach autigenicznych kryształów kwarcu oraz kaolinitu (fig. 6A). Chloryty tworzące obwódki charakteryzują się wysoką zawartością żelaza i znacznie niższą magnezu (fig. 6B). Obecność obwódek chlorytowych obserwowano w osadach otworów wiertniczych: Grabowiec IG 4, Terebin IG 1, IG 4 i IG 5 oraz Tyszowce IG 1. Chloryty wypełniające przestrzenie porowe miejscami wykształcone są w formie kulistych rozetek. Krawędzie ich kryształów najczęściej są łukowato wygięte w porównaniu

z kryształami chlorytów tworzących obwódki. Blaszki chlorytów obserwowano na powierzchni kwarcu autigenicznego oraz kaolinitu. Skład chemiczny tych chlorytów odpowiada składowi chemicznemu chlorytów tworzących obwódki. Ponadto, w otworze wiertniczym Tyszowce IG 1 w próbce z głębokości 1758,0 m stwierdzono występowanie chlorytu magnezowo-żelazistego zarastającego przestrzeń porową piaskowca (fig. 6C, D).

#### Minerał mieszanopakietowy illit/smektyt

Minerał mieszanopakietowy illit/smektyt stwierdzono badaniami rentgenograficznymi w otworach wiertniczych: Komarów IG 1, Ruskie Piaski IG 2 i Tyszowce IG 1 (fig. 5). Zawartość illitu oceniono na powyżej 85%, co wskazuje na stopień uporządkowania struktury illit/smektyt –  $R=3$  i  $R \geq 3$  (Horton, 1985).



## GENEZA MINERAŁÓW ILASTYCH

W historii diagenety osadów karbonu wydzielono dwa etapy: diagenetę wczesną – eodiagenetę i diagenetę późną – mezodiagenetę (Choquette, Pray, 1970). Za umowną granicę eo- i mezodiagenety autorka przyjęła, tak jak w poprzednich pracach, temperaturę 50°C (m.in. Kozłowska, 2004). Trudno jest jednoznacznie określić warunki na jakiej głębokości i w jakiej temperaturze kończy się eodiageneta, a zaczyna mezodiageneta w basenach sedymentacyjnych. Najczęściej przyjmuje się graniczną głębokość na 1–2 km, co może odpowiadać temperaturze 30–70°C (Worden, Burley, 2003).

W eodiagenecie krystalizowały chloryty w obwódkach i kaolinit robakowaty. Wczesna generacja chlorytu występująca w postaci obwódek na ziarnach krystalizowała w warunkach redukcyjnych. Być może minerał ten wytrącał się jako berthieryn, który w temperaturze powyżej 70°C, w wyniku procesu przeobrażania przechodził w Fe-chloryt (Jahren, Aagaard, 1989). Początkową temperaturę krystalizacji chlorytu szacuje się na 20–40°C (Grigsby, 2001). Lokalnie tworzyły się Mg-chloryty w formie obwódek lub zarastały przestrzeń porową. Powstanie Mg-chlorytu jest interpretowane jako diagenetyczna chlorytyzacja trioktaedrycznego smektytu, przebiegająca przez pośrednią fazę korensytu. Obecność autigenicznego Mg-chlorytu i korensytu wskazuje na maksymalne paleotemperatury nieco powyżej 100°C (Środoń, 1996).

Kaolinit robakowaty wytrącał się w środowisku kwaśnym, we wczesnym etapie diagenety (Osborne i in., 1994; Kozłowska 2004). Źródłem jonów glinu i krzemu dla kaolinitu były rozpuszczane ziarna skaleni potasowych i łyszczyków wskutek oddziaływania wód meteorycznych (Bjørlykke, 1989). Szacuje się, że kaolinit robakowaty wytrąca się w temperaturze 25–50°C (Osborne i in., 1994). Oznaczenia  $\delta^{18}\text{O}$  kaolinitu robakowatego wskazują na jego krystalizację z meteorycznej wody porowej zubożonej w izotop  $\text{O}^{18}$  (Kozłowska, 2004).

W mezodiagenecie krystalizowały: kaolinit blokowy, dickit, minerał mieszanopakietowy illit/smektyt oraz illit włóknisty. Kaolinit blokowy zajmował miejsce kaolinitu robakowatego. Tworzył się on w wyniku przeobrażenia kaolinitu robakowatego, w procesie rozpuszczanie–wytrącanie (Ehrenberg i in., 1993; Beaufort i in., 1998; Hassouta i in., 1999). Ponadto, część kaolinitu blokowego wytrącała się bezpośrednio z krążących w skale roztworów porowych, zawierających jony glinu i krzemu, uwolnione w procesie roz-

puszczania ziaren skaleni (Mc Aulay i in., 1993). Według Macaulaya i in. (1993) oraz Osborna i in. (1994), kaolinit blokowy tworzy się w zakresie temperatur 50–80°C. Wyniki analiz izotopowych wskazują, że kaolinit blokowy krystalizował z meteorycznej wody porowej, wzbogaconej w izotop  $\text{O}^{18}$  w porównaniu z wodą, z której wytrącał się kaolinit robakowaty (Kozłowska, 2004).

Na ostatni etap diagenety złożyły się: transformacja kaolinitu w dickit oraz krystalizacja minerału illit/smektyt i illitu włóknistego. Dickit, uważany za potencjalny paleotermometr, tworzył się w temperaturze około 120°C (Ehrenberg i in., 1993).

W procesie transformacji smektytu w illit powstał minerał mieszanopakietowy illit/smektyt, który uważany jest za paleotermometr. W wyniku reakcji rozpuszczania i wytrącania w minerale tym następuje wzrost zawartości illitu (Boles, Franks, 1979), szczególnie drastyczny w przedziale temperatur 60–80°C (Hartman i in., 1999). W analizowanym mineralu mieszanopakietowym illit/smektyt zawartość illitu (>85%) oraz wysoki stopień uporządkowania struktury ( $R=3$  i  $R \geq 3$ ), wskazują na temperaturę około 160°C, której podlegały badane skały (Środoń, 1996).

Powstanie włóknistego illitu jest związane głównie z przeobrażaniem kaolinitu, smektytu oraz rekrytalizacją detrytycznych minerałów ilastych w matriksie (Amireh i in., 1994). Potas potrzebny do krystalizacji illitu pochodził z rozpuszczania K-skaleni (Bjørlykke, Aagaard, 1992; Hassouta i in., 1999). Przy postępującej diagenecie wzrastała alkaliczność wód porowych, wywołana kaolinityzacją skaleni potasowych oraz łyszczyków i w warunkach bliskich neutralnym miała miejsce illityzacja kaolinitu (Kantorowicz, 1984). Dodatkowo potas mógł zostać uwolniony w procesie kompaktacji skał ilastych (Burley, Mac Quaker, 1992). Początkową temperaturę krystalizacji illitu włóknistego szacuje się na wyższą niż 100°C (Kantorowicz, 1990). Wyniki datowania illitu włóknistego (którego temperatura krystalizacji mogła dochodzić do 160°C) sugerują działanie procesów diagenetycznych do wczesnego permu (tab. 2; Kozłowska, 2009), ponieważ minerał ten w osadach karbonu tworzył się jako ostatni. Jego geneza może być związana z okresem zwiększonego przepływu roztworów wskutek waryscyjskich ruchów tektonicznych. W takich warunkach wzrost illitu mógł być szybszy i bardziej intensywny (Ziegler i in., 1994).

←

**Fig. 6. Zdjęcia wykonane w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM)**

**A** – blaszki Fe-chlorytu (Fe-Chl) obrastane kwarcem autigenicznym (Qa) i kaolinitem/dickiem blokowym (Kl/Di); otwór wiertniczy Terebin IG 4, głębokość 496,0 m; **B** – widmo rentgenowskie (EDS) składu chemicznego Fe-chlorytu z figury A; **C** – Mg-chloryt (Mg-Chl) zarastający przestrzeń porową piaskowca, otwór wiertniczy Tyszowce IG 2, głębokość 1758,0 m; **D** – widmo rentgenowskie (EDS) składu chemicznego Mg-chlorytu z figury C

Scanning electron microscope (SEM) photographs

**A** – Fe-chlorite flakes (Fe-Chl) overgrown by authigenic quartz (Qa) and blocky kaolinite/dickite (Kl/Di); Terebin IG 4 borehole, depth 496.0 m; **B** – X-ray spectrum (EDS) of chemical composition of Fe-chlorite from Figure A; **C** – Mg-chlorite (Mg-Chl) filling sandstone pore space; Tyszowce IG 1 borehole, depth 1758.0 m; **D** – X-ray spectrum (EDS) of chemical composition of Mg-chlorite from Figure C

## WNIOSKI

1. W historii lityfikacji piaskowców karbońskich, w eodiagenecie wytrącały się chloryty, tworzące obwódki i kaolinit robakowaty – początek ich krystalizacji szacuje się na temperatury poniżej 50°C. W mezodiagenecie tworzyły się: kaolinit blokowy, dickit, minerał mieszanopakietowy illit/smektyt oraz illit włóknisty.

2. Górna granica temperatury krystalizacji kaolinitu blokowego jest oceniana na 80°C. Powyżej tej temperatury mogła rozpoczynać się transformacja kaolinitu w dickit. Zdaniem Ehrenberg i in. (1993), obecność dickitu w osadach wskazuje na temperaturę około 120°C. Obecność minerału mieszanopakietowego illit/smektyt o zawartości illitu 85% i jego stopień uporządkowania struktury sugeruje temperaturę około 160°C. Powyżej 100°C jest przyjmowana początkowa temperatura wytrącania się illitu włóknistego.

3. Osady karbonu osiągnęły maksymalne temperatury sięgające około 120°C pod koniec karbonu, a procesy diagenetyczne – w jeszcze wyższych temperaturach, sięgających być może 160°C, – zachodziły w nich we wczesnym permie.

Przemawia za tym wiek K-Ar krystalizacji illitu włóknistego około 260 mln lat (perm), który według obserwacji autorki jest minerałem tworzącym się jako ostatni w historii diagenety badanych osadów.

4. Permski wiek K-Ar krystalizacji autigenicznego illitu osadów karbońskich w południowo-wschodniej części basenu lubelskiego różni się od wieku illitu w karbonie z innych obszarów Polski. Początek tworzenia się illitu włóknistego w osadach z obszaru bloku warszawskiego oszacowano na trias górny–jurę środkową, a na Pomorzu Zachodnim na jurę dolną.

*W pracy wykorzystano materiały z projektu badawczego N307 031 31/2521, realizowanego w latach 2006–2009 oraz tematu 2.31.1300.00.0, realizowanego w latach 2002–2005.*

**Podziękowania.** Autorka dziękuje recenzentowi – prof. dr hab. Annie Maliszewskiej za dyskusję i cenne uwagi.

## LITERATURA

- AMIREH B.S., SCHNEIDER W., ABED A.M., 1994 — Diagenesis and burial history of the Cambrian-Cretaceous sandstone series in Jordan. *N. Jb. Geol. Palaönt. Abh.*, **192**: 151–181.
- BEAUFORT D., CASSAGRABERE A., PETIT S., LANSON B., BERGER G., LACHARPAGNE J. C., JOHANSEN H., 1998 — Kaolinite-to-dickite reaction in sandstone reservoirs. *Clay Minerals*, **33**: 237–316.
- BJØRLYKKE K., 1989 — Sedimentology and petroleum geology. Springer-Verlag, Berlin.
- BJØRLYKKE K., AAGAARD P., 1992 — Clay minerals in North Sea sandstones. *W: Origin, diagenesis and petrophysics of clay minerals in sandstones* (red. D.W. Hauseknecht, E.D. Pittman). *Sp. Publications.*, **47**: 65–80.
- BOLES J.R., FRANKS S.G., 1979 — Clay diagenesis in Wilcox sandstones of Southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstones cementation. *Jour. Sedim. Petrol.*, **49**: 55–70.
- BURLEY S.D., MacQUAKER J.H.S., 1992 — Authigenic clays, diagenetic sequences and conceptual diagenetic models in contrasting basin-margin and basin-center North Sea Jurassic sandstones and mudstones. *W: Origin, diagenesis and petrophysics of clay minerals in sandstones* (red. D.W. Hauseknecht, E.D. Pittman). *Sp. Publications.*, **47**: 81–110.
- CHOQUETTE P.W., PRAY L.C., 1970 — Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *AAPG Bull.*, **54**, 2: 207–220.
- EHRENBERG S.N., NADEAU P.H., 1989 — Formation of diagenetic illite in sandstone of the Garn formation, Haltenbanken area, mid-Norwegian continental shelf. *Clay Minerals*, **24**: 233–253.
- EHRENBERG S.N., AAGAARD P., WILSON M.J., FRASER A.R., DUTHIE D.M.L., 1993 — Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian Continental Shelf. *Clay Minerals*, **28**: 325–352.
- GRATHOFF G.H., MOORE D.M., HAY R.L., WEMMER K., 2001 — Origin of illite in the lower Paleozoic of the Illinois basin: Evidence for brine migrations. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **113**: 1092–1104.
- GRIGSBY J.D., 2001 — Origin and growth mechanism of authigenic chlorite in sandstones of the Lower Vickburg Formation, South Texas. *Jour. Sedim. Research*, **71**: 27–36.
- HAŁAS S., 2001 — Analiza pierwiastkowa techniką rozcieńczenia izotopowego na przykładzie określenia zawartości potasu w minerałach datowanych metodą K-Ar. *Elektronika*, **42**: 53–55.
- HAŁAS S., DURAKIEWICZ T., 1997 — Lubelska aparatura UHV do wydzielenia, oczyszczania i analizy masowo-spektrometrycznej argonu do datowania minerałów. *Elektronika*, **38**: 49–53.
- HARTMANN B.H., JUHÁSZ-BODNÁR K., RAMSEYER K., MATTER A., 1999 — Effect of Permo-Carboniferous climate on illite-smectite, Haushi Group, Sultanate of Oman. *Clays and Clay Minerals*, **47**: 131–143.
- HASSOUTA L., BAUTIER M.D., POTOLEVIN J.L., LIEWIG N., 1999 — Clay diagenesis in the sandstone reservoir of the Ellon Field ( Alwyn ) North Sea. *Clays and Clay Minerals*, **47**: 269–585.
- HORTON D.G., 1985 — Mixed-layer illite/smectite as a paleotemperature indicator in Amethyst vein system, Creede district, Colorado, USA. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **91**: 171–179.
- HOWER J., HURLEY P.M., PINSON W.H., FAIRBAIRN H.W., 1963 — The dependence of K-Ar age on the mineralogy of various particle size range in shale. *Geochim. Acta*, **27**: 405–410.
- JAHREN J.S., AAGAARD P., 1989 — Compositional variations in diagenetic chlorites and illites and relationships with formation-water chemistry. *Clay Minerals*, **24**: 157–170.

- JAWOROWSKI K., 1987 — Kanon petrograficzny najczęstszych skał osadowych. *Prz. Geol.*, **35**, 4: 205–209.
- KANTOROWICZ J.D., 1984 — The nature, origin and distribution of authigenic clay minerals from Middle Jurassic Ravenscar and Brent Group sandstones. *Clay Minerals*, **19**: 359–375.
- KOZŁOWSKA A., 2004 — Diagenеза piaskowców górnego karbonu występujących na pograniczu rowu lubelskiego i bloku warszawskiego. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **411**: 5–70.
- KOZŁOWSKA A., 2008 — Diagenеза a rozwój przestrzeni porowej w piaskowcach pensylwanu Pomorza Zachodniego. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **430**: 1–28.
- KOZŁOWSKA A., 2009 — Procesy diagenetyczne kształtujące przestrzeń porową piaskowców karbonu w rejonie Lublina. *Prz. Geol.*, **57**: 335–342.
- MACAULAY C.I., FALLICK A.E., HASZELDINE R.S., 1993 — Textural and isotopic variations in diagenetic kaolinite from the Magnus Oilfield sandstones. *Clay Minerals*, **28**: 625–639.
- McAULAY G.E., BURLEY S.D., JOHNES L.H., 1993 — Silicate mineral authigenesis in the Hutton and NW Hutton fields: implications for sub-surface porosity development. *W: Petroleum geology of Northwest Europe: Proceeding of the 4th Conference* (red. J.R. Parker): 1377–1394. Geological Society, Londyn.
- MOORE D.M., REYNOLDS R.C. Jr., 1989 — X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals. Oxford Univ. Press, Oksford.
- OSBORNE M., HASZELDINE R.S., FALLICK A.E., 1994 — Variation in kaolinite morphology with growth temperature in isotopically mixed pore-fluids, Brent Group, UK North Sea. *Clay Minerals*, **29**: 591–608.
- PETTIJOHN F.J., POTTER P.E., SIEVER R., 1972 — Sand and sandstone. Springer-Verlag, Nowy Jork.
- RUSSEL J.D., 1987 — Infrared methods. *W: A handbook of determinative methods in clay mineralogy* (red. M.J. Wilson): 133–173. Blackie, Nowy Jork.
- STOCH L., 1974 — Minerały ilaste. Wyd. Geol., Warszawa.
- ŚRODOŃ J., 1996 — Minerały ilaste w procesach diagenезы. *Prz. Geol.*, **44**, 6: 604–607.
- WAKSMUNDZKA M.I., 2007a — Karbon. Litologia, stratygrafia i sedimentologia. *W: Busówno IG 1* (red. J. Paczeńska). *Profile Głęb. Otw. Wiert. Państw. Inst. Geol.*, **118**: 124–130.
- WAKSMUNDZKA M.I., 2007b — Karbon. Litologia, stratygrafia i sedimentologia. *W: Lublin IG 1* (red. M.I. Waksmundzka). *Profile Głęb. Otw. Wiert. Państw. Inst. Geol.*, **119**: 112–116.
- WAKSMUNDZKA M.I., 2008 — Karbon. Litologia, stratygrafia i sedimentologia. *W: Łopiennik IG 1* (red. J. Paczeńska). *Profile Głęb. Otw. Wiert. Państw. Inst. Geol.*, **123**: 161–166.
- WORDEN R.H., BURLEY S.D., 2003 — Sandstone diagenesis: the evolution of sand to stone. *W: Sandstone diagenesis: recent and ancient* (red. S.D. Burley, R.H. Worden). Reprint series volume 4 of the International Association of Sedimentologists: 3–44. Blackwell, Oksford.
- ZIEGLER K., SELLWOOD B.W., FALLICK A.E., 1994 — Radiogenic and stable isotope evidence from age and origin of authigenic illites in the Rotliegend, Southern North Sea. *Clay Minerals*, **29**: 555–565.
- ZINKIEWICZ J.M., 1980 — Metody uzyskiwania wiązek jonowych. *W: Spektrometria mas i elektromagnetyczna separacja izotopów* (red. W. Żuk): 72–104. PWN, Warszawa.

#### TABLICA I

- Fig. 1. Cement kaolinitowy (Kl) w piaskowcu; obok rozpuszczone ziarno skalenia potasowego (Sk); otwór wiertniczy Korczmin IG 3, głębokość 643,9 m; PL – nikole skrzyżowane  
Kaolinite (Kl) cement in sandstone; dissolved potassium feldspar grain (Sk) nearby; Korczmin IG 3 borehole, depth 643.9 m; PL – crossed nicols
- Fig. 2. Obraz w CL próbki z figury 1; kaolinit (Kl) wykazuje luminescencję w barwie ciemno niebieskiej a skaień potasowy (Sk) w niebieskiej; widoczne nieświecące obwódki kwarcu autigenicznego (strzałka) na kwarcu detrytycznym (Qd)  
Sample shown in Figure 1; CL image; dark blue luminescence of kaolinite (Kl) and blue of potassium feldspar (Sk); non-luminescence authigenic quartz overgrowths (arrow) on detrital quartz (Qd)
- Fig. 3. Błazki muskowitu (Mu) przeobrażane w kaolinit (Kl); otwór wiertniczy Tyszowce IG 1, głębokość 1026,7 m; PL – nikole skrzyżowane  
Muscovite flakes (Mu) altered to kaolinite (Kl); Tyszowce IG 1 borehole, depth 1026.7 m; PL – crossed nicols
- Fig. 4. Kaolinit robakowaty (Kl) i kaolinit/dickit blokowy (strzałka); otwór wiertniczy Terebin IG 1, głębokość 518,0 m; obraz SEM  
Vermiform kaolinite (Kl) and blocky kaolinite/dickite (arrow); Terebin IG 1 borehole, depth 518.0 m; SEM image
- Fig. 5. Kaolinit (Kl) przeobrażany w illit włóknisty (strzałka); otwór wiertniczy Tyszowce IG 1, głębokość 926,0 m; obraz SEM  
Kaolinite (Kl) altered to fibrous illite (arrow); Tyszowce IG 1 borehole, depth 926.0 m; SEM image
- Fig. 6. Illit włóknisty (strzałka) i kwarc autigeniczny (Qa) w przestrzeni porowej piaskowca; otwór wiertniczy Tyszowce IG 1, głębokość 1072,4 m; obraz SEM  
Fibrous illite (arrow) and authigenic quartz (Qa) in sandstone pore space; Tyszowce IG 1 borehole, depth 1072.4 m; SEM image

