

**Granica diagenetyzacji/anchimetamorfizmu
w skałach najwyższego proterozoiku
i kambry z wschodniej części bloku
małopolskiego wyznaczona na
podstawie badań minerałów ilastych**

Sylwia Kowalska

**Granica diagenetyzacji/anchimetamorfizm
w skałach najwyższego proterozoiku
i kambriu ze wschodniej części bloku
małopolskiego wyznaczona na
podstawie badań minerałów ilastych**

Instytut Nafty i Gazu

2012

Redaguje Komitet Redakcyjny:

Redaktor naczelny: prof. zw. dr hab. inż. Józef Raczkowski

Redaktorzy działowi: prof. nzw. dr inż. Andrzej Froński

prof. zw. dr hab. inż. Andrzej Kostecki

prof. nzw. dr Krasodomski

Recenzent:

prof. zw. dr hab. inż. Andrzej Kostecki

Wydawca:

Instytut Nafty i Gazu

ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków

DTP, proj. okładki

Paweł Noszkiewicz

Druk i oprawa:

PPHU Totem S.C. Michał Rejnowski, Jarosław Zamiara

ul. Jacewska 89, Inowrocław

nakład: 80 egz.

PL ISSN 0209-0724

© copyright Instytut Nafty i Gazu 2012

Spis treści

Streszczenie	8
Abstrakt	9
Wstęp	11
Rozdział I.	
Definicja pojęcia „bardzo niski stopień metamorfizmu”	14
Rozdział II.	
Minerały ilaste jako geotermometry mineralogiczne	20
II.1. Proces illityzacji smektytu	21
II.2. Przemiany strukturalno-chemiczne chlorytów	36
Rozdział III.	
Przeobrażenia strukturalne skał w trakcie metamorfizmu bardzo niskiego stopnia w skałach pelitycznych	42
Rozdział IV.	
Budowa geologiczna rejonu badań	46
IV.1. Blok małopolski jako część TESH	46
IV.2. Budowa geologiczna wschodniej części bloku małopolskiego	48

Rozdział V.

Metodyka badań	52
V.1. Sposób przeprowadzenia opróbowania	52
V.2. Metodyka wydzielenia frakcji ziarnowych	60
V.3. Badania rentgenograficzne	61
V.3.1. Analiza jakościowa składu mineralnego całej skały.....	62
V.3.2. Analiza rentgenograficzna materiału illitowego.....	62
V.3.2.1. Analiza składu mineralnego materiału illitowego.....	62
V.3.2.2. Pomiar wskaźnika krystaliczności illitu (wskaźnika Küblera).....	66
V.3.2.3. Identyfikacja odmian politypowych illitu.....	73
V.3.3. Analiza rentgenograficzna chlorytów.....	78
V.3.3.1. Identyfikacja chlorytów na podstawie dyfraktogramów różnicowych.....	78
V.3.3.2. Wyznaczanie składu chemicznego chlorytów na podstawie parametrów d_{001} oraz b	78
V.3.3.3. Wyznaczenie całkowitej zawartości Fe (D) i symetrii jego rozkładu pomiędzy warstwą oktaedryczną a hydroksylową (Y).....	79
V.3.3.4. Identyfikacja odmian politypowych chlorytu.....	80
V.4. Analiza mikroskopowa płytek cienkich	81

Rozdział VI.

Wyniki	83
VI.1. Ogólna charakterystyka litologiczna	83
VI.2. Charakterystyka mineralogiczna frakcji ilastej	90
VI.3. Wyniki badań mikroskopowych (mikroskop optyczny i skaningowy, mikrosonda)	112

Rozdział VII.**Interpretacja i dyskusja wyników** 120**VII.1. Różnice mineralogiczne pomiędzy skałami kambryjskimi i ediakarskimi bloku małopolskiego** 120**VII.2. Stopień zaawansowania diagenety skał kambryjskich i ediakarskich bloku małopolskiego – przebieg granicy diagenety/anchimetamorfizm** 125**VII.3. Stopień zaawansowania diagenety skał kambryjskich i ediakarskich występujących w sąsiedztwie uskoku Kraków-Lubliniec i na bloku górnośląskim** 133**Rozdział VIII.****WNIOSKI** 135**Literatura** 136

Streszczenie

Przez wiele lat wysoki stopień przeobrażeń termicznych skał proterozoicznych i kambryjskich bloku małopolskiego, występujących w jego wschodniej części, był korelowany ze zróżnicowaniem ich wieku [168, 150, 219]. Skały wykazujące oznaki metamorfizmu bardzo niskiego stopnia (przede wszystkim silne zaangażowanie tektoniczne, skliważowanie) określano mianem łupków sphyllityzowanych i uważano za ediakarskie.

Przeprowadzone badania materiału ilastego pozwoliły wykazać, że zmiana przeobrażeń od późnej diagenetyzacji (od ponad 20% S w I/S) do anchimetamorfizmu (do < 10% S w I/S i KI < 0,30 $\Delta^{\circ}2\theta$) w obrębie kompleksu ediakarsko-kambryjskiego następuje stopniowo. Zakresy maksymalnych paleotemperatur jakim podlegały te skały zawierają się w szerokim przedziale, odpowiednio, od 150°C do niemal 300°C. Maksimum anchimetamorfizmu zlokalizowano w południowo-wschodniej części antyklinorium dolnego Sanu. Przeprowadzone badania materiału illitowego pozwoliły wyznaczyć przebieg strefy granicznej późna diagenetyzacja/ anchimetamorfizm.

Pomimo generalnie ciągłego charakteru zaobserwowanych zmian diagenetycznych i anchimetamorficznych, analiza lateralna powyższych parametrów pozwoliła stwierdzić obecność stref natury tektonicznej, gdzie zmiany te następują skokowo. Wydzielono dwie główne strefy tego typu o znaczeniu regionalnym: strefę uskokową Trzciana-Mielec oraz strefę uskokową zrębu Ryszkowej Woli, która być może stanowi południową część linii TT lub przedłużenie rozłamu świętokrzyskiego.

Generalnie najniższy stopień diagenetyzacji stwierdzono w zachodniej części bloku małopolskiego i wielu próbkach z bloku górnośląskiego. Uzyskany dla bloku górnośląskiego duży rozrzut wartości parametrów diagnostycznych: %S w I/S i KI, w pojedynczych otworach, łączyć można z obecnością zjawisk metamorfizmu kontaktowego.

Stopień zaawansowania diagenetyzacji i metamorfizmu określano dwiema różnymi metodami rentgenowskimi, czyli w oparciu zawartości pakietów pęczniejących w illicie/smektycie (%S w I/S), wskaźnik krystaliczności illitu (indeks Küblera). Obecność strefy anchimetamorficznej została potwierdzona dodatkowo badaniami uzupełniającymi: analizą politypów illitu, składu chemicznego i politypowego chlorytów, jak również obserwacjami mikroskopowymi.

Abstrakt

For many years, the high degree of thermal transformations of Proterozoic and Cambrian rocks occurring in the eastern part of the Małopolska massif was correlated with differences in their age [168, 150, 219]. The rocks demonstrating signs of the very low-grade metamorphism (most of all traces of strong tectonic activity, cleavage) were described as phyllitised shales and considered to be of the Ediacaran origin.

Examination of the clay material proved that the changes from late diagenesis (from over 20% S in I/S) to anchimetamorphism (to < 10% S in I/S and $KI < 0,30 \Delta^{20}$) within the Ediacaran-Cambrian complex proceeded gradually. That rocks was affected by the maximum paleotemperatures from the range of 150°C to nearly 300°C, respectively. The maximum anchimetamorphism was discovered in the south-eastern part of the lower San anticline. Examination of the illitic material allowed to determine the boundary between late diagenesis and anchimetamorphism.

Despite generally continuous character of observed diagenetic and anchimetamorphic changes, the lateral analysis of described parameters allowed to discover areas of tectonic nature where these changes occurred abruptly. Two main such a places of the regional importance were assigned: the Trzciana-Mielec fault zone and the Ryszkowa Wola Horst, which might be the southern part of the TT line or extension of the Holy Cross Mountains dislocation.

Generally, the lowest degree of diagenesis was found in the western part of the Małopolska massif and several samples from the Upper Silesian massif. Significant distribution of values of diagnostic parameters: % S in I/S and KI, obtained for the Upper Silesian massif in single boreholes can be associated with the presence of phenomena of contact metamorphism.

The advance of diagenesis and metamorphism was determined using two different X-ray methods, i.e. on the basis of the content of swelling layers in illite-smectite (% S in I/S) and the illite crystallinity index (the Kübler index). The presence of the anchimetamorphic zone was additionally confirmed by complementary tests: analysis of illite polytypes, chemical composition and polytypes of chlorites, as well as microscopic observations.

Wstęp

Od momentu wyróżnienia skał proterozoicznych w podłożu zapadliska przedkarpackiego przez Samsonowicza [168] stopień ich diagenetyzacji był określany jako wysoki, graniczący z metamorfizmem, na podstawie cech makroskopowych i mikroskopowych. W tym czasie też nadano im, powszechnie do dziś stosowane, miano sphyllityzowanych. Charakterystykę mineralogiczną skał prekambryjskich przedgórza Karpat w zestawieniu z serią zielonych łupków Dobrudży przedstawili Głowacki, Karnkowski i Żak [69], podając m.in. jako jeden z argumentów za ich powinowactwem genetycznym słaby stopień metamorfizmu oraz silne zaangażowanie tektoniczne.

Pierwsze prace petrograficzne nad stopniem zaawansowania diagenetyzacji i anchimetamorfizmu skał ediakarskich i kambryjskich prowadził Wieser [217, 99; 219; 218]. Oprócz szczegółowej analizy makro- i mikroskopowej wykorzystywał on również metodę rentgenowskiej analizy zmian strukturalnych mik i chlorytów, między innymi wyznaczał indeks Küblera oraz Weavera. Do wydzielenia stref o różnym stopniu diagenetyzacji Wieser [219] zastosował stosunek wysokości refleksu d_{002} illitu do jego szerokości u podstawy (H/B), jako w tym przypadku, bardziej diagnostyczny. Wzrost stopnia metamorfizmu następował wg Wiesera z SW (minimalne wartości H/B na zachodzie bloku małopolskiego i u czoła nasunięcia karpackiego) na NE (do okolic zrębu Ryszkowej Woli usytuowanego w obrębie antyklinorium dolnego Sanu). Wieser uważał, że skały anchimetamorficzne są wieku prekambryjskiego, a diagenetyczne – kambryjskiego. Pomiarów rentgenowskich prowadzone były jednak na całej próbce bez wydzielenia materiału ilastego, co nie jest zgodne z obecnie zalecaną procedurą pomiarową dla wskaźników krystaliczności illitu [209, 66] (łączny efekt obecności materiału detrytycznego i diagenetycznego).

Stopień metamorfizmu skał proterozoicznych nawierconych w otworze Kuźmina-1 szacowali również na podstawie analizy chemicznej chlorytów Moryc i Łydka [140]. Stwierdzili oni, że blastezja chlorytów nastąpiła w temperaturze około 350°C. Autorzy powyżsi przedstawili również charakterystykę mikrostrukturalną tych skał, opisując możliwy scenariusz rozwoju struktur kliważu i porfiroblastów chlorytowo-fengitowych (łącząc ich pojawienie się z jeszcze wyższymi temperaturami krystalizacji).

Datowania wieku skał anchimetamorficznych bloku małopolskiego metodą K-Ar wykonał J. Lis [157]. Wyniki tych datowań dla próbek pochodzących z 24 różnych otworów (w cytowanej pracy nie podano szczegółów ich lokalizacji) dały średnią około 508 Ma lat. Na tej podstawie w zestawieniu z danymi stratygraficznymi Pożaryski, Vidal i Brochwicz-Lewiński [157] stwierdzili, że zarówno fałdowanie jak i metamorfizm kompleksu kambryjskiego i proterozoicznego miały miejsce w górnym kambrze, w fazie świętokrzyskiej. Podobne daty uzyskiwane były również już wcześniej. Ich zestawienie z jednoczesnym uwzględnieniem poprawki na różnie przyjmowane w pracach archiwalnych stałe rozpadu K^{40} przedstawił Burchart [28]. Wszystkie powyższe datowania wykonane zostały dla całej skały, na próbkach tzw. łupków sphyllityzowanych.

Prekambryjskie skały anchimetamorficzne opisywane były również z bloku górnośląskiego. W ostatnich latach [87] przeprowadzone zostały szeroko zakrojone badania porównawcze proterozoicznych i kambryjskich skał tego typu występujących w obrębie obu bloków w celu bardziej precyzyjnego określenia ich pozycji stratygraficznej i wzajemnych relacji. Częściowo na podstawie wstępnych pomiarów wskaźnika krystaliczności illitu prezentowanych w tym opracowaniu oraz w oparciu o obserwacje mikroskopowe Żelaźniewicz [87, 126] wyznaczył w obrębie bloku małopolskiego centralnie położony pas występowania skał anchimetamorficznych szerokości 30-50 km o przebiegu WNW-ESE od rejonu żareckiego, przez nidziański po Rzeszów i Przemyśl.

Jachowicz i in. [87] stwierdzili również, że anchimetamorfizm fliszu ediakarskiego na bloku górnośląskim zachodził w innym czasie (prawdopodobnie około 565-542 Ma), był wyraźnie związany z obecnym tam krystalinikiem i miał inny układ strukturalny niż na bloku małopolskim. Wspomniany wyżej pasowy rozkład skał różniących się poziomem diagenety na bloku małopolskim wiązali oni z kompresją działającą w kierunku NNE-SSW, związaną ze ściskaniem bloku małopolskiego pomiędzy kratonem wschodnioeuropejskim a Brunowistulikiem na przelomie ediakaru i kambriu lub w najwcześniejszym kambrze.

Zaprezentowane wyniki stanowią wycinek pracy doktorskiej autorki monografii [109]. W monografii przedstawiono wyniki prac mających na celu weryfikację na jakim poziomie przeobrażeń znajdują się skały powszechnie określane mianem łupków sphyllityzowanych, wyznaczenie przebiegu granicy diagenety/anchimetamorfizmu w obrębie badanego kompleksu skalnego na podstawie indeksu Küblera, jak również weryfikację słuszności korelacji obecności przeobrażeń metamorficznych z prekambryjskim wiekiem skał. W pracy przyjęto, że skały prekambryjskie występujące na bloku małopolskim są wieku ediakarskiego, ze względu na to, że jedynie takie daty uzyskano dla próbek, dla których była możliwa analiza palinologiczna.

Skały metamorfizmu bardzo niskiego stopnia występują w strefie przejściowej pomiędzy diagenetą a metamorfizmem. W strefie tej, w skałach pelitycznych brak jest typowych paragenez mineralogicznych, jakie wykorzystywane są do określania poziomu zaawansowania

zjawisk metamorficznych. W związku z tym określenie stopnia przeobrażeń termicznych sprawia wiele trudności i możliwe jest dopiero przy zastosowaniu specjalistycznych badań instrumentalnych. Badania te opierają się o przemiany krystalochemiczne minerałów ilastych oraz substancji organicznej, które kontrolowane są przez temperaturę.

W prezentowanej pracy wykorzystano przede wszystkim paleotermometr oparty o reakcję illityzacji smektytu, na podstawie którego pomiędzy strefą diagenety a metamorfizmu wyznaczana jest strefa anchimetamorficzna. Ze względu na wyżej wspomniane problemy metodologiczne oraz stosunkowo małe rozpowszechnienie powyższej tematyki w literaturze polskiej w pierwszych rozdziałach monografii przedstawiono szczegółowo podstawy teoretyczne określania stopnia przeobrażeń termicznych skał z pogranicza diagenety i anchimetamorfizmu.

Podziękowania

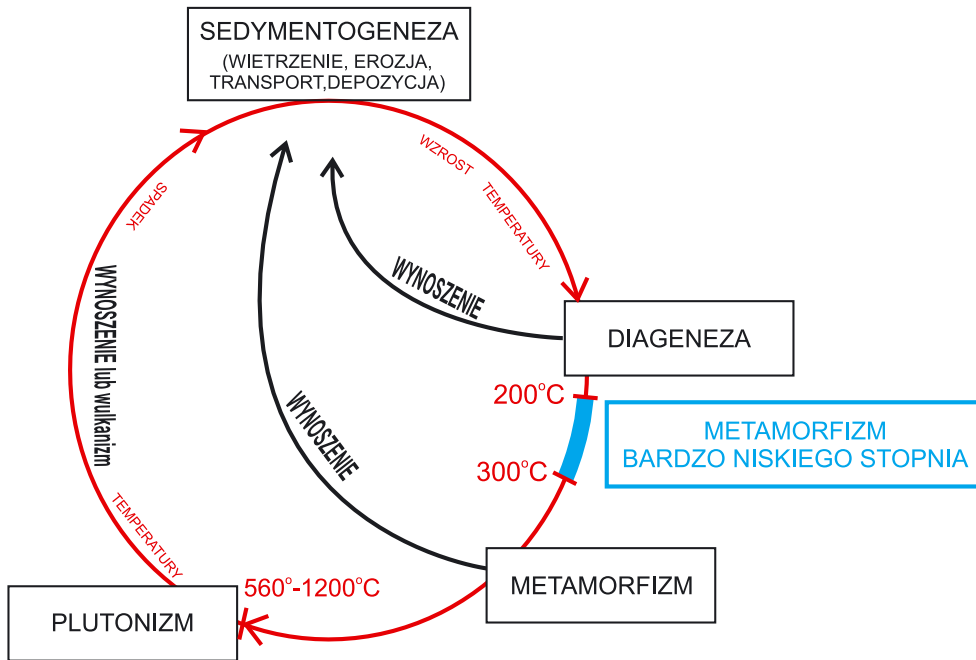
Autorka składa serdeczne podziękowania następującym osobom, które niosły jej pomoc na różnych etapach realizacji badań nad stopniem zaawansowania diagenety i anchimetamorfizmu skał prekambryjskich i kambryjskich bloku małopolskiego: Alicji Kranc, Piotrowi Śmistowi, Andrzejowi Maksymowi, Piotrowi Gliniakowi, Janowi Środoniowi, Marii Ciechanowskiej, Piotrowi Suchowi, Grzegorzowi Leśniakowi, Zbyszkowi Bule, Andrzejowi Żelaźniewiczowi, Monice Jachowicz, Jerzemu Żabie, Adamowi Gawłowi, Teresie Dudek i Mariuszowi Paszkowskiemu.

Rozdział I.

Definicja pojęcia „bardzo niski stopień metamorfizmu”

Studia zjawiska diagenety i metamorfizmu prowadzone są z reguły niezależnie od siebie. Skałom powstającym w warunkach przejściowych poświęcono w literaturze znacznie mniej uwagi. Do tej pory zagadnienie to doczekało się zaledwie dwóch opracowań monograficznych [65, 66]. Ponieważ rozdzielenie obu procesów od lat budzi wiele kontrowersji, poniżej zdefiniowano pojęcia diagenety, metamorfizmu i metamorfizmu bardzo niskiego stopnia, stosowane w dalszej części tego opracowania. Oparto się przede wszystkim na wstępnych wynikach prac Subcommittee on the Systematics of Metamorphic Rocks (SCMR) of the International Union of Geological Sciences (IUGS), dostępnych na stronie internetowej www.bgs.ac.uk/SCMR. Podkomisja SCRM działa od roku 1987 w celu opracowania i opublikowania ujednoczonego schematu klasyfikacji i definicji zjawisk metamorficznych oraz weryfikacji terminologii, dotyczącej tego zagadnienia, stosowanej w literaturze międzynarodowej [171].

Zarówno w przypadku diagenety jak i metamorfizmu przeobrażenia osadów/skał osadowych następują pod wpływem trzech czynników: zmian temperatury (T) i ciśnienia (P) oraz oddziaływania roztworów porowych. Zmiany mogą mieć zasięg regionalny, następując w wyniku postępującej subsydencji basenu sedymentacyjnego (ang. *burial diagenesis* i *burial metamorphism*) lub lokalny, towarzysząc zjawiskom magmowym (hydrotermalnym i kontaktowym) oraz strefom dyslokacyjnymi. Schematyczny model mechanizmów ewolucji materiału skalnego w cyklu diastroficzno-sedymentacyjnym, obrazujący wzajemne relacje pomiędzy procesami diagenety i metamorfizmu, przedstawiono na rysunku I.1. Etap diagenety poprzedza sedymentogeneza (procesy wietrzenia, erozji, transportu i depozycji). Z drugiej strony etap metamorfizmu kończy się w momencie rozpoczęcia się procesów wytopiania. Ciągłość procesów tworzenia i dezintegracji skał sprawia, że postawienie ostrych granic pomiędzy kolejnymi etapami jest niemożliwe. Znaczący należy, że wzrost głębokości pogrzebienia skał osadowych może nastąpić również w wyniku procesów tektonicznych. W modelu nie uwzględniono zjawisk hydrotermalnych i metamorfizmu kontaktowego.



Rys. I.1. Diagenеза i metamorfizm jako etapy jednego cyklu diastroficzno-sedymentacyjnego (wg. Eberla [54], zmodyfikowane).

Diagenеза (sensu lato) nazywa się sumę procesów chemicznych, mineralogicznych, fizycznych i biologicznych zachodzących w osadzie tuż po jego sedymentacji oraz podczas i po jego lityfikacji, w niskim zakresie ciśnienia i temperatury (w przybliżeniu $< 200^{\circ}\text{C}$ i < 3 kbar), z wyłączeniem procesów wietrzennych [65, 66, 167, 187, 9]. Procesy te zmieniają luźny osad w skałę osadową zmieniając jego skład mineralny oraz strukturę. W obrębie diagenезы (sensu lato) wydzielono diagenезę płytką (diagenеза sensu stricto, ang. *shallow, early*), czyli niskotemperaturową, oraz diagenезę głęboką (ang. *deep, burial*), która zachodzi w temperaturach zdecydowanie wyższych od powierzchniowych.

Procesy diagenetyczne podzielić można na dwie grupy [112, 187]: fizyczne (bioturbacje i kompaktacja, czyli wszelkie zmiany geometryczne osadu) oraz chemiczno-mineralogiczne (rozpuszczanie i przeobrażanie minerałów już istniejących, autigenеза, cementacja i zastępowanie). Procesy te są wzajemnie ze sobą powiązane. O postępie i charakterze procesów

zachodzących w trakcie diagenetyzacji danego osadu decydują: pierwotny skład mineralny, cechy strukturalne i teksturalne (uziarnienie, porowatość i przepuszczalność osadu), warunki ciśnienia i temperatury (dalej określane w skrócie P-T), cechy fizyko-chemiczne medium nasycającego przestrzeń porową (rodzaj, ilość i tempo cyrkulacji roztworów porowych).

Podstawowym czynnikiem oddziałującym na skały w procesie diagenetyzacji oprócz zwiększającego się ciśnienia geostatycznego (jeżeli pominiemy problem naprężeń tektonicznych) i temperatury są roztwory porowe. Środowiska diagenetyzacji możemy podzielić pod tym kątem na zdominowane przez roztwór - system otwarty i zdominowane przez skałę - system zamknięty [32, 187]. Parametrem decydującym o tym, do jakiego systemu będzie należała dana skała jest przepuszczalność określająca zdolność skał do wymiany roztworów porowych z otoczeniem. Najlepszym przykładem skał systemu otwartego są piaskowce, a systemu zamkniętego ilowce. W zakresie diagenetyzacji płytkiej mamy do czynienia głównie z systemem otwartym. W miarę postępującej kompaktacji i cementacji skał osadowych zaczyna dominować system zamknięty.

W szczególnych warunkach, przy obecności zjawiska nadciśnienia ang. *overpressure* [79, 214]) lub wczesnych cementów ilastych [58, 143] procesy diagenetyczne pozwalają zachować porowatość zbliżoną do pierwotnej, a co za tym idzie również przepuszczalność osadów nawet na znacznych głębokościach pogrzebienia. W wielu skałach spotyka się też tzw. wtórną porowatość, która powstaje w wyniku rozpuszczania zarówno minerałów detrytycznych, jak i wcześniej powstałych cementów [19, 122].

W przypadku skał osadowych metamorfizm jest naturalną kontynuacją procesów diagenetycznych. Terminem tym określa się procesy powodujące mineralne, strukturalne i teksturalne przeobrażenia skał głównie w stanie stałym, bez większego ilościowego udziału fazy ciekłej, przebiegające w wyższych temperaturach i ciśnieniu, w przybliżeniu $> 200^{\circ}\text{C}$ i > 3 kbar [224, 65, 66, 175]. Pod wpływem czynników metamorfizujących (P, T, niekiedy, choć w ograniczonym stopniu, również migrujących fluidów) skały pierwotnie osadowe, ale także magmowe lub wulkaniczne zmieniają się w skałę metamorficzną [224]. Skały metamorficzne mogą zachować niektóre cechy materiału pierwotnego, takie jak całkowity skład chemiczny, charakterystyczne tekstury lub struktury.

Tak jak w przypadku diagenetyzacji, rozważania ograniczymy do metamorfizmu regionalnego. Metamorfizm regionalny odbywa się przede wszystkim w systemie zamkniętym. Na ostatnich etapach diagenetyzacji skały ulegają w większości przypadków całkowitej kompaktacji, a ich przepuszczalność jest zredukowana praktycznie do zera.

Badając skały metamorficzne analizuje się ich skład mineralny w dwóch aspektach: pod kątem asocjacji mineralnych, czyli kompletnego składu mineralnego (wszystkie minerały obecne w skale bez względu na to czy pozostają one w stosunku do siebie w stanie równowagi czy nie) oraz paragenez mineralnych, czyli minerałów, które są charakterystyczne dla danych warunków metamorficznych (powstają w tym samym czasie w określonych warun-

kach metamorficznych, pozostają ze sobą w równowadze i tworzą stabilne lub metastabilne zestawy charakterystyczne dla danych warunków P-T).

Obecnie, zgodnie z zaleceniami SCRM [175], pięć podstawowych stopni metamorfizmu (bardzo niski, niski, średni, wysoki oraz bardzo wysoki) wydzielono przede wszystkim w oparciu o zmiany temperatury. Wyznacznikami stopnia metamorfizmu są charakterystyczne paragenezy mineralne. Granice pomiędzy kolejnymi stopniami metamorfizmu zaznaczają się poprzez radykalną zmianę paragenez mineralnych odpowiadającą określonym reakcjom mineralnym (chemicznym). Pierwsze pojawienie się minerału diagnostycznego wskazuje na określony stopień metamorfizmu. Istnieje ścisły związek pomiędzy składem mineralnym skały metamorficznej a jej całkowitym składem chemicznym. Minerale diagnostyczne krystalizują jeżeli skała ma skład chemiczny pozwalający na powstanie danego minerału.

Strefa przejściowa – metamorfizm bardzo niskiego stopnia

Przejście od diagenety do metamorfizmu nie jest zjawiskiem skokowym, lecz następuje stopniowo na drodze powolnej transformacji właściwości skał. **Obszar graniczny pomiędzy diagenetą a metamorfizmem został arbitralnie zaliczony do procesów metamorficznych i określony terminem: bardzo niski stopień metamorfizmu (dalej również w skrócie VLGM, ang. very low grade of metamorphism).** W praktyce nie jest możliwe wyznaczenie jednoznacznych izotermicznych granic strefy przejściowej, wspólnych dla wszystkich typów skał [9].

Temperatura początkowa metamorfizmu bardzo niskiego stopnia może być bardzo różna dla różnych skał, w zależności od ich składu chemicznego i mineralnego, wielkości uziarnienia, porowatości i przepuszczalności oraz obecności naprężeń tektonicznych. Skały o różnych cechach litologicznych zalegające na tej samej głębokości, w tych samych warunkach P-T, mogą znacząco różnić się stopniem zaawansowania procesów diagenetycznych/metamorficznych. Graniczne warunki P-T są więc umowne i zależą od tego, jaką reakcję mineralogiczną wzięto pod uwagę dla skał o określonych cechach litologicznych, zalegających w określonych warunkach geologicznych. Dla skał pelitycznych strefa przejściowa diagenetyzacji/metamorfizmu mieści się w przybliżeniu w przedziale temperatur 200-300°C i ciśnień 2-3 kbar (rysunek I.a; [65, 66]).

SCRM przyjęła, że systematyka skał metamorficznych powinna się opierać o cechy widoczne gołym okiem [171]. Skały bardzo niskiego stopnia metamorfizmu stanowią wyjątek, gdyż większość zmian jest w tym przypadku widoczna wyłącznie w skali mikro- i submikroskopowej. Określenie stopnia zaawansowania procesów metamorficznych wymaga zastosowania specjalistycznych technik pomiarowych (np. mikroskopowych, XRD, HRTEM) i w konsekwencji używana terminologia wynika z zastosowanej metodologii (tablica I.1).

Tablica I.1. Zestawienie trzech najpopularniejszych metod określania stopnia zaawansowania metamorfizmu bardzo niskiego stopnia (za Arkai i in. [9], zmodyfikowane).

	zasadowe skały wulkanogeniczne	skały pelityczne	
stopień metamorfizmu	facje mineralne	indeks Küblera (KI)	stopień uwęglenia/refleksyjność wityrytu (R_{random} %)
diagenetyzacja	facje zeolitytowe (łącznie z laumontytową)	strefa diagenetyzacji ($KI > 0,42 \Delta^{\circ}2\theta$)	węgiel bitumiczny
			metamorfizm bardzo niskiego stopnia
metamorfizm niskiego stopnia	facja subzielenkowa facja prehnitowo-aktynolitowa / facja pumpeleitowo-aktynolitowa	epizona ($KI < 0,25 \Delta^{\circ}2\theta$)	antracyt
	metamorfizm niskiego stopnia		facja zielenkowa

Metamorfizm lokalny

Zmiany warunków P-T mogą być wywołane nie tylko wzrastającym pogrzebaniem skał (metamorfizm regionalny), ale również oddziaływaniem na otoczenie zjawisk lokalnych, takich jak magmatyzm czy deformacje tektoniczne. Zjawiska metamorficzne nazywa się lokalnymi wtedy, kiedy można je powiązać z konkretnym źródłem ciepła (intruzją magmową czy uskokiem), chociaż ich zasięg może być bardzo różny [175].

Zjawiska magmowe obejmują procesy wulkanizmu i plutonizmu prowadzące do powstawania skał magmowych, czyli całokształt zjawisk od chwili powstania magmy, poprzez jej rozwój, dyferencjacje, migracje aż do krystalizacji [167]. Magma migrująca ku powierzchni ziemi wywołuje w swoim otoczeniu wzrost temperatury. Temperatura wokół intruzji, a co za tym idzie zasięg i czas jej oddziaływania na otoczenie, jest uwarunkowana

objętością i kształtem ciała magmowego, składem magmy i jej temperaturą początkową, zawartością składników lotnych, mechanizmem przenoszenia ciepła, oraz składem, T i P skał otaczających. Rozróżnia się metamorfizm kontaktowy, wywołany przez przenikanie ciepła na kontakcie z intruzją oraz metamorfizm hydrotermalny wywołany krążeniem gorących roztworów wodnych.

Metamorfizm dyslokacyjny związany z obecnością stref tektonicznych (uskokowych i fałdowych) jest kolejnym powszechnie występującym rodzajem metamorfizmu lokalnego [129]. Z reguły towarzyszą mu deformacje strukturalne skał: ślady fałdowania i liczne powierzchnie poślizgowe w skałach ilastych oraz ślady kruszenia i uskoki w skałach bardziej kruchych. Metamorfizm tego typu związany jest najczęściej z dużymi strefami ścinania (ang. shear zone).

Podczas analizy ewolucji termicznej basenu sedymentacyjnego w ujęciu regionalnym należy uwzględnić lokalnie występujące zjawiska termiczne i określić ich wpływ na uzyskiwane wyniki. Zjawiska te cechuje przede wszystkim występowanie na niewielkiej przestrzeni (zarówno w profilu pionowym jak i w układzie lateralnym) dużej zmienności mierzonych parametrów diagnostycznych dla metamorfizmu, przy czym obserwowane różnice nie są związane ze zróżnicowaniem litologicznym. Niektóre badania [60, 191, 189] wskazują, że zjawiska hydrotermalne mogą mieć również niekiedy charakter regionalny.

Rozdział II.

Minerały ilaste jako geotermometry mineralogiczne

Ze względu na skład mineralny skał będących obiektem prezentowanych badań poniżej omówiono bliżej problemy związane z wyznaczaniem zasięgu strefy metamorfizmu bardzo niskiego stopnia w osadowych skałach pelitycznych. Skład mineralny skał pelitycznych w strefie przejściowej od późnej diagenetyzacji do metamorfizmu bardzo niskiego stopnia jest bardzo ujednoczony. Skały te zawierają głównie kwarc, skalenie (przede wszystkim albit), muskowitz, ewentualnie illit i chloryt. Brak jest specyficznych minerałów i struktur makroskopowych diagnostycznych w tych warunkach P-T. Zakres temperatur, jakim podlegały skały pelityczne w swojej historii geologicznej, określany jest więc głównie w oparciu o przemiany minerałów ilastych. Procesy wykorzystywane w tym celu to [130, 188]:

- a) illityzacja smektytu i kontynuacja tego procesu czyli rekryształizacja illitu w muskowitz, w wyższych temperaturach również krystalizacja paragonitu,
- b) przemiany strukturalno-chemiczne chlorytów.

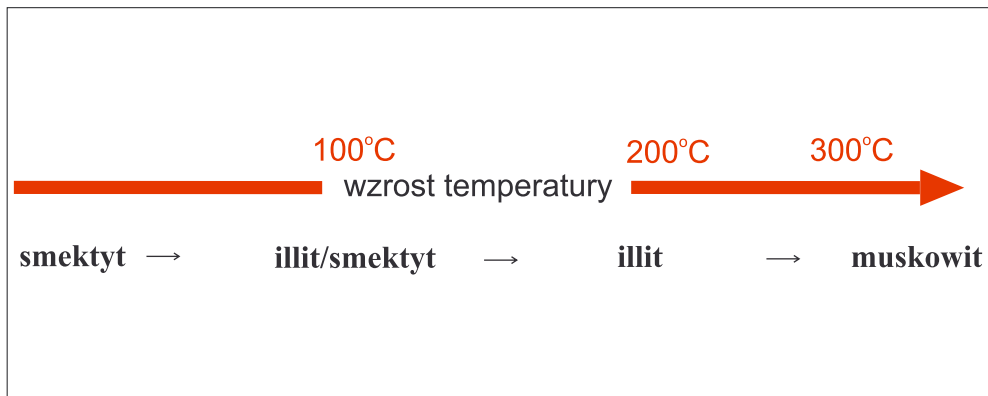
Stosując minerały ilaste jako geotermometry należy jednak pamiętać, że nie spełniają one ostrych kryteriów stawianych minerałom stosowanym w tym celu w zakresie wyżej temperaturowych stref metamorficznych. Dyskusję na ten temat przeprowadzili Essene i Peacor [62]. Określili oni kryteria, jakie powinien spełniać minerał, aby mógł być uznany bez zastrzeżeń za geotermometr mineralogiczny. Najważniejsze z nich to osiągnięcie przez układ równowagi chemicznej w danych warunkach P-T, mineralogiczna jednorodność minerału poddawanego badaniom (z dobrze scharakteryzowaną strukturą i składem chemicznym) oraz możliwość eksperymentalnej kalibracji geotermometru w warunkach laboratoryjnych, analogicznych do tych, do jakich będzie stosowany. W przypadku minerałów ilastych i warunków diagenetycznych żadnego z powyższych założeń nie możemy być w pełni pewni.

II.1. Proces illityzacji smektytu

Reakcją najczęściej wykorzystywaną do wydzielenia kolejnych stadiów diagenety oraz bardzo niskiego stopnia metamorfizmu (anchi- i epimetamorfizmu) dla skał pelitycznych (nie zawierających materiału wulkanogenicznego) jest proces illityzacji smektytu [129, 9]. Metoda ta jest również zalecana przez Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks (SCMR) of the International Union of Geological Sciences (IUGS). **Chociaż stosowane są różne metody pomiarowe (patrz koniec podrozdziału) to w gruncie rzeczy mierzy się postęp tego samego procesu mineralogicznego.**

Reakcja illityzacji smektytu przebiega stopniowo od smektytu poprzez minerał mieszanopakietowy illit/smektyt (dalej również I/S) do illitu i dalej kontynuuje się poprzez rekrytalizację illitu w muskowit (rysunek II.1). Kolejne powstające fazy charakteryzują się rosnącym stopniem uporządkowania struktury.

Niezwiązany ze zróżnicowaniem litologicznym, ciągły wzrost zawartości pakietów illitowych kosztem smektytowych w mineralu mieszanopakietowym illit/smektyt wraz z głębokością w profilach otworów wiertniczych został opisany po raz pierwszy dla skał paleogeńskich i neogeńskich z Zatoki Meksykańskiej podczas prowadzonych tam poszukiwań ropy i gazu ziemnego [29, 155]. Zauważono wtedy, że przeobrażeniom substancji organicznej towarzyszy proces illityzacji smektytu oraz inne zmiany mineralogiczne, przede wszystkim wzrost ilości chlorytu i stopniowy zanik skaleni potasowych [82]. Zmiany mineralogiczne przekładały się na zmiany składu chemicznego w postaci redystrybucji pierwiastków chemicznych pomiędzy frakcjami ziarnowymi, przede wszystkim jonów K^+ (wzrost ilości we frakcji drobniejszej, a spadek we frakcjach grubszych).



Rys. II.1. Kolejne stadia procesu illityzacji smektytu.

Biorąc pod uwagę fakt, że proces illityzacji smektytu jest jedną z najczęściej występujących reakcji diagenetycznych, a minerał mieszanopakietowy illit/smektyt najczęściej spotykanym w skałach osadowych minerałem ilastym, uświadomić sobie można jak szerokie zastosowanie może mieć I/S jako wskaźnik diagenetyczny. W tym kontekście nie dziwi również fakt, że I/S jest chyba najlepiej poznanym minerałem mieszanopakietowym, choć wyniki badań stale budzą wiele kontrowersji. Pomimo kilkudziesięciu lat badań sprawą sporną pozostaje nie tylko kwestia czynników kontrolujących przebieg procesu illityzacji smektytu, ale również mechanizmy nim rządzące oraz wzajemny stosunek faz skrajnych. Powyższe problemy przedstawiono skrótowo w dalszej części rozdziału.

Materiał illitowy

Wykorzystując proces illityzacji smektytu jako paleotermometr należy zdawać sobie sprawę z tego, że tak naprawdę obiektem badań nie jest pojedynczy minerał, lecz tzw. materiał illitowy. Materiałem illitowym nazwano wszystkie minerały typu mik występujące powszechnie we frakcji ilastej skał osadowych [192, 135]. Ograniczenia metod analitycznych nie pozwalają w prosty sposób identyfikować i kwantyfikować poszczególnych minerałów tego typu występujących w mieszaninie. Nazwa ta obejmuje swoim znaczeniem illit sensu stricto, I/S, glaukonit oraz miki bez względu na ich genezę, czyli czy są pochodzenia detrytycznego, czy diagenetycznego. Pierwotnie używana w tym znaczeniu nazwa illit, wprowadzona przez Grima i in. (1937, za [135]) została zarezerwowana dla konkretnego dioktaedrycznego minerału mikowego, w którego przestrzeni międzypakietowej występuje głównie K^+ .

Minerał illit sensu stricto, który jest obiektem naszego zainteresowania w tym rozdziale w aspekcie procesu illityzacji smektytu, został scharakteryzowany przy pomocy metody XRD. Podstawowe cechy diagnostyczne illitu to [192]: stabilna odległość międzypłaszczyznowa wynosząca $10 \text{ \AA} \pm 0.05 \text{ \AA}$ oraz brak reakcji na glikol etylenowy (nie pęcznieje). Sposoby identyfikacji niewielkich domieszek pakietów pęczniejących przy pomocy parametru I_r [184] opisano w rozdziale V.3.2. Niektórzy autorzy [135] dopuszczają obecność do 5 % pakietów pęczniejących w illicie, trudno wykrywalnych przy pomocy metody XRD.

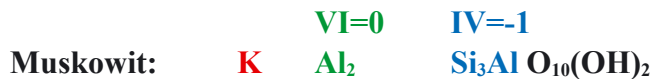
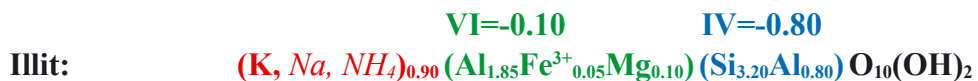
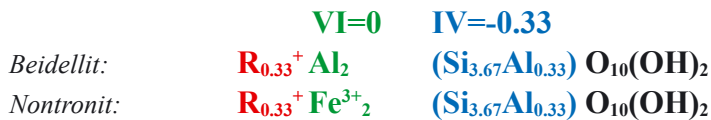
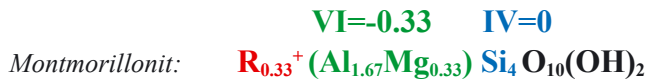
Struktura i skład chemiczny illitu/smektytu

Minerał mieszanopakietowy illit/smektyt składa się z sekwencji dwóch różnych pakietów: smektytowych i illitowych (rysunek II.2-A). W trakcie procesu illityzacji smektytu ilość pakietów smektytowych spada, a ilość pakietów illitowych rośnie. Postęp procesu illityzacji może być podawany jako zawartość procentowa illitu (% I) lub smektytu (% S) w I/S. W tym opracowaniu przyjęto tę drugą możliwość.

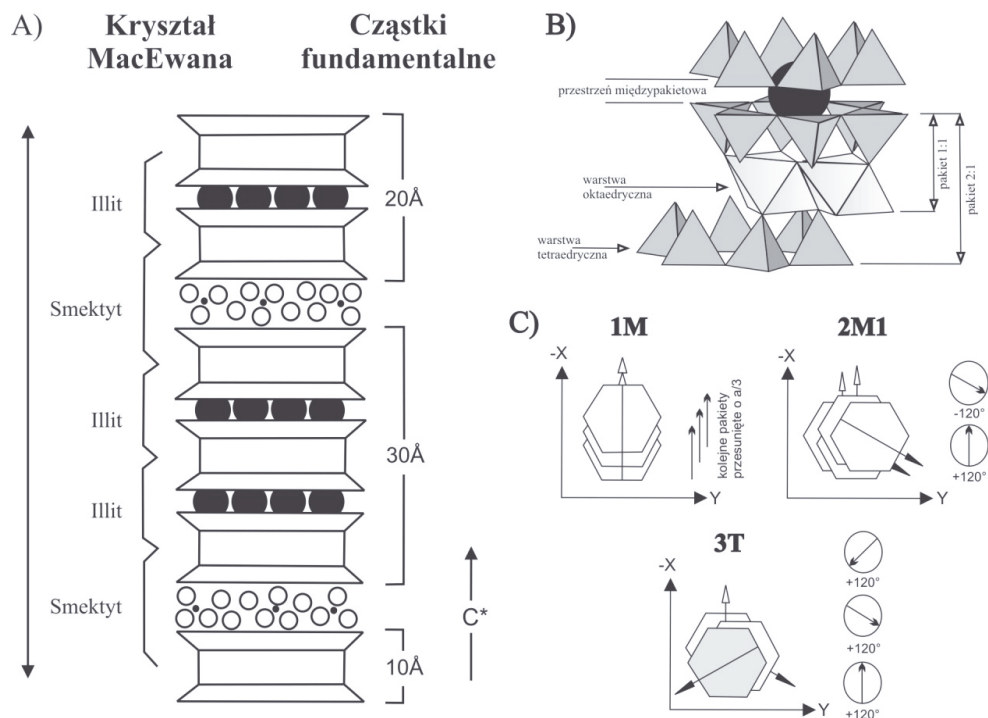
Zarówno smektyty, materiał wyjściowy, jak i illit, produkt końcowy tego procesu, są uwodnionymi glinokrzemianami warstwowymi o strukturze 2:1, złożonymi z jednej warstwy oktaedrycznej - metalo-tleno-hydroksylowej, usytuowanej pomiędzy dwiema warstwami tetraedrycznymi – krzemio-tlenowymi (rysunek II.2 - C i B). Procesowi illityzacji ulegają smektyty dioktaedryczne. Mineralami dioktaedrycznymi są również illit i muskowit.

W celu zobrazowania zmian, jakie muszą zajść w składzie chemicznym smektytu, aby powstał z niego illit, przedstawiono poniżej wzory strukturalne tych minerałów. Wzory smektytów, najczęściej stanowiących materiał wyjściowy dla procesu illityzacji, zaczerpnięto z opracowania Moore'a i Reynoldsa [135], a wzór illitu z publikacji Środonia i in. [194]. Dla porównania podano również wzór strukturalny muskowitu, jako końcowego produktu procesu rekrystalizacji illitu.

Smektyty dioktaedryczne:



Literą R w powyższych wzorach oznaczono kationy wymienne mogące występować w przestrzeni międzypakietowej smektytów. Ponad wzorami podano ładunek warstwy oktaedrycznej (VI) i tetraedrycznej (IV). Kolorami wyróżniono kolejno: czerwony – kationy występujące w przestrzeni międzypakietowej, zielony – kationy warstwy oktaedrycznej, niebieski – kationy warstwy tetraedrycznej, czarny – tlen i woda.



Rys. II.2. Budowa kryształu illitu/smektytu: a - porównanie modelu MacEwana z modelem cząstek fundamentalnych (Altaner i Ylagan [6]), b – schemat wewnętrznej struktury pakietów illitu i smektytu (Stoch [177]), c – odmiany politypowe illitu (Moore i Reynolds, [135], zmodyfikowane).

Obie fazy skrajne procesu illityzacji, co można zaobserwować na podstawie powyżej zamieszczonych wzorów, różnią się znacząco ładunkiem pakietów oraz, co za tym idzie, siłą wiązania, rodzajem i ilością kationów występujących w przestrzeni międzypakietowej. Ładunek pakietów może być związany z izomorficznymi podstawieniami zarówno w warstwie oktaedrycznej (montmorillonit), w warstwie tetraedrycznej (beidellit, nontronit, muskowit), jak i w obu warstwach jednocześnie (illit). Proces transformacji pakietów smektytowych w illitowe polega więc nie tylko na prostej zmianie składu chemicznego, ale niesie za sobą również konieczność głębszej przebudowy strukturalnej.

Środoń i in. [194], na podstawie analizy składu chemicznego różnych próbek I/S pochodzących ze skał wulkanoklastycznych (głównie bentonitów), stwierdzili, że wraz z postępującym procesem illityzacji w I/S następuje wzrost zawartość K i Al (zarówno IV i VI), a spadek Si, Fe, Mg, Na, Ca i H₂O. Ustalili oni również, że średni ładunek dla pakietu illitowego w I/S wynosi 0,9/O₁₀(OH)₂, a dla pakietu smektytowego zawiera się w przedziale od 0,33 do 0,66/O₁₀(OH)₂ (średnio 0,4/O₁₀(OH)₂), co zgadza się również z ustaleniami innych badaczy (np. Meunier i Velde [134]). Środoń [188] uważa również, że ładunki charakterystyczne dla każdego rodzaju pakietu pozostają niezmienione w trakcie illityzacji, chociaż od momentu przejścia od uporządkowania R0 do R1, kiedy typowe pojedyncze pakiety smektytowe zanikają, charakter smektytowy wykazują jedynie zewnętrzne powierzchnie cząstek fundamentalnych illitu (patrz tekst poniżej).

W przypadku iłowców sprawa jest bardziej skomplikowana, gdyż z reguły nie dysponuje się czystym I/S. Część badaczy uważa, że w iłowcach sytuacja wygląda inaczej i w trakcie diagenetyzacji ładunek pakietów smektytowych ewoluuje od wartości typowych dla smektytów do typowych dla wermikulitu (Foscolos i Kodama [63], Johns i McKallip [94], Sato i in. [170], Drits i in. [43], Meunier i in. [133]). Porównanie różnych modeli przebiegu procesu illityzacji z uwzględnieniem przewidywanych zmian ładunków pakietów przedstawili Altaner i Ylagan [6].

Pakiety smektytowe W przypadku smektytu, chemiczne wiązania wewnątrz pakietów są znacznie silniejsze od występujących pomiędzy nimi, determinując specyficzne własności fizyko-chemiczne tego minerału. Dzięki słabemu związaniu pakietów (niskiemu ładunkowi), smektyt wykazuje unikalną zdolność pęcznienia i może przyjmować do przestrzeni międzypakietowej kationy wymienne (np. Ca, Na, K), cząsteczki wody lub polarne molekuły związków organicznych (np. glikol etylenowy) powiększając równocześnie swoje wymiary w kierunku osi Z. Sorpcja cząsteczek wody powoduje zmianę odległości międzypakietowej i zależy w głównej mierze od rodzaju kationów wymiennych, względnej wilgotności, typu smektytu i rozkładu ładunku w pakiecie [135]. Smektyty nasycone Na w bardzo rozcieńczonej wodnej zawieszynie rozpadają się na pojedyncze pakiety (Frey i Lagaly, 1979, fide [188]). W trakcie suszenia pierwotna struktura smektytów (jak również I/S) zostaje odbudowana [77, 141].

Pakiety illitowe W przeciwieństwie do smektytu, dzięki wysokiemu ładunkowi pakietu illit trwale wiąże kationy K⁺ w przestrzeni międzypakietowej. W skałach zawierających dużą ilość substancji organicznej zamiast K⁺ czasami podstawiany jest jon amonowy NH₄⁺, niekiedy nawet w 100% [39, 120, 43].

Muskowit

Rekrystalizacja illitu w muskowit następuje poprzez stopniowy wzrost ilości K w przestrzeni międzypakietowej od wartości 0.90 do 1 (patrz porównanie wzorów chemicznych

powyżej). Proces ten przebiega poprzez powstawanie drobnokrystalicznej, ubogiej w K odmiany muskowitu [128]. Zachodzi on w zakresie temperatur charakterystycznych dla górnej anchizony.

McDowell i Elders [128] przeprowadzili badania zmian składu mineralnego skał klastycznych (piaskowców i ilowców) zachodzących w obrębie współczesnego systemu geotermalnego Salton Sea w Kalifornii w zakresie temperatur od 190° do 360°C, w profilu otworu Elmore-1. Zaobserwowali oni całkowity zanik efektu pęcznienia w materiale illitowym w temperaturze ok. 285°C, a całkowitą rekrytalizację illitu, w tym przypadku w fengit, w temperaturze 300°C. Warunki termiczne panujące obecnie w otworze Elmore-1 zostały bardzo dobrze udokumentowane w oparciu o wielokrotne profilowania temperatury wykonane na przestrzeni długiego okresu czasu (ośmiu miesięcy), w warunkach ustalonych (Helgeson, 1968, fide [128]).

Procesowi rekrytalizacji towarzyszy termiczne otwarcie struktury krystalograficznej illitu umożliwiające ucieczkę Ar i tzw. „reset” wieku diagenetyzacji mierzonego metodą K-Ar [84]. Hunziker i in. [84] stwierdzili, że całkowity reset ma miejsce w temperaturach powyżej 260°C.

Modele struktury illitu/smektytu

Dwa główne modele budowy kryształów minerałów mieszanopakietowych: MacEwana i cząstek fundamentalnych (rysunek II.2 - A), zostały opracowane na podstawie dwóch najczęściej stosowanych metod pozwalających badać strukturę tak niewielkich cząstek jak minerały ilaste, odpowiednio: analizy rentgenowskiej (XRD) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Od lat 70-tych, kiedy to nastąpił szybki rozwój mikroskopii elektronowej, trwa nieprzerwanie dyskusja na temat wspólnej interpretacji wyników uzyskiwanych przy pomocy obu powyższych metod.

Model MacEwana Podstawą modelu MacEwana [165, 161] jest założenie, że kryształy mieszanopakietowe składają się z przewarstwiających się wzajemnie w kierunku osi Z, pakietów dwóch lub więcej rodzajów, tworzących domeny koherentnie rozpraszające promieniowanie rentgenowskie (tzw. kryształ MacEwana, nazwa wprowadzona przez Altanera i in. [5]). Płaszczyzny podziału na poszczególne pakiety prowadzone są przez środek warstwy oktaedrycznej. W przypadku I/S (rysunek II.2-A) mamy do czynienia z pakietami illitowymi o odległości międzypłaszczyznowej 10 Å i pakietami smektytowymi o zmiennej odległości międzypłaszczyznowej, zależnej od wielu czynników.

Sposób uporządkowania struktury kryształu MacEwana w kierunku osi Z można opisać przy pomocy metod statystycznych określając prawdopodobieństwo występowania pakietu określonego rodzaju oraz prawdopodobieństwo wystąpienia określonej sekwencji pakietów (MacEwan 1956, 1958, za [161]). W przypadku mieszaniny dwuskładnikowej zależności te definiowane są następującymi równaniami: $P_A + P_B = 1$ oraz $P_{AA} + P_{AB} = 1$ lub

$P_{BB} + P_{BA} = 1$, gdzie P_A i P_B to prawdopodobieństwo występowania składników A i B, a P_{AA} , P_{AB} , P_{BB} i P_{BA} to prawdopodobieństwo występowania ich określonego następstwa. Stopień uporządkowania struktur mieszanopakietowych oznacza się przy pomocy parametru nazwanego uporządkowaniem lub „Reichweite” (R), który został zaproponowany przez Jagodzińskiego (1949, za [161]).

Dla struktur dwupakietowych, w których proporcje składników nie są równe, sposób uporządkowania określa się względem jednego z nich: w przypadku illitu/smektytu (do którego ograniczymy dalsze rozważania) względem illitu. $R = 0$ kiedy mamy do czynienia ze strukturą nieuporządkowaną, w której nie obserwuje się preferowanej sekwencji pakietów. W przypadku uporządkowania typu $R = 1$, tzw. bliskiego zasięgu, prawdopodobieństwo $P_{AB} = 1$, czyli po każdym pakiecie smektytowy (A) występuje pakiet illitowy (B) i mamy do czynienia z sekwencją SI. Typ uporządkowania $R = 1$ występuje zwykle w I/S zawierających od 40 do 15% S. Wyjątkowym, rzadko spotykanym przypadkiem tego typu struktury jest rektoryt, który zawiera dokładnie po 50% pakietów illitowych i smektytowych.

Z uporządkowaniem dalekiego zasięgu $R = 2$ i $R = 3$ mamy do czynienia w przypadku struktur typu SII oraz SIII (odpowiednio). Uporządkowanie dalekiego zasięgu $R > 1$ występuje w I/S zawierającym $< 15\%$ S. Istnienie uporządkowania typu $R = 2$ było kwestionowane przez niektórych badaczy (np. Reynoldsa i Howera [165], Reynoldsa [161]). Obserwacje w mikroskopie elektronowym wykazały ciągłość sekwencji od IS, przez IIS do IIIS i dalej [145, 193].

Model kryształów MacEwana został z powodzeniem zastosowany w programie komputerowym NEWMOD pozwalającym symulować teoretyczne dyfraktogramy różnych mieszanopakietowych minerałów ilastych [165].

Model cząstek fundamentalnych został zaproponowany przez Nedeau i współautorów [144, 145, 146, 142] na podstawie obserwacji w elektronowym mikroskopie transmisyjnym (TEM). Stwierdzili oni, że kryształy minerałów ilastych składają się z tzw. cząstek fundamentalnych zdefiniowanych jako pojedyncze cząstki dające dla płaszczyzny a-b elektronowy obraz dyfrakcyjny taki jak monokryształy. Nedeau i in. [144, 145] wyróżnili trzy rodzaje cząstek fundamentalnych: smektytowe, czyli pojedyncze pakiety typu 2:1 o grubości 10 Å, illitowe, złożone z co najmniej dwóch pakietów 10 Å połączonych jonami K oraz chlorytowe o grubości co najmniej 24 Å, złożone z dwóch pakietów 10 Å oraz występującej pomiędzy nimi dodatkowej warstwy brucytowej. Podział na poszczególne pakiety w tym przypadku poprowadzony został przez środek przestrzeni międzypakietowej.

W przypadku I/S mamy do czynienia z pojedynczymi cząstkami fundamentalnymi smektytowymi i różnej grubości (≥ 20 Å) cząstkami illitowymi (rysunek II.2 - A). Nedeau i in. [142] stwierdzili, że smektyty (montmorillonity i saponity) składają się z cząstek 10 Å (pojedynczych pakietów), I/S o uporządkowaniu $R = 0$ z cząstek 10-30 Å (1-3 pakietów),

I/S o uporządkowaniu $R = 1$ z cząstek 20-50 Å (2-5 pakietów), a czyste illity z cząstek ≥ 50 Å (≥ 5 pakietów).

Choć w pierwszej chwili tak się wydawało, oba modele nie pozostają względem siebie w sprzeczności, ale się uzupełniają [3, 2, 190, 77, 163, 33, 57, 193]. Cząstki fundamentalne stanowią budulec kryształów MacEwana. W oparciu o model cząstek fundamentalnych Eberl i in. [57] opracowali metodę pomiaru rozkładu grubości cząstek fundamentalnych illitu wchodzących w skład materiału illitowego. Możliwość analizy takich rozkładów pozwala śledzić ścieżki ewolucji budowy kryształów I/S w trakcie procesu illityzacji smektytu.

Uporządkowanie trójwymiarowe

Oprócz zjawiska mieszanopakietowości, które narusza periodyczność kryształów minerałów ilastych w kierunku osi c , obserwuje się również specyficzny sposób rozmieszczenia poszczególnych pakietów względem siebie w przestrzeni trójwymiarowej określane mianem politypii [135]. Modyfikacje politypowe są charakterystyczne dla minerałów o strukturze warstwowej. Zmiana sposobu ułożenia kolejnych pakietów względem siebie pociąga za sobą zmianę okresu identyczności sieci w kierunku prostopadłym do ich powierzchni. Odmiany politypowe pozostają stabilne w określonych warunkach temperatury i ciśnienia, a kiedy warunki te się zmieniają ulegają przebudowie strukturalnej lub rozkładowi. Znajomość wzajemnych relacji pomiędzy politypami danego minerału pozwala wykorzystywać je jako termometry mineralogiczne. Definicje politypizmu możemy znaleźć m.in. u Bailey'a i in. [15] i Guinier'a i in. [76].

Illit występuje w czterech odmianach politypowych: $1M_d$, $1M$, $2M_1$ i $3T$ [118]. Kolejne pakiety typu 2:1 są przesuwane względem siebie w płaszczyźnie a - b lub/i rotowane o całkowitą krotkość kąta 60° wokół osi normalnej względem płaszczyzny 001 (a - b) i przechodzącej przez jon K. Poszczególne odmiany politypowe charakteryzują się następującymi sposobami rotacji: $1M_d$ – nieuporządkowane rotacje pakietów o całkowitą krotkość kąta 60° lub 120° , $1M$ – wszystkie pakiety są tak samo zorientowane, ale przesunięte w płaszczyźnie a - b w kierunku $-X$ o odległość $a/3$, $2M_1$ – pakiety są rotowane naprzemiennie o kąt $\pm 120^\circ$, $3T$ – pakiety są rotowane sukcesywnie o kąt 120° . Wzajemny układ pakietów charakterystyczny dla poszczególnych odmian politypowych przedstawiono na rysunku II.2 – C.

Polityp $1M$ może występować w dwóch różnych wariantach strukturalnych w zależności od położenia nieobsadzonej pozycji oktaedrycznej względem płaszczyzny symetrii komórki elementarnej. Ze strukturą centrosymetryczną – tv (ang. trans-vacant) mamy do czynienia kiedy płaszczyzna symetrii przechodzi przez tę pozycję, a z niecentrosymetryczną – cis (ang. cis-vacant) kiedy pozycja nieobsadzona znajduje się poza nią. Odmiana politypowa cv $1M$ została rozpoznana i opisana znacznie później niż tv [42].

W trakcie diagenetyzacji następuje przebudowa trójwymiarowego układu pakietów od całkowicie nieuporządkowanego (turbostratycznego) charakterystycznego dla smektytu i silnie smektytowego I/S, poprzez odmianę politypową $1M_d$ (nieuporządkowaną) lub $1M$ występującą w I/S zawierającym dużą ilość illitu, aż do politypu $2M_1$ czystego illitu i muskowitu [225, 127, 192, 85, 162]. Przemiany politypowe nie polegają jedynie na prostej reorientacji kolejnych pakietów względem siebie, ale wymagają gruntownej przebudowy całej struktury.

Weaver i Broekstra (1984, fide [135]) scharakteryzowali strefy metamorficzne na podstawie politypów illitu $1M$ i $2M_1$. W strefie diagenetycznej stwierdzili oni brak diagenetycznego politypu $2M_1$ (może jednak występować illit $2M_1$ detrytyczny). Autorzy powyżsi wiązali pojawienie się politypu $2M_1$ z zakresem temperatur 280-360°C – czyli z zaawansowanym anchimetamorfizmem. Granicę epimetamorfizmu wyznaczała według nich obecność 100% politypu $2M_1$ przy całkowitej rekrystalizacji illitu w muskowit o ładunku pakietu 1.

Czynniki kontrolujące przebieg procesu illityzacji smektytu.

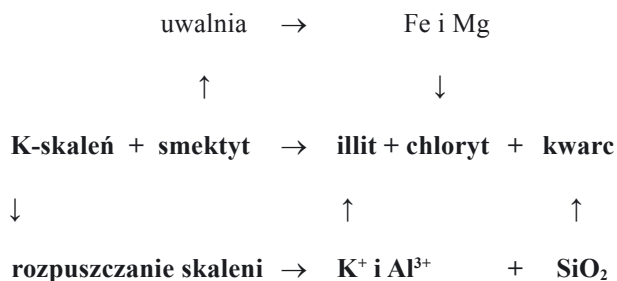
Reakcja illityzacji smektytu może być wykorzystywana jako paleotermometr, gdyż chociaż większość badaczy (m. in. Eberl i Hower, [56], Essene i Peacor [62], Środoń [188], Meunier i Velde [134]) zgadza się obecnie, że jest kontrolowana kinetycznie, to i tak w przypadku łowców, przy założeniu wystarczającej dostępności K, za główny czynnik kontrolujący powyższą przemianę można przyjąć wzrost temperatury (Hower i in. [82], Pollastro [153], Środoń [186], Clauer i in. [33]). Przegląd aktualnie proponowanych modeli kinetycznych przedstawili Meunier i Velde [134].

Ocenę skuteczności różnych modeli kinetycznych przeprowadzili Elliott i Matisoff [61] wykonując przy pomocy trzech różnych równań symulacje przebiegu procesu illityzacji smektytu w czterech basenach sedymentacyjnych, znacząco różniących się pod względem wieku, gradientu geotermicznego oraz aktywności jonów K^+ . Wykorzystane modele uwzględniały oprócz temperatury i aktywności jonów K^+ (pierwiastka niezbędnego w procesie illityzacji) następujące czynniki: skład chemiczny wód porowych (Pytte, 1982, fide [61]), czas (Velde i Vasseur [200]) oraz chemiczną heterogeniczność materiału wyjściowego (Huang i in. [83]). Elliott i Matisoff [61] stwierdzili, że chociaż poszczególne modele dobrze przybliżyły sytuację w pojedynczych basenach, to żadnego z nich nie dało się zastosować we wszystkich przypadkach. Za przyczynę takiego stanu rzeczy przyjęli niedostateczną znajomość wszystkich zmiennych stosowanych równań.

Ilustracją kluczowego znaczenia dostępności wystarczającej ilości jonów K^+ dla przebiegu procesu illityzacji smektytu może być profil diagenetyczny wykreślony w funkcji temperatury basenu mioceńskiego Zatoki Meksykańskiej. Hower i in. [82] stwierdzili, że reakcja illityzacji została zatrzymana na poziomie 20 % I/S z powodu wyczerpania się

zapasów K^+ . Mniej więcej na tej samej głębokości, na której został osiągnięty maksymalny poziom illityzacji, nastąpił całkowity zanik skałeni potasowych.

Przyjmując za główne źródło K^+ skałenie potasowe, towarzyszące reakcji illityzacji smektytu zmiany mineralogiczne zostały opisane następująco [82]:



W wyniku transformacji pakietów smektytowych w illitowe włączane są do struktury jony K^+ i Al^{3+} , a uwalniane jony Fe^{2+} i Mg^{2+} biorą następnie udział w krystalizacji chlorytu. Koncepcja ta jest dość dużym uogólnieniem i nie jest przez wszystkich akceptowana, tłumaczy jednak w prosty sposób kierunek transformacji składu mineralogicznego osadu w trakcie diagenetyzacji.

Znaczenie czynnika czasu w zestawieniu z temperaturą obrazują dobrze wyniki pracy Whitney'ego [215], który oszacował jednocześnie wpływ stosunku woda/skała. W warunkach laboratoryjnych w zastosowanym zakresie temperatur, od 250 do 400°C, proces illityzacji smektytu zachodzi praktycznie natychmiastowo, w ciągu kilku dni (< 10 dni). W kolejnych dniach eksperymentu zmiany są już nieznaczne. W przypadku temperatury sprawa wygląda inaczej: każdemu jej przyrostowi towarzyszy wyraźny spadek zawartości pakietów smektytowych. Oczywiście proces illityzacji smektytu w niższych temperaturach przebiega wolniej. O ograniczonym znaczeniu czynnika czasowego świadczy również fakt, że niemal czysty smektyt występuje nawet w skałach wieku prekambryjskiego, starszych niż 1.0 miliard lat (Price i McDowell [158]). Whitney [215] wykazał również, że duży udział płynów porowych w reakcji illityzacji ma większe znaczenie przy niższych temperaturach niż przy wyższych. Przy stosunku skała/woda 1:1, 1:5 i 1:10 wyniki są bardzo zbliżone, mieszcząc się w granicach błędów pomiarowych. Wyraźny spadek poziomu zaawansowania procesu illityzacji zaznaczył się dopiero przy stosunku 20:1.

Mechanizmy procesu illityzacji smektytu

Mechanizmy procesu illityzacji dyskutowane są od lat. Najczęściej rozpatrywane są obecnie dwa mechanizmy procesu illityzacji smektytu [135]: transformacja w stanie stałym

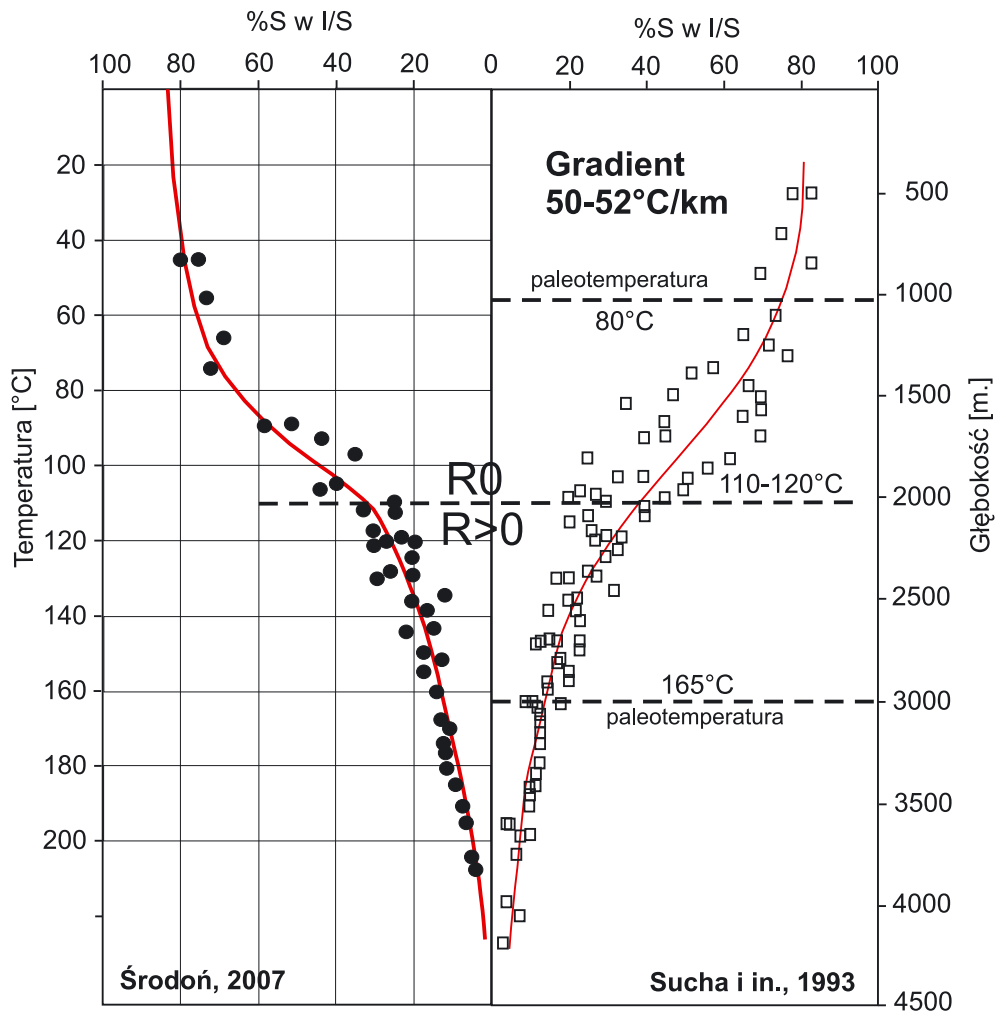
oraz rozpuszczanie i krystalizacja. Pierwszy z nich został zaproponowany przez Howera i in. [82] i przyjmowany jest w modelu kryształów MacEwana. Zakłada on, że kryształ illitu/smektytu ewoluuje do postaci illitu poprzez stopniowy zmianę składu chemicznego oraz związaną z tym przebudowę pakietów smektytowych w fazie stałej, a transformacja ta przebiega pakiet po pakiecie (ang. solid-state, layer-by-layer transformation).

Twórcy modelu cząstek fundamentalnych (Nadeau i in. [145]) zaproponowali mechanizm rozpuszczania i krystalizacji (ang. dissolution-crystallisation), zgodnie z którym cząstki illitowe krystalizują bezpośrednio z roztworu kosztem rozpuszczania cząstek smektytowych. Przy założeniu tego mechanizmu łatwiej jest, niż w przypadku transformacji w stanie stałym, wyobrazić sobie zmiany morfologii (od nieregularnych blaszek poprzez listewki do prawie izometrycznych kryształów o pokroju heksagonalnym, stwierdzone m.in. przez Inoue i in. [85], Lansona i Championa [116]; Donga i Peacora [41], Whitney'a i Velde [216]) i zmiany politypów kryształów I/S i illitu w trakcie procesu illityzacji (od $1M_4$ poprzez $1M$ do $2M_1$, Dunoyer de Segonzac [50], Merriman i Roberts, [131], Dong i Peacor [41]). Model pośredni (Altaner i Ylagan [6]) zakłada, że obszar otaczający pakiet smektytowy ulega rozpuszczaniu i krystalizuje jako pakiet illitowy bez naruszania pozostałej części struktury kryształu.

Przyjęcie określonego mechanizmu procesu illityzacji smektytu wiąże się z określonym kierunkiem ewolucji rozkładu grubości illitowych cząstek fundamentalnych występujących w materiale illitowym. Analizę tych rozkładów wykonuje się albo metodami mikroskopowymi (TEM i HRTEM) albo metodą rentgenowską (XRD BWA-PVP). Obie możliwe do zastosowania metody mają swoje wady i zalety. Mikroskopia elektronowa umożliwia bezpośrednią obserwację i kwantyfikację cząstek illitowych, ale jest bardzo czasochłonna i dotyczy maksymalnie populacji złożonej z kilkuset osobników. Obarczona też jest błędem związanym z subiektywizmem obserwatora [47]. Metoda rentgenowska umożliwia szybką analizę dużej ilości cząstek, ale nie uwzględnia cząstek 1 nm oraz obarczona jest błędami związanymi z różną kalibracją dyfraktometrów rentgenowskich i z matematyczną obróbką danych [46]. Porównanie powyższych metod przedstawili Dudek i in. [49].

Paleotermometr illitowo-smektytowy

W wielu basenach sedymentacyjnych o dobrze udokumentowanej historii geologicznej, włączając w to również datowania diagenety metodą K-Ar, założenie decydującej roli temperatury w procesie illityzacji smektytu przyniosło pozytywne rezultaty. Klasycznym już przykładem jest profil diagenetyczny basenu wschodnio-słowackiego (Šucha i in. [181]; rysunek II.3). Wyznaczony dla tego basenu profil diagenetyczny z określonymi temperaturami granicznymi dla kolejnych etapów procesu illityzacji został wykorzystany w niniejszej pracy jako skala porównawcza przy wyznaczaniu maksymalnych paleotemperatur jakim podlegały badane skały w zakresie diagenety (rysunek II.3, za Środoń [189]).



Rys. II.3. Wykres służący do wyznaczania paleotemperatur na podstawie zawartości % S opracowany przez Środonia [189] w oparciu o profil illityzacji smektytu w basenie wschodnio-słowackim (Sucha i in. [181]), w skali głębokości (G – stopień geotermiczny). Temperatury zostały podniesione o 5°C w stosunku do pomierzonych współcześnie, zgodnie z rekonstrukcją historii diagenetycznej tego basenu. Na wykresie zaznaczone zostało przejście od uporządkowania R0 do R > 0.

Basen wschodnio-słowacki charakteryzuje się bardzo wysokim gradientem geotermiczny dochodzącym do 50°C/km. Dzięki temu Šucha i in. [181] mieli możliwość opróbowania pełnego profilu diagenetycznego w zakresie temperatur od przypowierzchniowych (ok. 10°C) do ponad 200°C, przy maksymalnej głębokości zalegania skał poniżej 4500 m (rysunek II.3). Młody wiek tego basenu (miocen) sprawił, że jego historia diagenetyczna jest stosunkowo prosta i łatwa do odtworzenia. Zmiany temperatury następowały w basenie wschodnio-słowackim wyłącznie w wyniku ruchów pionowych w związku z subsydencją i wypiętrzaniem dna basenu. Clauer i in. [33] stwierdzili, że współczesne temperatury pomierzone w otworach są tylko 5-10°C niższe od maksymalnych paleotemperatur jakim podlegały skały go wypełniające. Liczne poziomy bentonitowe pozwoliły również określić wiek procesu diagenety metodą K-Ar.

Jeśli wzrost temperatury następuje wyłącznie z powodu wzrostu głębokości pogrzebania, stopień illityzacji stanowi zapis maksymalnego pogrzebania osadu. Można je oszacować znając paleogradient geotermiczny występujący w danym rejonie w czasie trwania diagenety. Jednocześnie uzyskujemy informacje na temat wielkości erozji jaka miała miejsce podczas fazy wypiętrzania basenu. Z drugiej strony jeżeli paleogradient jest nieznan to można go oszacować wyznaczając maksymalną głębokość pogrzebania skał na podstawie zmian ich gęstości szkieletowej (zwanej również właściwą).

Przy interpretacji danych dotyczących historii diagenetycznej należy jednak rozpatrywać cztery możliwe przypadki zachodzenia procesu illityzacji smektytu w obrębie basenów sedymentacyjnych w skali regionalnej [189]: podczas pogrzebania sedymentacyjnego (np. szelf Morza Północnego [68], baseny Kalifornii, Wyoming i Oklahomy [153], basen wschodnio - słowacki [181], basen podhalański [191]), podczas pogrzebania tektonicznego związanego z ruchami nasuwczymi (np. przyzma akrecyjna Karpat zewnętrznych [185, 104]), w wyniku zdarzenia termalnego o zasięgu regionalnym (np. basen górnośląski [186]), lokalnie w warunkach powierzchniowych w środowisku salinarnym o wysokiej koncentracji jonów K (np. skały kredowe w Izraelu [169]).

W zakresie strefy anchimetamorfizmu, czyli 200-300°C, paleotemperatury można wyznaczyć na podstawie wartości indeksu Küblera. Tabelę prezentującą korelację różnych wskaźników stopnia zaawansowania diagenety i VLGGM opierających się na przeobrażeniach minerałów ilastych w skali temperatury zamieszczono w rozdziale III (tablica III.1, [66]).

Skały z pogranicza diagenety i anchimetamorfizmu spotykane są w różnych strukturach geologicznych [129], przede wszystkim w: systemie kolizyjnym związanym ze strefami subdukcji oraz systemie ekstensyjnym związanym ze zjawiskami ryftowymi. Proces illityzacji smektytu i dalej rekryształizacji illitu w muskowit sięgnął poziomu anchimetamorfizmu i epimetamorfizmu w warunkach ekstensyjnych w takich basenach jak: dolnopaleozoiczny basen Walii [93] czy paleozoiczny basen południowo-zachodniej Anglii [207], w warunkach akrecji: w SW Szkocji [178] czy na wyspie South Island w Nowej Zelandii [206], w wa-

runkach kolizyjnych np.: w Alpach Helweckich w Szwajcarii [64] oraz w kaledonidach skandynawskich [100, 207].

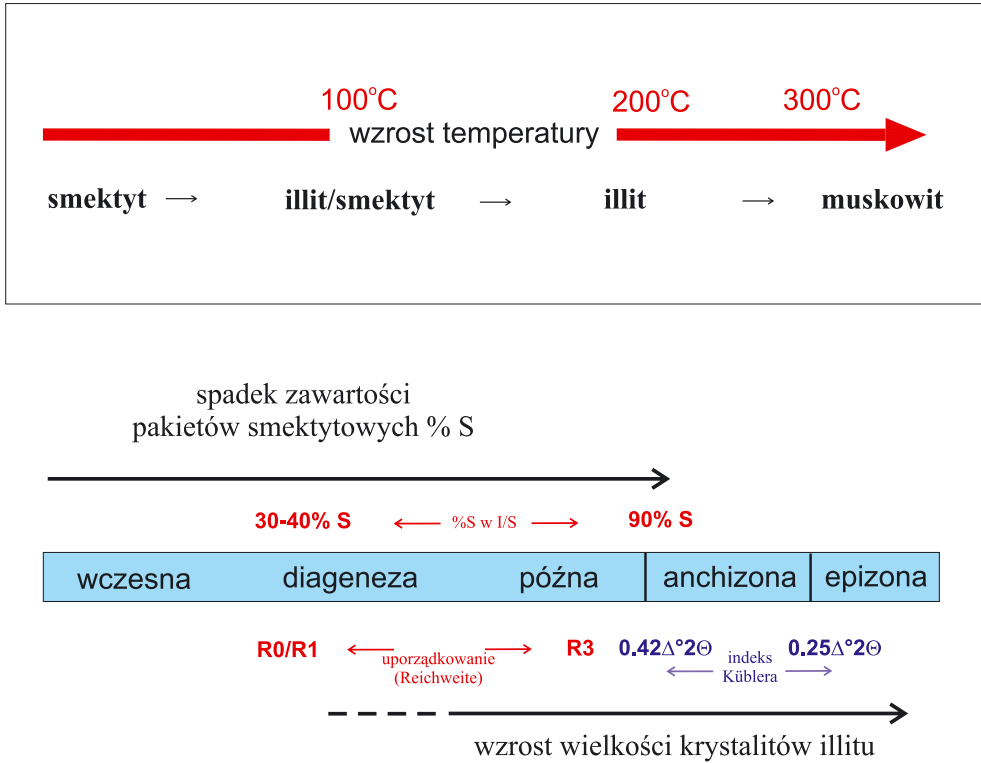
Metody wyznaczania stopnia zaawansowania procesu illityzacji smektytu

Stopień zaawansowania procesu illityzacji smektytu szacuje się najczęściej metodą XRD, która pozwala analizować znaczną ilość cząstek jednocześnie nadając znaczenie statystyczne uzyskiwanym wynikom [65, 135, 66]. Generalizując proces illityzacji smektytu może być rozpatrywany w dwóch różnych aspektach: jako spadek zawartości pakietów pęczniejących w illicie/smektycie w ujęciu modelu MacEwana lub jako wzrost wielkości kryształitów illitowych, w ujęciu modelu cząstek fundamentalnych (rysunek II.4).

Od czasu pionierskich prac dotyczących wykorzystania procesu illityzacji smektytu do śledzenia przebiegu diagenetyzacji osadów w basenach sedymentacyjnych w latach 50 i 60-tych zaznaczył się pewien charakterystyczny podział stosowanej metodologii. Pierwszy proces, wymieniony powyżej, wykorzystywany jest powszechnie do szacowania stopnia zaawansowania przeobrażeń w zakresie diagenetyzacji, a drugi w zakresie niskiego stopnia metamorfizmu. Oprócz wyżej wspomnianych przemian za diagnostyczną przyjmuje się również ewolucję trójwymiarowej struktury illitu/smektytu i illitu, czyli przemiany politypowe [73].

Najczęściej wykorzystywane metody pomiaru stopnia zaawansowania procesu illityzacji smektytu zestawiono w tabeli – Tablica.II.1. Spadek zawartości pakietów pęczniejących w illicie/smektycie określany jest na podstawie modelowania dyfraktogramów rentgenowskich jako zawartość procentową pakietów smektytowych w illicie/smektycie (% S w I/S). Najszybszą metodą jest wykorzystanie gotowych diagramów identyfikacyjnych przygotowanych przez Środonia [182, 183, 184] oraz Dudek i Środonia [48]. Wzrost wielkości kryształitów illitowych jest określany również mianem wzrostu krystaliczności illitu i mierzony jako tzw. indeks Küblera, czyli szerokość refleksu rentgenowskiego 001 illitu w połowie jego wysokości.

Przy wyznaczaniu temperatur granicznych dla kolejnych etapów procesu illityzacji w przypadku metody Środonia (% S w I/S,) przyjmuje się dobrze udokumentowany profil diagenetyczny wyznaczony dla basenu wschodnio-słowackiego (Šucha i in. [181; rysunek II.3), natomiast w przypadku wskaźnika krystaliczności illitu, wartości graniczne oryginalnie ustalone przez Küblera [115]. Zgodnie z zaleceniem SCRM [171] pomierzone wartości indeksu Küblera powinny być wykalibrowane do skali CIS (Crystallinity Index Standards) wg metodyki Warra i Rice'a [209]. Wzajemny stosunek obu skal przedstawiono na schemacie - rysunek II.4., a korelacje parametrów zaawansowania diagenetyzacji określanych metodą XRD z parametrami uzyskiwanymi innymi metodami w rozdziale III.



Rys. II.4. Dwa ujęcia metodyczne procesu illityzacji smektytu (na schemacie podano oprócz zakresu zachodzących zmian również wartości graniczne % S w I/S i wskaźnika Küblera)

Całkiem nowe możliwości oceny poziomu zawansowania procesów diagenезy i VLGM daje metoda XRD BWA-PVP (Drits i in. [46], Eberl i in. [57]). Pozwala ona śledzić kolejne zmiany rozkładów grubości kryształitów illitu w trakcie postępu tych procesów. Metoda ta została zastosowana do tego celu z powodzeniem przez Brime i Eberla [20]. Autorzy ci porównując uzyskane wyniki z pomiarami indeksu Küblera stwierdzili, że na granicy diagenезy i anchimetamorfizmu następuje zmiana kształtu rozkładów z asymptotycznych na logarytmicznie normalny. Według nich przejście to zachodzi kiedy wartość średnia rozkładu osiąga próg 5 nm i łączy się ze zmianą mechanizmu wzrostu cząstek illitowych z nukleacji i wzrostu dominującej na etapie diagenезy na powierzchniowo kontrolowany wzrost na etapie anchimetamorfizmu.

Tablica II.1. Metody rentgenowskie wykorzystywane do określania poziomu zaawansowania diagenetyzacji i metamorfizmu bardzo niskiego stopnia.

Analizowany proces	Metoda	Co jest mierzone?
spadek zawartości pakietów S w I/S	Środonia [182, 183, 184]	zawartość pakietów S w I/S
wzrost wielkości krystalitów illitowych	Küblera [115], zgodnie z zaleceniami Kisha [102], z kalibracją do skali CIS (Warr i Rice [209])	szerokość połówkowa refleksu 001 illitu, czyli wskaźnik krystaliczności illitu
	BWA-PVP (Drits i in. [46]; Eberl i in. [57])	rozkład grubości krystalitów illitu
przemiany politypowe	Grathoffa i Moore'a [73]	% zawartość politypu 2M1

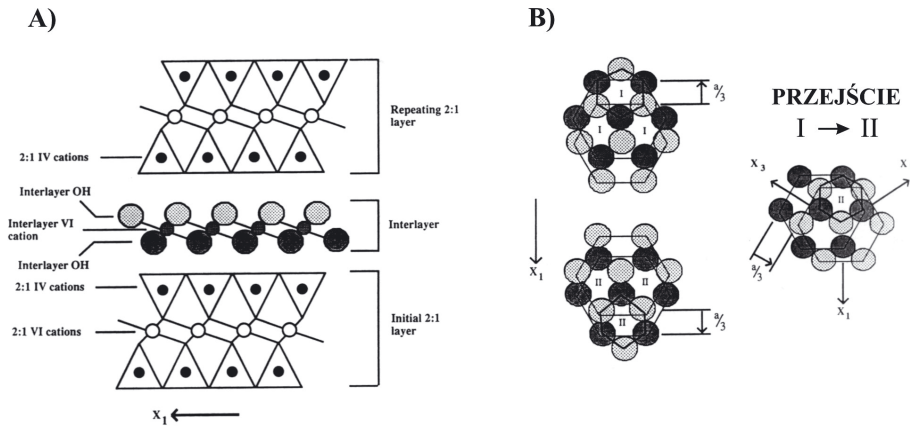
II.2. Przemiany strukturalno-chemiczne chlorytów

Innym minerałem ilastym często wykorzystywanym jako geotermometr w zakresie VLGM jest chloryt. Chloryty są, podobnie jak minerały z grupy illitu, uwodnionymi glino-krzemianami warstwowymi o strukturze 2:1, z tą różnicą, że w ich przestrzeni międzypakietowej zamiast jonów K^+ występuje dodatkowa warstwa oktaedryczna, metalo – hydroksylowa (rysunek II.5 - A, porównaj z rysunkiem II.2). Również tu warstwy oktaedryczne mogą być albo dioktaedryczne, kiedy zawierają głównie jony trójwartościowe, przede wszystkim Al^{3+} i Fe^{3+} , lub trioktaedryczne, kiedy zawierają głównie jony dwuwartościowe, przede wszystkim Mg^{2+} i Fe^{2+} . W większości chlorytów obie warstwy oktaedryczne mają charakter trioktaedryczny.

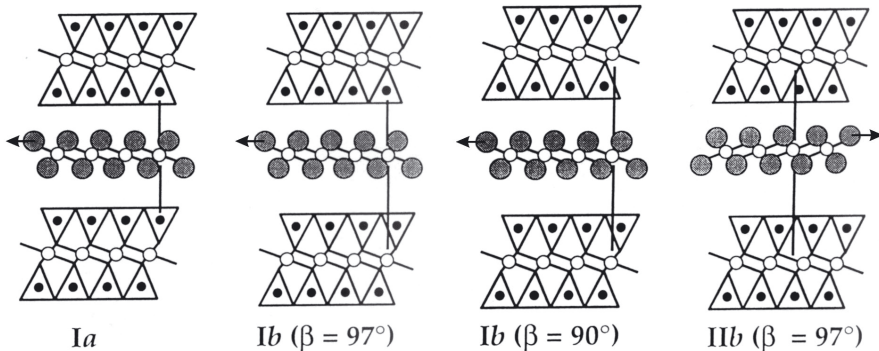
Chloryty odznaczają się dużą zmiennością cech krystalochemicznych. Ze szczegółami struktury oraz składu chemicznego chlorytów można się zapoznać m.in. w pracy Bailey'a [13]. Ogólny wzór krystalochemiczny chlorytów zapisano następująco (Wiewióra i Weiss [220], de Caritat i in. [40]):



gdzie: $u + y + z = 6$, $z = (y - w - x) / 2$, w z reguły jest równe lub bliskie 0, R^{2+} to przeważnie Mg^{2+} lub Fe^{2+} , R^{3+} to głównie Al^{3+} lub Fe^{3+} , \square reprezentuje wakancje strukturalne występujące w warstwach oktaedrycznych. Kationy obu warstw oktaedrycznych (oznaczone symbolem VI) podane są w powyższym wzorze sumarycznie, oddzielnie od kationów tworzących warstwę tetraedryczną (IV). W nieznaczących ilościach w warstwie oktaedrycznej spotyka się również takie kationy jak: Cr, Ti, Ni, Mn, V, Cu i Li.



C) podstawowe odmiany politypowe chlorytów



Rys. II.5. Budowa kryształów chlorytowych (Walker [203]): a - schemat wewnętrznej struktury pakietów, b – różnica pomiędzy dwoma typami pozycji oktaedrycznych I i II (za Bailey’em i Brownem [14]), c – podstawowe odmiany politypowe (za Shirozu i Bailey’em [173]).

Kompleksową klasyfikację krystalochemiczną chlorytów przedstawili Wiewióra i Weiss [220]. W przypadku chlorytów występujących we frakcji ilastej zaleca się stosowanie czterech podstawowych nazw ([135], za [12]): klinochlor, szamozyt, nimit i pennantyt, w zależności od dominującego kationu dwuwartościowego – odpowiednio Mg, Fe, Ni i Mn.

Wykorzystanie chlorytów jako paleotermometrów geologicznych jest znacznie mniej jednoznaczne niż minerałów szeregu smektyt – illit – muskowitz. Weryfikacje poglądów na temat zastosowania chlorytów jako geotermometru możemy znaleźć w takich publikacjach jak: de Caritat i in. [40], Jiang i in. [93], Essene i Peacor [62] oraz Zane i in. [226]. Problematyka ta została również omówiona przez Merrimana i Peacora [130]. Reakcja krystalizacji chlorytów jest kontrolowana kinetycznie. Własności krystalochemiczne chlorytów zależą od takich czynników jak: temperatura, ciśnienie, skład chemiczny całej skały i roztworów porowych oraz tempa krystalizacji. Wydaje się, że w przypadku chlorytów temperatura nie jest tak wyraźnie wiodącym czynnikiem determinującym ich cechy, jak ma to miejsce w przypadku reakcji illityzacji smektytu. Zmiany własności krystalochemicznych chlorytów analizowane są w dwu aspektach: strukturalnym i mineralogiczno-chemicznym.

Przebudowa strukturalna kryształów chlorytu przebiega podobnie jak to miało miejsce w przypadku illitu poprzez wzrost ich wielkości, wzrost tzw. krystaliczności chlorytu, oraz szereg przemian politypowych. W modelu cząstek fundamentalnych opisanym w poprzednim rozdziale (rozdziale II.1) Nedeau i in. [144, 145] wyróżnili obok cząstek fundamentalnych smektytowych o grubości 10 Å i illitowych o grubości co najmniej 20 Å, również cząstki chlorytowe o grubości co najmniej 24 Å. Najmniejsze chlorytowe cząstki fundamentalne zbudowane są z dwóch pakietów 10 Å oraz występującej pomiędzy nimi dodatkowej warstwy oktaedrycznej brucytowej lub rzadziej gibsytywowej. Wzrost grubości kryształów również w przypadku chlorytów powoduje stopniowe zmniejszanie się szerokości połówkowej refleksów rentgenowskich.

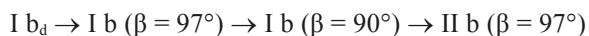
Wzrost krystaliczności chlorytu Wzrost krystaliczności chlorytu opisuje wskaźnik K_{Ch} analogiczny do indeksu Küblera [130], który może być kalibrowany do skali CIS Warra i Rice'a [209]. Wskaźnik ten wykazuje taki sam trend zmienności jak wskaźnik krystaliczności illitu, ale przyjmuje niższe wartości i charakteryzuje się mniejszą rozpiętością skali. Dobłą korelację K_{Ch} z innymi parametrami określającymi poziom zaawansowania anchimetamorfizmu uzyskali m.in. Arkai ([7], z indeksem Küblera, refleksyjnością wityrynytu, skałą konodontową CAI oraz facjami skał zasadowych), czy Merriman i in. ([132], z obserwacjami TEM wielkości kryształów mik i chlorytów). Wskaźnik K_{Ch} w większości przypadków jest jednak znacznie mniej wiarygodnym narzędziem określania poziomu zaawansowania anchimetamorfizmu ze względu na tworzenie przez chloryty wielu różnorodnych faz mieszanopakietowych np. ze smektytem (Robinson i in., 1997, fide [130]), z bertierynem (Ryan i Reynolds [166]), co przejawia się poszerzeniem niektórych refleksów XRD, oraz

ze względu na mniejszą wytrzymałość chlorytu na stres tektoniczny, czego rezultatem jest zmniejszanie wielkości kryształów chlorytu w strefach silnych naprężeń [132].

Odmiany politypowe W przypadku chlorytów odmiany politypowe definiowane są poprzez różną orientację warstwy metalo-hydroksylowej występującej w przestrzeni międzypakietowej względem pakietu 2:1. Niekiedy określa się je jako „jedno-pakietowe” ponieważ wszystkie pakiety 2:1 zawsze orientują się względem siebie w ten sam sposób. Pierwsze prace na ten temat pojawiły się w latach 60-tych ubiegłego stulecia: Bailey i Brown [14], Brown i Bailey [22], Schirozu i Bailey [173, 174], Eggleton i Bailey [59] oraz Lister i Bailey [121]. Przegląd literatury dotyczącej politypii chlorytów można znaleźć u Walkera [203].

Z sześciu odmian politypowych opisanych teoretycznie przez Bailey’a i Browna [14] w naturze występują cztery: I a, I b ($\beta = 97^\circ$), I b ($\beta = 90^\circ$) i II b ($\beta = 97^\circ$), gdzie β jest kątem pomiędzy osią X i Z (rysunek II.5 - C, [203]). Politypy wymieniono w kolejności zgodnej ze wzrostem częstotliwości ich występowania, co odpowiada coraz większej stabilności ich struktury. Zmiany ułożenia i struktury międzypakietowej warstwy oktaedrycznej służą zmniejszeniu sił odpychania pomiędzy budującymi ją jonami a jonami pakietu 2:1. Poszerzoną klasyfikację politypów chlorytu przedstawił Đurovič S., Dornberger-Schiff K. i Weiss Z. [51], Weiss i Đurovič [213] oraz Weiss [212]. Sposób rozróżniania politypów chlorytu na podstawie analizy rentgenowskiej opisał szczegółowo Bailey [13].

Hayes [80] podał następującą sekwencję politypową towarzyszącą wzrostowi temperatury:



Za kluczowy moment tej reakcji uznano przejście od politypu typu I do II, ponieważ Hayes [80] określił temperaturę tego przejścia na około 150 - 200°C, co pokrywa się z zakresem temperatur od późnej diagenety do początku anchimetamorfizmu. Różnicę pomiędzy sposobem koordynacji kationów warstwy oktaedrycznej w typie I i II prezentuje rysunek II.5 – B (Walker [203], za Bailey’em i Brownem [14]). Przejście od typu I do II może następować albo przez rotację warstwy metalo-hydroksylowej o 60°, 180° lub 300°, albo poprzez przesunięcie o (- a/3) jednej z płaszczyzn hydroksylowych tej warstwy względem drugiej w trzech możliwych kierunkach zgodnie z trzema osiami symetrii (X₁, X₂ lub X₃).

Późniejsze badania nie potwierdziły uniwersalnego zastosowania powyższej zależności. Walker [202] badając skały metaosadowe i metawulkanity, z rejonu gdzie zakres paleotemperatur został określony na 50-200°C na podstawie zmian zabarwienia konodontów, zidentyfikował obecność wyłącznie politypu II b. Walker i Thompson [204] wykazali, że może on występować już przy temperaturze 135°C i jest politypem stabilnym nie tylko w skałach metamorficznych, ale również w osadowych. Zarówno Walker i Thompson [204],

jak i wcześniej Karpowa [98], stwierdzili, że podczas gdy zmianom warunków termicznych towarzyszyła stopniowa transformacja politypowa illitu od $1M_d$ do $2M_1$, polityp chlorytowy pozostawał nie zmieniony (IIB).

Z drugiej strony, chociaż obecność politypu I jest wiązana z warunkami diagenetycznymi, zaobserwowano go także w skałach z pogranicza anchi- i epimetamorfizmu, przy temperaturze dochodzącej do 300°C (Weaver i in., 1984, fide [203]). Walker [203] zauważył korelację pomiędzy występowaniem politypu I a litologią skał. Opisane w literaturze przykłady pochodzą głównie z czterech typów litologicznych: piaskowców, ziarnistych wapieni, formacji żelazistych oraz zmienionych skał wulkanicznych. Autor powyższy uważa, że najprawdopodobniej szereg politypowy opisany przez Hayes'a [80] występuje głównie w skałach bardziej porowatych, być może ma to związek z obecnością niższego ciśnienia porowego w takich skałach.

Wielkość odległości międzyplaszczynowej d_{001} . Krystalochemiczne cechy kryształów znajdują odzwierciedlenie w ich parametrach d_{001} i b_0 mierzalnych metodą RTG [159, 212, 221, 222]. Battaglia [16] zaproponował metodę określania temperatury krystalizacji chlorytów na podstawie wielkości odległości międzyplaszczynowej d_{001} . Największy wpływ na tę odległość ma dystrybucja kationów Al i Si w warstwie tetraedrycznej. Battaglia [16] stwierdził, że niezbędne jest wprowadzenie specjalnej poprawki do obliczeń d_{001} dla próbek zawierających $> 2.6\%$ Fe^{2+} ze względu na wzrost ilości Al (IV) towarzyszący wzrostowi stosunku $\text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$. Metoda została przetestowana na zbiorze 19 chlorytów z 4 rejonów geotermalnych oraz chlorytach opisywanych w literaturze. Autor uzyskał bardzo wysoki współczynnik korelacji dochodzący do $R^2 = 0.90$.

Przemiany mineralogiczno-chemiczne chlorytów

De Caritat i in. [40] wyróżnili dwa typy mineralogiczno-chemicznych geotermometrów chlorytowych: oparty o specyficzne reakcje termodynamiczne (np. Walshe, [205]; Hutcheon, 1990, fide [40]) lub doświadczalną kalibrację zmian składu chemicznego w funkcji znanego wzrostu temperatury (np. Cathelineau i Nieva [31], Cathelineau [30], Aagaard i Jahren [1]). Geotermometry powyższe opierają się na obserwacjach wskazujących na to, że wraz ze wzrostem temperatury (w trakcie postępującej diagenetyzacji i VLGGM) następuje z jednej strony stopniowy wzrost ilości Al^{IV} , $(\text{Fe} + \text{Mg})$ i S^{VI} , a z drugiej spadek zawartości Si^{IV} , Al^{VI} i ilości nieobsadzonych pozycji oktaedrycznych.

De Caritat i in. [40] zaprezentowali porównanie kilku przykładowych geotermometrów zastosowanych do tego samego zestawu chlorytów o znanych temperaturach krystalizacji z zakresu od 25° do 322°C . Chloryty te reprezentowały szerokie spektrum składów chemicznych i różne asocjacje mineralogiczne. Porównanie to jednoznacznie wykazało, jak duże rozbieżności uzyskuje się przy zastosowaniu różnych metod oraz dowiodło, że żadna z nich nie pozwoliła prawidłowo oszacować temperatury krystalizacji we wszystkich anali-

zowanych przypadkach. Widać wyraźnie, że oprócz temperatury duże znacznie muszą mieć również inne czynniki środowiskowe.

Podstawowym problemem przy stosowaniu geotermometrów chlorytowych jest również mała precyzja analiz chemicznych chlorytów związana z powszechną obecnością faz mieszanopakietowych chloryt/smektyt (de Caritat i Walshe, 1990, fide de Caritat i in. [40], Hillier i Velde [81], Jiang i in. [93]) lub współwystępowaniem chlorytów w agregatach z drobnokrystalicznym illitem lub muskowitem. Ze względu na małe rozmiary kryształów chlorytów diagenetycznych i VLGM nawet zastosowanie mikros sondy elektronicznej nie daje gwarancji na uzyskanie składu chemicznego faz monomineralnych. Jakość analiz bywa oceniana na podstawie zawartości takich pierwiastków, jak Ca, Na i K, które nie występują w strukturze chlorytów. Ich ilość nie powinna przekraczać 0.5 % wagowych [198, 166].

De Caritat i in. [40] stwierdzili, że geotermometria chlorytowa powinna być stosowana bardzo ostrożnie, zawsze równolegle z innymi metodami umożliwiającymi weryfikację uzyskiwanych wyników. W prezentowanej pracy badania chlorytów potraktowano jedynie jako uzupełnienie badań nad minerałami ilastymi występującymi w łowcach w strefie granicznej diagenetyzacji/anchimetamorfizmu. Podyktowane to zostało zarówno większą niepewnością metody, jak również obecnością procesów wietrzennych w badanych skałach. Chloryty ulegają wietrzeniu znacznie łatwiej niż minerały z grupy illitu. Określenie wpływu procesów wietrzennych na diagnostyczne cechy krystalochemiczne chlorytów wymaga oddzielnego opracowania i leży poza zakresem tej pracy.

Rozdział III.

Przeobrażenia strukturalne skał w trakcie metamorfizmu bardzo niskiego stopnia w skałach pelitycznych

Chociaż skały ilaste przeobrażone w warunkach bardzo niskiego stopnia metamorfizmu pozbawione są często jego makroskopowych oznak strukturalnych i teksturalnych to w obrazie mikroskopowym wykazują obecność pewnych cech diagnostycznych. Obserwacje mikroskopowe nie były podstawowym narzędziem stosowanym w ramach tej pracy, a jedynie wykorzystywano je jako dodatkowe potwierdzenie diagnozy postawionej na podstawie parametrów mierzonych metodą XRD.

Zagadnienie powstawania kolejnych typów struktur charakterystycznych dla strefy anchi- i epimetamorfizmu, przede wszystkim kliważu (rysunek III.1), jest szczegółowo przedstawione w podręczniku Frey'a i Robinsona [66] oraz w takich publikacjach jak: Weber [211], Weaver [210], Kish [103], Peacor [151]. Metodą powszechnie wykorzystywaną do obserwacji rozwoju struktur typu kliważu oprócz mikroskopii optycznej jest mikroskopia elektronowa SEM i TEM (np. Lee i in. [117], Ahn i Peacor [3], Li i in. [119]; Merriman i in. [132] Arkai i in. [8]).

Kolejność powstawania poszczególnych typów mikrostrukturalnych w trakcie postępującej diagenetyzacji i metamorfizmu nie budzi zbyt wielu kontrowersji. W zakresie późnej diagenetyzacji dominują jeszcze struktury sedymentacyjne, powstałe podczas osadzania się materiału detrytycznego w zbiorniku. Postępująca stopniowo kompaktacja powoduje jedynie orientację minerałów blaszkowych równoległe do warstwowania (powierzchnia S_0), co na granicy z anchimetamorfizmem prowadzi do powstania zgodnego z S_0 delikatnego kliważu krenulacyjnego. Następnie zaczyna się tworzyć pierwsza foliacja metamorficzna S_1 tzw. ang. „slaty cleavage”, polski termin „złupkowacenie dachowe”, struktura typowa dla anchizony. Foliacja ta wyraża się uprzywilejowaną orientacją minerałów blaszkowych w kierunku skośnym w stosunku do pierwotnego warstwowania a prostopadłym do kierunku naprężeń.

Na tym etapie mamy już do czynienia z metaiłowcami i metamułowcami, w ang. „slate”. W strefie granicznej z epimetamorfizmem foliacja S_1 staje się coraz lepiej rozwinięta w wyniku czego powstają fyllity, skały typowe dla epizony.



Rys. III.1. Metaiłowiec anchimetamorficzny z wyraźnie widocznymi powierzchniami kliważu.

Od lat toczy się dyskusja na temat genezy struktur charakterystycznych dla strefy anchimetamorficznej i epimetamorficznej [210]. Przeważają dwa główne poglądy. Pierwszy z nich zakłada, że foliacja tworzy się w kierunku prostopadłym do krótszej z osi elipsoidy naprężeń poprzez mechaniczną rotację minerałów blaszkowych. Drugi twierdzi natomiast, że foliacja powstaje poprzez proces krystalizacji i wzrostu ziaren zgodnie z kierunkiem najmniejszego naprężenia. Prawdopodobnie oba poglądy są prawdziwe i w zależności od momentu, w którym skała zostaje poddana deformacjom tektonicznym przeważa jeden lub drugi proces. Kiedy skała jest deformowana w zakresie niskich temperatur, jeszcze w strefie diagenety, główną rolę gra mechanizm rotacji mechanicznej. Wraz ze wzrostem temperatury coraz większego znaczenia nabierają procesy rozpuszczania i krystalizacji.

Tablica III.1. Strefy przeobrażeń mineralnych w skałach pelitycznych w zestawieniu z charakterystycznymi dla nich typami litologicznymi oraz mikrostrukturami (za Frey i Robinson [66]).

Zony metapelityczne	Wsk. kryst. illitu ($\Delta^{\circ}2\theta$ Cu - Ka)	% illitu w I/S	TEM śr. grubość krystalitów illitu [Å]	Politypy illitu-muskowitu	Uporządkowanie I/S (Reichweite)	Typowe litologie	Charakterystyczne mikrostruktury
wczesna diagenetyzacja	~1,0	60-80		1M _d	R=0	iłowiec/ mułowiec	
późna diagenetyzacja	0,42	~90	220	1M _d + 1M	R=1	metaiłowiec	równoległe do warstwowania (S ₀)
dolna anchizona	0,30	~95	380	2M ₁	R>1	metamułowiec	krenulacyjny „slaty”
górna anchizona	0,25	> 99	520	2M ₁		metaiłowiec/ metamułowiec (ang. slate)	kliważ (S ₁)
epizona				2M ₁		fyllit	(S ₁₊)

Tabelę korelacyjną obejmującą większość najczęściej stosowanych wskaźników stopnia zaawansowania diagenety i VLGM opierających się na przeobrażeniach minerałów ilastych zaprezentowali Frey i Robinson ([66], tablica.III.1). Korelacja różnych parametrów określania stopnia zaawansowania diagenety daje z reguły dobre wyniki i była przedmiotem wielu publikacji np.: Kish [100], Pollastro i Barker [154], Arkai [7], Velde i Lanson [199], Gawlick i in. [67], Jeans i in. [91], Aldega i in. [4]. W polskiej literaturze pojawiła się również praca dotycząca korelacji skał kolorystycznych palinomorfów TAI różnych autorów (Waksmundzka, [201]).

Rozdział IV.

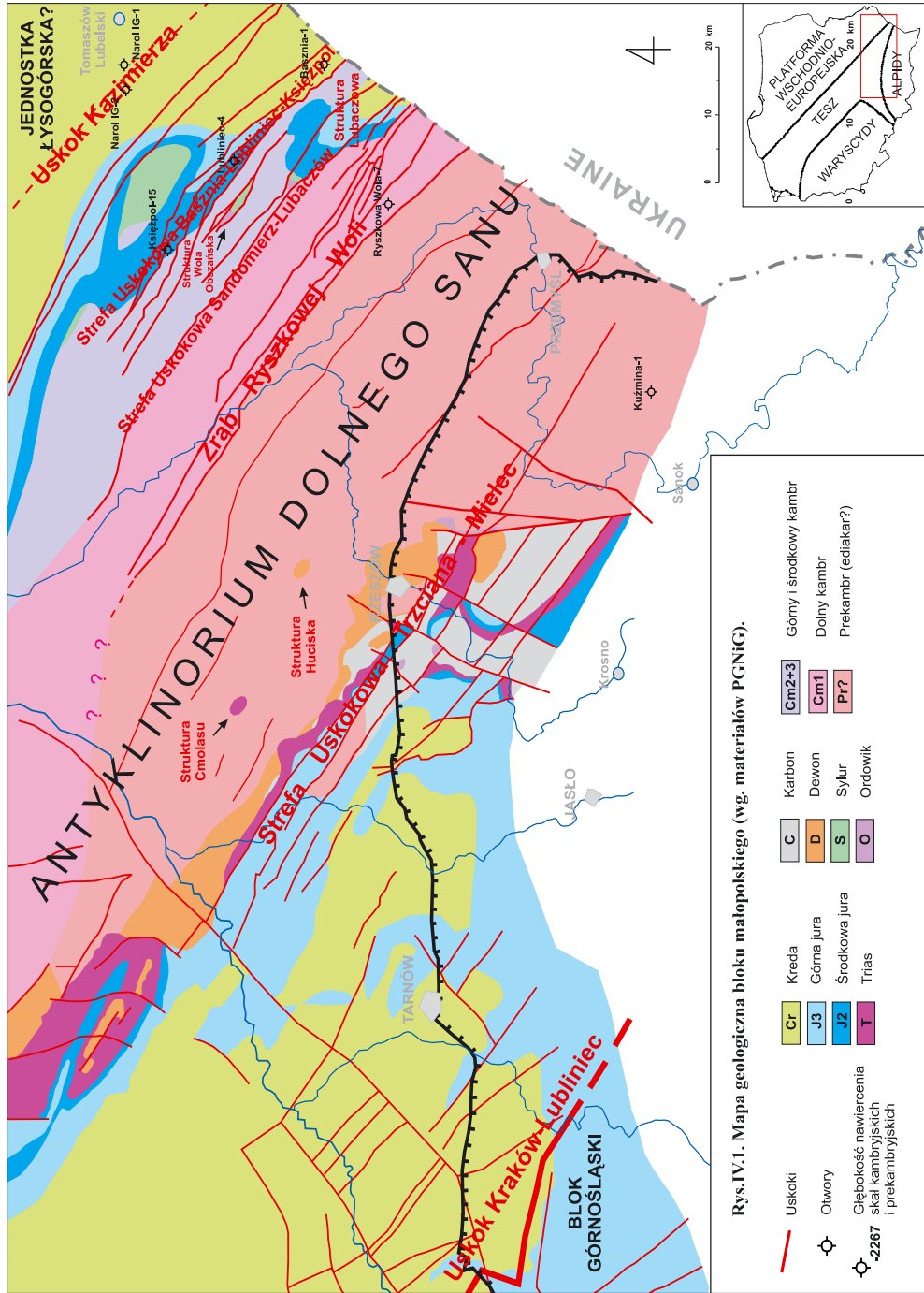
Budowa geologiczna rejonu badań

IV.1. Blok małopolski jako część TESZ

Blok małopolski (rysunek IV.1) stanowi część strefy przejściowej pomiędzy platformą wschodnioeuropejską (EEC) i paleozoiczną platformą zachodniej Europy, ciągnącej się na przestrzeni około 2000 km od Wysp Brytyjskich po Morze Czarne, określanej obecnie mianem szwu transeuropejskiego (ang. Trans-European Suture Zone, w skrócie TESZ [18]). Obszar przedpola EEC uważany jest za strefę kolizji prekambryjskiego kratonu wschodnioeuropejskiego z mikrokontynentami pochodzenia gondwańskiego Awalonią, Barrandienem i Armoryką [152, 75].

Za północno-wschodnią granicę tej strefy uważana jest linia Teisseyre'a-Tornquista (TT), której przebieg jest obecnie różnie prowadzony przez różnych autorów (Nawrocki i Poprawa [147], Guterch i Grad [152], Jaworowski i Sikorska [90]). Linia TT rozdziela obszary o wyraźnie różnej miąższości skorupy ziemskiej: po jej wschodniej stronie wynosi ona 45-50 km, a po zachodniej około 30-38 km. Trwa gorąca dyskusja na temat wzajemnych relacji poszczególnych elementów strukturalnych wchodzących w skład TESZ, przede wszystkim ich genetycznych relacji w stosunku do EEC (patrz np. Brochwicz-Lewiński i in. [24], Dadlez i in. [37], Malinowski i in. [125], Guterch i Grad [152], Nawrocki i Poprawa [147]). Blok małopolski uważany jest przez jednych badaczy za terran egzotyczny pochodzenia gondwańskiego (np. Pożarski [156], Belka i in. [17], Winchester i in. [223]), a przez innych za terran proksymalny pochodzenia baltickiego (np. Nawrocki i Poprawa [147], Nawrocki i in. [148]) lub wprost za część paleokontynentu Baltiki (np. Żelaźniewicz [228], Cocks [34], Cocks i Torsvik [35], Malinowski i in. [125]).

Prowadzone ostatnio na szeroką skalę głębokie profilowania sejsmiczne w ramach eksperymentu CELEBRATION 2000 (Guterch i in. [74]) dostarczyły nowych informacji



na temat budowy strefy TESZ. Interpretację dwóch profili przechodzących przez blok małopolski CEL02 i CEL05 przedstawiali odpowiednio Malinowski i in. [125] oraz Grad i in. [71]. Malinowski i in. [125] stwierdzili, że budowa skorupy ziemskiej w obrębie bloku małopolskiego różni się zdecydowanie od skorupy bloku górnośląskiego, natomiast wykazuje duże podobieństwo do skorupy EEC. Na przekroju sejsmicznym zaznacza się wyraźnie strefa uskokowa Kraków- Lubliniec, oddzielająca blok małopolski od górnośląskiego. Guterch i Grad [152] opracowali modelowe profile prędkościowe charakterystyczne dla strefy TESZ oraz obu platform.

W świetle powyższych badań strefa uskokowa Kraków-Lubliniec jest jedyną dobrze udokumentowaną granicą bloku małopolskiego [125]. Na północy blok małopolski obejmuje swym zasięgiem strefę kielecką Gór Świętokrzyskich i oddzielony jest od strefy łysogórskiej rozłamek świętokrzyskim. Dyslokacja świętokrzyska jednak wbrew wcześniejszym założeniom nie zaznacza się wyraźnie na wyżej wspomnianym profilu sejsmicznym (patrz również dyskusja w Hakenbeg [78]). Podobnie problematyczna pozostaje granica bloku małopolskiego z platformą wschodnioeuropejską. O ile przebieg linii TT w jej północnym odcinku jest przyjmowany w miarę podobnie przez wszystkich autorów, to jej umiejscowienie w rejonie południowym sprawia dużo problemów i nie jest w pełni udokumentowane. Jaworowski i Sikorska [90] na podstawie porównania cech sedimentologicznych skał kambryjskich występujących w Górach Świętokrzyskich oraz w rejonie Narola stwierdzili, że linia TT powinna być prowadzona pomiędzy otworami Narol IG-1 i Narol IG-2. Podobieństwo wykształcenia litologicznego powyższych skał skłoniło ich również do poparcia poglądu zaprzeczającego terranowemu charakterowi zarówno bloku małopolskiego jak i łysogórskiego.

Obszarami gdzie budowa geologiczna bloku małopolskiego jest najlepiej poznana jest strefa kielecka Gór Świętokrzyskich (patrz Przewodnik 77 Zjazdu PTG z roku 2006), gdzie budujące go skały odsłaniają się na powierzchni, oraz strefa graniczna z blokiem górnośląskim (Buła [25], Żaba [227]). W ostatnim czasie opracowana została nowa mapa geologiczno-strukturalna podłoża paleozoicznego Karpat i zapadliska przedkarpackiego (Buła i in. [27]).

IV.2. Budowa geologiczna wschodniej części bloku małopolskiego

Głównym rejonem badań była wschodnia część bloku małopolskiego, czyli antyklinorium dolnego Sanu oraz obszar bezpośrednio do niego przyległy od NE i SW, gdzie na skałach

proterozoicznych i kambryjskich występuje młodsza pokrywa paleozoiczno-mezozoiczna (rysunek IV.1). Budowa geologiczna tej części bloku małopolskiego była przedmiotem zainteresowania wielu badaczy, a ewolucję poglądów dotyczących tego zagadnienia możemy prześledzić studiując prace m.in. Samsonowicza [168], Obuchowicza i in. [150], Głowackiego i in. [69], Jawora [89], Moryca [136, 137, 138, 139], Karnkowskiego [95, 96], Dziadzia i in. [53], Kowalskiej i in. [110], Jachowicz i in. [87] oraz Buły i in. [27]. Blok małopolski stanowi obecnie podłoże zapadliska przedkarpackiego i przykryty jest w swojej wschodniej części grubą pokrywą osadów miocenijskich osiagającą miejscami ponad 3000 m miąższości. Ku południowi pograża się on pod nasunięcie karpackie i w części tej, ze względu na duże głębokości zalegania, jest jeszcze stosunkowo słabo rozpoznany.

Ogromna aktywność tektoniczna bloku małopolskiego przejawiająca się obecnością gęstej sieci różnowiekowych uskoków oraz zmiennymi trendami subsydencji i erozji stworzyła w jego wschodniej części prawdziwą mozaikę stratygraficzną (rysunek IV.1). Teren ten podlegał wielokrotnie zmiennym, pionowym ruchom tektonicznym (Maksym i in. [124], Buła i in. [27]) co doprowadziło do powstania szeregu mniejszych bloków obecnie znacznie różniących się między sobą pod względem budowy geologicznej. Charakterystyczne jest występowanie wyjątkowo dużej ilości różnie ułożonych luk stratygraficznych oraz znaczne zróżnicowanie miąższości równoległych kompleksów skalnych (Buła i in. [27]).

Wyróżnić możemy dwa główne systemy uskoków o prostopadłych względem siebie kierunkach: silniej zaznaczony NW – SE (równoległy do brzegu Platformy Wschodnioeuropejskiej) oraz NE – SW. Kluczowe znaczenie dla obrazu geologicznego tego rejonu mają trzy wyraźnie zaznaczone strefy uskokowe: Trzciana-Mielec, Basznia-Lubliniec-Księżpol oraz zrąb Ryszkowej Woli (rysunek V.1). Strefa uskokowa Basznia-Lubliniec-Księżpol ma charakter przesuwczy, o czym świadczą obecne w jej obrębie uskoki kulisowe i była uważana za prawdopodobne przedłużenie uskoku świętokrzyskiego (Kowalska i in. [110]). Buła i in. [27] stwierdzili, że dyslokacja świętokrzyska kontynuuje się od Sandomierza w kierunku Lubaczowa, czyli przebiega w tym samym rejonie, ale nieco dalej na południe.

Uskok Trzciana – Mielec (prawdopodobnie o założeniach kaledońskich, Moryc [137], Maksym i in. [124]) oraz zrąb Ryszkowej Woli ogranicza od SW i NE obszar występowania skał ediakarskich w obrębie antyklinorium dolnego Sanu, bezpośrednio pod kompleksem miocenijskim. Pas skał ediakarskich o przebiegu NW – SE sięga na północy przedpola Gór Świętokrzyskich, i na południu chowa się pod nasunięciem karpackim. Blok ten najlepiej obrazuje zmienność trendów subsydencji w omawianym rejonie. Skały ediakarskie, w swojej przeszłości geologicznej, prawdopodobnie jeszcze do górnej kredy były przykryte grubą pokrywą osadów młodszych. W późniejszym czasie obszar ten podlegał tak silnym ruchom wynoszącym, że całość tej pokrywy została zdarta erozyjnie, by w końcu znów się pograżać stanowiąc obecnie najgłębszą część basenu miocenijskiego.

Sedymentacja na terenie bloku małopolskiego trwała z krótkimi przerwami od prekambriu do kredy. Szczegółowa charakterystyka petrograficzna występujących w tym rejonie różnowiekowych osadów została zaprezentowana w dwu opracowaniach wykonanych na zlecenie PGNiG [11, 111]. Były one również przedmiotem wielu starszych publikacji, m.in. Stemulaka i Jawora [176], Tomczyka [196], Karnkowskiego [96], Moryca [138], a ostatnio doczekały się kompleksowego opracowania przez Bułę i in. [27].

Obszar występowania skał mezozoicznych i paleozoicznych jest w naturalny sposób rozdzielony wyżej wspomnianym antyklinorium dolnego Sanu, czyli pasem skał ediakarskich i częściowo kambryjskich, na dwa odrębne rejony: SW oraz NE. Rejon NE to obszar położony na północ od zrębu Ryszkowej Woli, gdzie stwierdzono obecność skał wszystkich trzech oddziałów kambryjskich oraz ordowiku, syluru, jury środkowej, jury górnej i kredy. W rejonie NE Tarnogród-Lubaczów w obrębie kompleksu kambryjskiej skały ordowiku i syluru tworzą izolowaną strukturę Woli Obszańskiej. Rejon SW znajduje się na południe od strefy uskokowej Trzyciana-Mielec. Wyróżniono tam następujące jednostki stratygraficzne: ediakar, ordowik, sylur, dewon, karbon dolny, trias, jurę środkową i górną oraz kredę dolną i górną. W obrębie wedyjskiej części antyklinorium dolnego Sanu skały młodsze zostały nawiercone jedynie w dwóch miejscach: ordowickie, w otworze Cmolas-1, a dewońskie, w otworze Hucisko-1 (rysunek IV.1).

Jak już wcześniej wspomniano skały ediakarskie ku północy przechodzą w utwory dolnokambryjskie. W obrębie obu tych kompleksów stwierdzono występowanie oznak anchimetamorfizmu i wspólnie powszechnie określano je jako łupki sphyllityzowane, przy czym za wyżej zmetamorfizowane uważano skały ediakarskie. Granica pomiędzy oboma kompleksami, dawniej wyznaczana znacznie dalej ku północy, została ostatnio przesunięta w rejonie zrębu Ryszkowej Woli w wyniku najnowszych analiz palinologicznych [52]. Badania te pozwoliły datować skały występujące w zrębie Ryszkowej Woli na dolny kambrium.

Przesuwając się coraz bardziej ku północy na podmiocieńskiej powierzchni erozyjnej ukazują się kolejno skały środkowego i górnego kambriu. Górno kambryjski kompleks skalny sięga do strefy uskokowej Basznia-Lubliniec-Księżpól, gdzie zanurza się pod pokrywę paleozoiczno-mezozoiczną platformy wschodnioeuropejskiej.

Kontakty i wzajemne relacje poszczególnych jednostek kambryjskich nie są jeszcze dokładnie zbadane. Jedynym miejscem gdzie nawiercono kontakt skał najprawdopodobniej środkowo- i górnokambryjskich jest otwór Lenarczyce-1, leżący w strefie kieleckiej [180]. Oba kompleksy skalne dzieli wyraźna niezgodność tektoniczna: skały środkowokambryjskie są silnie sfałdowane, a górnokambryjskie charakteryzują się znacznie mniejszą zmiennością upadów i brakiem deformacji fałdowych. W otworze tym stwierdzono również występowanie luki erozyjnej pomiędzy kambrem górnym a ordowikiem, ale bez wyraźnej niezgodności kątowej.

Wydzielone kompleksy stratygraficzne: ediakar, kambry dolny, środkowy i górny różnią się znacząco nie tylko pod względem litologicznym, ale również sedimentologicznym. Skały ediakaru (fliszowe) i kambry dolnego (hemipelagiczne) reprezentują osady głębokomorskie, natomiast kambry środkowy i górny strefę szelfową [168, 70, 53]. Coraz młodsze osady reprezentują coraz płytsze środowiska sedimentacyjne.

Charakterystykę petrograficzną skał ediakarskich ze wschodniej części bloku małopolskiego przedstawili m.in.: Samsonowicz [168], Głowacki i in. [69], Jawor [89], Kicała i Wieser [99], Karnkowski [96], Kowalczewski [106, 107], Kowalska [108], Moryc [137, 138, 139], Moryc i Łydka [140], Jachowicz i in. [87] oraz Buła i in. [27]. Skały kambryjskie były opisywane przez Dziadzia i Jachowicz [52], Dziadzia i in. [53], Kowalską i in. [110] oraz Bułę i in. [27].

Rozdział V.

Metodyka badań

V.1. Sposób przeprowadzenia opróbowania

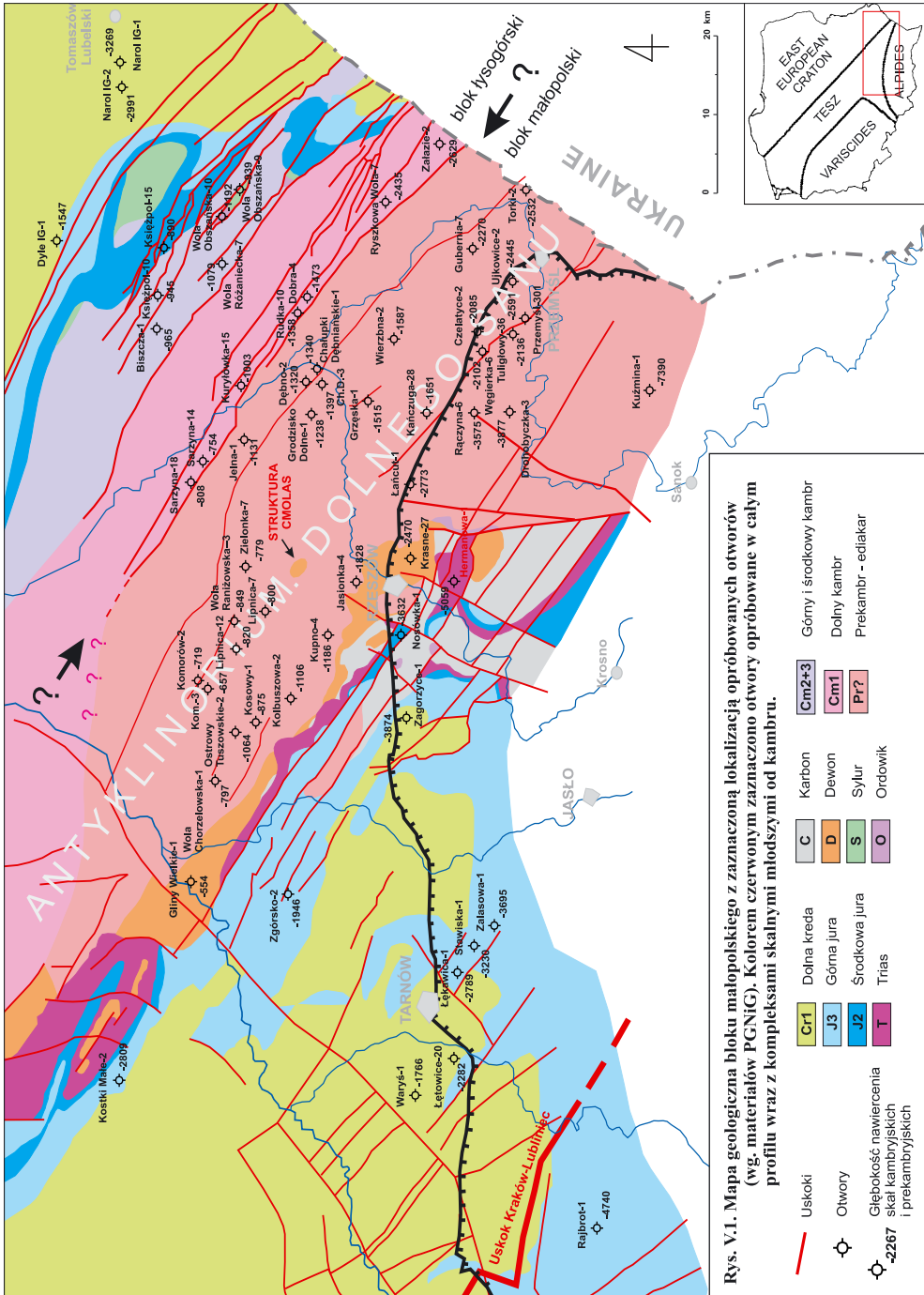
Wszystkie przebadane próbki pochodzą z otworów wiertniczych. Skrupulatna inwentaryzacja istniejącego materiału rdzeniowego pozwoliła stwierdzić, że w trakcie prac poszukiwawczych ropy naftowej i gazu ziemnego, w latach 1950 – 2006, skały kambryjskie zostały nawiercone w obrębie bloku małopolskiego w ponad 250, a ediakarskie w ponad 450 otworach. Większość materiału rdzeniowego została jednak zlikwidowana, zgodnie z przepisami prawnymi obowiązującymi jeszcze do końca lat 80-tych.

Lokalizacja opróbowanych otworów zaznaczona została na mapach:

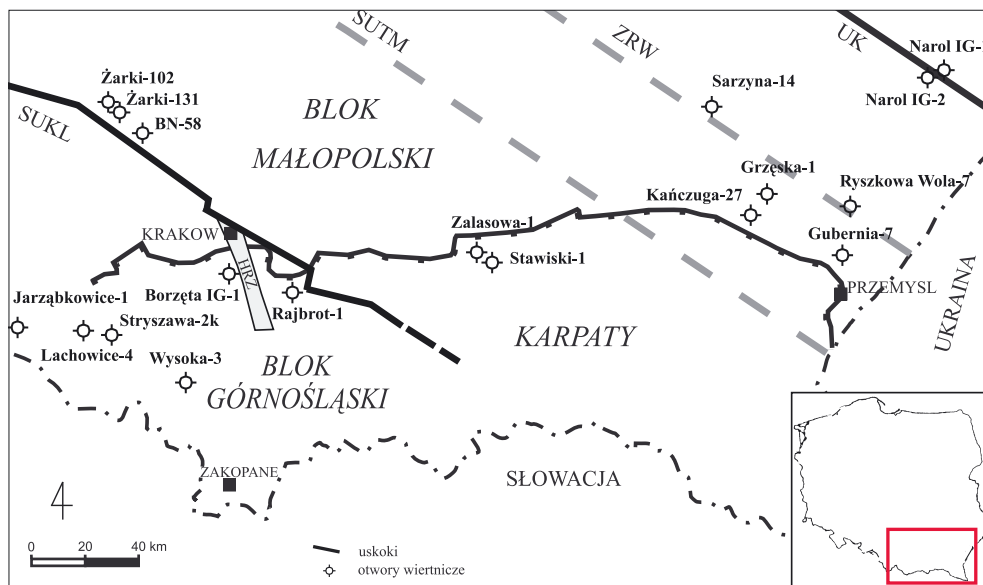
- a) mapie geologicznej bloku małopolskiego (rysunek V.1),
- b) schematycznej mapie uwzględniającego obszar graniczny bloku małopolskiego i górnośląskiego z zaznaczoną strefą Kraków-Lubliniec (rysunek V.2).

Do badań wytypowano 58 otworów nawiercających skały ediakarskie (tablica V.1) i kambryjskie (tablica V.2) oraz 11 otworów nawiercających również skały młodsze w celu wykonania badań stopnia zaawansowania diagenety w całym profilu bloku małopolskiego (tablica V.3). Dla porównania pobrano również próbki skał dolnokambryjskich i ediakarskich z 6 otworów usytuowanych w obrębie bloku górnośląskiego (tablica V.4). Badania podstawowe na próbkach z bloku górnośląskiego przeprowadzono w ramach projektu Paleozoiczna Akrecja Polski.

Większość próbek została pobrana ze skał kambryjskich i ediakarskich, zgodnie z głównym celem pracy. Niestety skały te sprawiają duże problemy pod względem określania ich wieku. Nie wszędzie sposób zachowania substancji organicznej pozwala na potwierdzenie wieku przy pomocy dokumentacji palinologicznej (na podstawie akritarchów). Badania takie prowadzi w tym rejonie dr Monika Jachowicz (PIG Sosnowiec) na zlecenie PGNiG. Dane dotyczące istniejącej dokumentacji palinologicznej podano w tablicy V.1 i 2.



Rys. V.1. Mapa geologiczna bloku małopolskiego z zaznaczoną lokalizacją opróbowanych otworów (wg. materiałów PGNiG). Kolorem czerwonym zaznaczono otwory opróbowane w całym profilu wraz z kompleksami skalnymi młodszymi od kambryjskiego.



Rys. V.2. Lokalizacja otworów ze strefy granicznej bloku małopolskiego i górnos Śląskiego.

Objaśnienia: UK – uskoki Kazimierza, ZRW – zrąb Ryszkowej Woli, SUKM – strefa uskokuwa Trzciana-Mielec, SUKL – strefa uskokuwa Kraków-Lubliniec, HRZ – horst Rzeszotar.

Analiza przestrzenna wyników datowań palinologicznych pozwoliła stwierdzić, że granica pomiędzy ediakarem a kambrem bloku małopolskiego przebiega wzdłuż zrębu Ryszkowej Woli (rysunek V.1). Na wschód od zrębu Ryszkowej Woli udokumentowano palinologicznie jedynie wieki kambryjskie, na zachód wyłącznie ediakarskie, choć w tym przypadku dla przeważającej większości otworów uzyskano wyniki negatywne (substancja organiczna była zbyt przeobrażona termicznie lub występowała w zbyt małej ilości). Zgodnie z powyższą prawidłowością, skały nie posiadające dokumentacji paleontologicznej zaklasyfikowano albo do ediakaru albo do kambriu w zależności od lokalizacji otworów.

Próbki pobrane w celu wykonania profili diagenetycznych reprezentują główne jednostki stratygraficzne, wydzielone w nadkładzie skał kambryjskich i ediakarskich w rozpatrywanych rejonach bloku małopolskiego: kredę górną, jurę środkową, jurę dolną, trias, karbon dolny, dewon, sylur oraz ordowik (tablica V.3). Nie opróbowano jedynie skał górnourajskich (zbadano jedną próbkę) i dolnokredowych, gdyż są to prawie wyłącznie węglany i autorka nie miała w tym przypadku możliwości uzyskania porównywalnego litologicznie materiału badawczego.

Tablica V.1. Spis otworów opróbowanych pod kątem analizy zróżnicowania stopnia przeobrażeń metamorficznych w skałach ediakarskich bloku małopolskiego.

Nazwa otworu	Ilość prób	Głębokość stropu podłoża	Głębokość stropu wendy	Głębokość końcowa otworu	Przewier. miąższość wendy	Dok. paleont.
Kostki Małe - 2	1	125.00	2809.00	2874.00	65	neg.
Gliny Wielkie -1	1	554.00	554.00	562.40	8.4	
Wola Cholerzowska-1	1	797.00	797.00	815.00	18	neg.
Komorów-2	1	719.00	719.00	737.00	18	
Komorów-3	1	618.00	657.00	691.00	34	
Ostrowy Tuszowskie-2	1	1064.00	1064.00	1098.00	34	
Kosowy-1	1	875.00	875.00	881.00	6	
Kolbuszowa-2	1	1106.00	1106.00	1153.00	47	
Lipnica-7	1	800.00	800.00	834.00	34	+
Lipnica - 12	1	820.00	820.00	831.00	11	+
Wola Ranizowska-3	1	849.00	849.00	855.00	6	
Zielonka-7	1	779.00	779.00	789.00	10	
Kupno-4	1	1186.00	1186.00	1198.00	12	
Jasionka-4	1	1828.00	1828.00	1845.00	17	
Krasne-27	1	2298.00	2470.00	2530.00	60	
Łańcut-1	1	2773.00	2773.00	2792.00	19	
Jelna-1	1	1131.00	1131.00	1143.00	12	
Grodzisko Dolne-1	1	1238.00	1238.00	1247.00	9	
Dębno-2	1	1320.00	1320.00	1333.00	13	
Chałupki Dębniarskie-1	1	1340.00	1340.00	1355.00	15	
Chałupki Dębniarskie-3	2	1397.00	1397.00	1411.00	14	
Grzęska-1	3	1515.00	1515.00	1524.00	9	neg.
Gubernia-7	2	2270.00	2270.00	2278.00	8	neg.
Kańczuga-27	2	1543.00	1543.00	1571.00	28	neg.
Kańczuga-28	1	1651.00	1651.00	1672.00	21	neg.
Wierzbna-2	1	1587.00	1587.00	1611.00	24	

Nazwa otworu	Ilość prób	Głębokość stropu podłoża	Głębokość stropu wendy	Głębokość końcowa otworu	Przewier. miąższość wendy	Dok. paleont.
Drohobyczka-3	1	3877.00	3877.00	3900.00	23	
Ujkowice-2	1	2445.00	2445.00	2498.00	53	
Czelatycze-2	1	2085.00	2085.00	2114.00	29	
Tuligłowy-36	1	2160.00	2160.00	2164.00	4	neg.
Węgierka-6	1	2102.00	2102.00	2116.00	14	
Przemysł-301	1	2591.00	2591.00	2612.00	21	
Rączyna-6	1	3575.00	3575.00	3629.00	54	neg.
Torki-2	1	2532.00	2532.00	2590.00	58	
Zagorzycze-1	1	2170.00	3874.00	3922.00	48	neg.
Nosówka-1	2	3390.00	3632.00	3807.00	175	
Kuźmina-1	2	7390.00	7390.00	7541.00	151	neg.
Zgórsko-2	2	977.00	1946.00	2008.00	62	neg.
Hermanowa-1	2	3875.00	5059.00	5092.00	33	neg.
Zalasowa-1	2	3190.00	3695.00	4435.00	740	+
Stawiska-1	2	2923.00	3230.00	3328.00	98	+
Waryś - 5	2	813.00	1766.00	1986.00	220	+
Łętowice-20	1	1361.00	2282.00	2299.00	17	
Łękawica-1	1	1991.00	2789.00	2799.00	10	
Żarki-102	1	382.10	382.10	560.60	178.5	
Żarki-131	2	353.80	353.80	650.00	296.2	
BN-58	2	362.00	362.00	652.00	290	

Z każdego poziomu stratygraficznego pobierano jeżeli było to możliwe dwie próbki. Starano się pobierać skały jak najbardziej zbliżone litologicznie, przede wszystkim ilowce, bentonity lub mułowce, ewentualnie margle, tak by zminimalizować wpływ litologii oraz zróżnicowanej przepuszczalności (migracja roztworów hydrotermalnych) na przebieg procesu illityzacji smektytu [181, 104]. Wszystkie próbki ediakarskie oraz kambryjskie są bezwapniste (choćby niekiedy występują w nich żyłki węglanowe, głównie syderytowe). Dla kilku otworów nawierczających kambr (Ryszkowej Woli-7, Księżpola-10, Woli Obszańskiej-9, -10, Narola IG-2) przeprowadzono analizę zmienności mierzonych parametrów na podstawie większej ilości próbek.

Tablica V.2. Spis otworów opróbowanych pod kątem analizy zróżnicowania stopnia zaawansowania przeobrażeń metamorficznych w skałach kambryjskich bloku małopolskiego.

Nazwa otworu	Ilość prób	Głębokość stropu podłoża	Głębokość stropu kambru	Głębokość końcowa otworu	Przewier. miąższość kambru	Dok. paleont.
Kambr górny (Cm3)						
Dyle IG - 1	2	83.00	1547.40	2483.30	935.9	+
Narol IG - 2	4	0.00	2991.00	3650.00	659	+
Księżpol-15	2	719.00	890.00	971.00	81	+
Wola Obszańska-9	8	920.00	939.00	1146.00	207	+
Wola Obszańska-10	5	928.00	1192.00	1298.00	106	+
Kambr środkowy (Cm2)						
Biszczka-1	1	965.00	965.00	1050.00	85	+
Księżpol-10	5	945.00	945.00	1100.00	155	+
Wola Różaniecka-7	2	1079.00	1079.00	1092.00	13	+
Kambr dolny (Cm1)						
Sarzyna-14	1	754.00	754.00	759.00	5	+
Sarzyna-18	1	808.00	808.00	825.00	17	+
Dobra-4	2	1473.00	1473.00	1517.00	44	+
Kuryłówka-14	2	1066.00	1066.00	1078.00	12	+
Kuryłówka-15	1	1003.50	1003.50	1016.00	12.5	+
Kuryłówka-16	2	941.00	941.00	949.00	8	+
Rudka-10	1	1358.00	1358.00	1368.00	10	+
Ryszkowa Wola-7	5	2435.00	2435.00	2500.00	65	neg. (Cm1/V)
Załazie-2	1	2643.50	2643.50	2658.00	14.5	neg. (Cm1/V)

Kolejnym kryterium wyboru materiału do badań była makroskopowa ocena poziomu rozwoju procesów wietrzennych. Skały ediakarskie i kambryjskie na znacznym obszarze występują bezpośrednio pod skałami mioceńskimi wypełniającymi zapadlisko przedkarpackie tworząc podpaleogeńską powierzchnię erozyjną o bardzo urozmaiconej morfologii. Na dodatek złoża gazu ziemnego najczęściej występują w tym rejonie w pułapkach strukturalnych usytuowanych nad wyniesieniami podłoża szczególnie narażonymi na wietrzenie. Istnieje więc konieczność uwzględnienia wpływu procesów wietrzennych na uzyskane wyniki. Oprócz makroskopowej oceny stanu próbek przeanalizowano pod tym kątem również lokalizację pobranych próbek w stosunku do stropu podłoża basenu mioceńskiego. W tabelach zawierających spis opróbowanych otworów

Tablica V.3. Spis otworów opróbowanych pod kątem wykonania profilu diagenetycznego w nadkładzie skał ediakarskich i kambryjskich bloku małopolskiego.

Nazwa otworu	Ilość prób	W tym Cm/V	Głębokość stropu podłoża	Głębokość końcowa otworu	Przewier. miąższość podłoża	Stratygrafia
rejon SW: na zachód od antyklinorium dolnego Sanu						
Zagorzycze-7	2	-	2628.00	2862.00	234	Cr2, Cr1, J3
Zagorzycze-6	10	-	2690.00	4640.00	1950	Cr2, Cr1, J3, J2, T, C1, S
Nawsie-1	8	-	3003.00	4860.00	1857	Cr2, Cr1, J3, J2, T1, S
Zgórsko-2	9	2 (V)	977.00	2008.00	1031	J3, T1, C1, D, S, V?
Pilzno-40	2	-	2207.00	3733.00	1526	Cr2, J3, T, S, O
Hermanowa-1	9	2 (V)	3875.00	5092.00	1217	T1, C1, D2, D1, S, O, V
Żukowice-39	1	-	1320.00	2416.00	1096	Cr2, J3, C1, S
rejon NE: na wschód od antyklinorium dolnego Sanu						
W. Obszańska-9	10	8 (Cm3)	920.00	1146.00	226	O, Cm3
W. Obszańska-10	11	5 (Cm3)	928.00	1298.00	370	S, O, Cm3
W. Obszańska-14	1	-	913.00	929.00	16	S
W. Obszańska-16	1	-	902.00	919.00	17	S

Nazwa otworu	Ilość prób	W tym Cm/V	Głębokość stropu podłoża	Głębokość końcowa otworu	Przewier. miąższość podłoża	Stratygrafia
Markowice-2	4	-	711.00	1063.00	352	J2, Cm3
Księżpol-15	4	2 (Cm3)	719.00	971.00	252	J2, J1, Cm3
Lubliniec-4	2	-	724.00	869.00	145	J2, Cm3?
Narol IG - 2	8	4 (Cm3)	0.00	3650.00	3650	Cr2,Cr1,J3,J2,S,0,Cm3
Narol IG - 1	3	-	0.00	3404.00	3404	Cr2,Cr1,J3,J2,S,0,Cm3

Tablica V.4. Spis otworów opróbowanych pod kątem analizy zróżnicowania stopnia zaawansowania przeobrażeń metamorficznych w skałach ediakarskich i kambryjskich bloku górnośląskiego.

Nazwa otworu	Ilość prób	Głębokość stropu podłoża	Głębokość stropu V/ Cm	Głębokość końcowa otworu	Przewier. miąższość wendu	Stratygrafia	Dok. paleont.
Rajbrot -1	1	2864.00	4740.00	4948.00	208	Cm1	+
Borzęta IG-1	2	2192.00	2382.10	3700.00	1317.9	Cm1	+
Lachowice - 4	2	3823.00	3951.00	4020.00	69	V?	neg.
Stryszawa-2k	2	2952.00	3286.00	3361.00	22	Cm1	+
			3308.00		53	V?	neg.
Wysoka - 3	1	1573.00	2652.00	2755.00	103	V?	neg.
Jarząbkowice-1	1	949.00	3980.00	4028.00	48	Cm1	+

zestawiono głębokość stropu podłoża basenu miocenińskiego, głębokość stropu i przewierconą miąższość ediakaru oraz kambru (tablica V.1 – 2).

Łącznie badaniami objęto 106 próbek z 64 otworów. Poniżej przedstawiono statystykę opróbowania w rozbiciu na zadania badawcze:

ediakar: 61 próbek z 47 otworów
kambryjski: 45 próbek z 17 otworów
razem: 106 próbek z 64 otworów

V.2. Metodyka wydzielenia frakcji ziarnowych

Problemy z jednoznaczną identyfikacją minerałów ilastych wynikają z podobieństw strukturalnych (tworzą one struktury mieszanopakietowe), z niewielkich rozmiarów ich kryształów oraz niewielkiego często udziału w ogólnej objętości próbek. Aby ominąć te trudności pomiary prowadzi się na preparatach sporządzonych z najdrobniejszej frakcji ziarnowej próbki, tak by uzyskać jak najczystszy koncentrat minerałów ilastych. Usunięcie większości minerałów nieilastych wraz z grubiej ziarnistymi frakcjami pozwala również uzyskać lepszą orientację blaszek minerałów ilastych przy wykonywaniu preparatów sedymentowanych wykorzystywanych przy oznaczaniu składu frakcji ilastej.

Wstępne przygotowanie próbek

Wszystkie próby pobrane zostały z rdzeni wiertniczych i z tego względu w pierwszej kolejności wymagały oczyszczenia z resztek płuczki oraz kurzu nagromadzonego przez lata przechowywania w magazynach rdzeniowych. Z każdej z nich do dalszych zabiegów przygotowano po około 30-50 g materiału skalnego w celu uzyskania odpowiedniej ilości frakcji ilastej. Próbki zostały pokruszone przy pomocy młotka (aby uniknąć błędów związanych z procesem mielenia) i przesiane przez sito 0,5 mm. Większą naważkę przygotowano z próbek bardziej zaawansowanych diagenetycznie, z których trudniej uzyskać materiał ilasty ze względu na ich dużą zwięzłość.

Procedura wydzielenia frakcji ziarnowych metodą Jacksona

Rozdział na frakcje ziarnowe dokonano standardowo stosowaną metodą Jacksona [88, 135]. Wstępnie rozdrobnione próbki zostały poddane odpowiedniej obróbce chemicznej: usuwaniu węglanów, związków żelaza, substancji organicznej oraz wymianie kationowej na Na^+ . Wstępnie oczyszczony roztwór dzielono na dwie części. Rozdział na frakcje ziarnowe przeprowadzono poprzez odwirowywanie przy pomocy wirówki laboratoryjnej Varifuge 3.0 firmy Heraeus Sepatech. W celu obserwacji zmian zachodzących w minerałach ilastych w miarę postępu diagenetyzacji większość badań przeprowadzono dla dwóch frakcji ziarnowych $< 2 \mu\text{m}$ lub $< 0,2 \mu\text{m}$. Wyjątkowego podejścia wymagały jedynie próbki przeznaczone do datowania metodą K/Ar. W celu określenia stopnia zaawansowania przeobrażeń metamorficznych zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Warra i Rice'a [209] dla części frakcji $< 2 \mu\text{m}$ przeprowadzono wymianę kationową na Sr^{2+} .

Przygotowanie próbek do datowania metodą K/Ar

Datowanie metodą K/Ar przeprowadzono dla wybranych prób dla trzech frakcji ziarnowych: dla bentonitów $< 0,1 \mu\text{m}$, $0,1-0,2 \mu\text{m}$ i $0,2-2 \mu\text{m}$, a dla łupków $< 0,2 \mu\text{m}$, $0,2-$

0,5 μm i 0,5-2 μm . Wstępne przygotowanie prób do rozdziału przeprowadzono zgodnie z powyżej opisaną procedurą.

Podział na frakcje dla bentonitów przeprowadzono dwustopniowo. Frakcje 0.2-2 μm wydzielono przy pomocy wirówki laboratoryjnej Varifuge 3.0 firmy HERAEUS Sepetech z frakcji $< 2 \mu\text{m}$ stosując podobnie jak przy standardowym rozdziale: 2500 obr/min i czas 40 min. Rozdział frakcji $< 0,2 \mu\text{m}$ na frakcje drobniejsze został przeprowadzony w Laboratorium Instytutu Nauk Geologicznych PAN w Krakowie przy pomocy ultrawirówki przepływowej I2-MC Centrifuge firmy BECMAN. Zawiesina frakcji $< 0,2 \mu\text{m}$ była wstępnie rozcieńczana tak aby uzyskać gęstość nie przekraczającą 1 g/l w celu uzyskania efektu pęcznienia osmotycznego, czyli rozpadu kryształów I/S na cząstki fundamentalne (próbki nasycone Na^+).

Dla łupków cała procedura rozdziału na frakcje została wykonana przy pomocy wirówki laboratoryjnej Varifuge 3.0 firmy HERAEUS Sepatech. Najpierw z frakcji $< 2 \mu\text{m}$ uzyskano poprzez kolejne odwirowywanie (2000 obr./min, czas 12 min) frakcje 0,5-2 i $< 0,5 \mu\text{m}$, a następnie z frakcji $< 0,5 \mu\text{m}$ frakcje 0,2-0,5 i $< 0,2 \mu\text{m}$ (2500 obr./min, czas 40 min).

V.3. Badania rentgenograficzne

Większość metod badawczych zastosowanych w trakcie realizacji tej pracy opiera się na analizie rentgenowskiej m.in. ze względu na nieograniczony dostęp autorki do aparatury pomiarowej (dyfraktometru rentgenowskiego). Ponieważ głównym celem tej pracy była analiza stopnia zaawansowania diagenety i metamorfizmu bardzo niskiego stopnia różnymi metodami, wykorzystującymi różne aspekty procesu illityzacji smektytu, zostały one opisane w pierwszej kolejności.

W ramach prezentowanej pracy wykorzystano dwa podstawowe rentgenowskie wskaźniki poziomu zaawansowania przeobrażeń termicznych skał: indeks Küblera, jako parametr reperowy wyznaczający granice strefy anchimetamorficznej (zgodnie z zaleceniami SCRM [9]) oraz zawartość procentową pakietów smektytowych w minerale mieszanopakietowym illit-smektyt dla strefy diagenetycznej. Wzajemne relacje pomiędzy powyższymi parametrami zostały przedstawione na rysunku II.4. Wykonano również analizę rozkładu grubości kryształitów illitu w badanym materiale, ale to zagadnienie będzie tematem oddzielnej publikacji.

W celu potwierdzenia uzyskanych wyników badania zostały uzupełnione pomiarami politypowymi illitu oraz identyfikacją rodzaju chlorytów. Dla wszystkich próbek została również wstępnie wykonana jakościowa analiza składu mineralnego całej skały. Sposób wykonania powyższych pomiarów zostanie opisany w skrócie poniżej.

Badania rentgenowskie wykonano na dyfraktometrze X^oPert MPD firmy Philips (lampa rentgenowska – Cu) wyposażonym w wysokostabilizowany generator wysokiego napięcia, goniometr w układzie θ - θ z elektroniczną kontrolą położenia (o promieniu 20 cm), gięty monochromator grafitowy oraz ksenonowy detektor proporcjonalny. Zastosowano następujący układ optyczny: optyka wiązki pierwotnej składa się ze szczeliny Solera 0,04 rad i szczeliny dywergencyjnej 1°, a optyka wiązki wtórnej ze szczeliny antyrozproszeniowej 1/4°, szczeliny odbiorczej 0,15 mm, szczeliny Solera 0,04 rad i giętego monochromatora grafitowego. Przy wszystkich pomiarach zastosowano napięcie wzbudzenia 40 kV, natężenie prądu anodowego 34 mA oraz krok pomiarowy 0,02°2 θ .

Zakres pomiarowy zmieniano w zależności od celu przeprowadzania analizy i wynosił on odpowiednio: przy analizie jakościowej frakcji ilastej wykonywanej na preparatach sedymentowanych oraz analizie rozkładu grubości krystalitów metodą BWA-PVP XRD – od 2 do 50°2 θ , przy wyznaczaniu wskaźnika Küblera od 2 do 14°2 θ , przy analizie politypów illitu i chlorytów na preparatach dezorientowanych – od 20 do 65°2 θ .

V.3.1. Analiza jakościowa składu mineralnego całej skały

Analizę jakościową składu mineralnego całej skały wykonano dla wszystkich badanych próbek. Pomiar przeprowadzono na preparatach proszkowych prasowanych (średnica ziaren w preparatach poniżej 20 μ m). Identyfikacji refleksów pochodzących od poszczególnych minerałów na dyfraktogramach rentgenowskich dokonano w oparciu o karty identyfikacji ICDD, opublikowane przez Joint Committee on Powder Diffraction Standards oraz zestawienia podane przez Moore'a i Reynoldsa [135]. Położenie refleksów wyznaczono przy pomocy programu PC-APDW 4.0b Philipsa.

V.3.2. Analiza rentgenograficzna materiału illitowego

V.3.2.1. Analiza składu mineralnego materiału illitowego

(wyznaczanie zawartości procentowej pakietów smektytowych oraz typu uporządkowania w illicie/smektycie obecnym w badanym materiale)

Identyfikacji składników materiału illitowego wydzielonego z próbek dokonano przy pomocy wykresów Środonia [182, 183, 184] oraz Dudek i Środoń [48] podających zależności pomiędzy położeniem różnych refleksów diagnostycznych na dyfraktogramach uzyskanych dla preparatów sedymentowanych nasyconych glikolem etylenowym a procentową zawartością pakietów smektytowych i typem uporządkowania struktury I/S. Wykresy te zostały skonstruowane w oparciu o symulacje komputerowe dyfraktogramów rentgenowskich [165, 162] i zweryfikowane na podstawie dyfraktogramów próbek naturalnych oraz sztucznie przygotowanych mieszanek I i I/S.

Reynolds i Hower [165] opracowali program komputerowy służący do identyfikacji I/S stosując model budowy kryształów I/S MacEwana (patrz rozdział II.1, rysunek II.2) i uwzględniając efekt wielkości kryształów, różny skład chemiczny, proporcje pakietów I i S oraz typ uporządkowania struktury I/S. Metoda powyższa została użyta przez Środonia [182], przy uwzględnieniu wpływu grubości kompleksu glikol-smektyt i wielkości kryształów, do stworzenia wykresów interpretacyjnych ułatwiających wyznaczanie zawartości % S, bez konieczności przeprowadzania każdorazowo symulacji komputerowych.

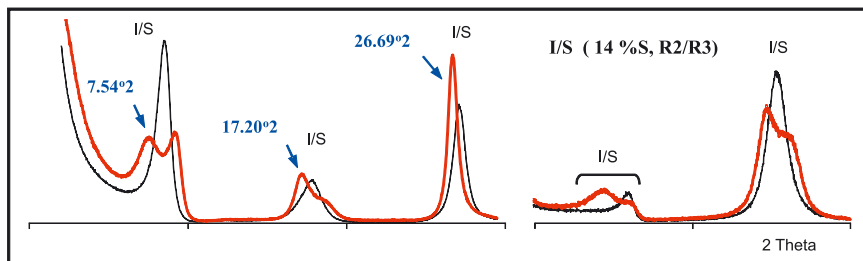
Technika Środonia [183, 184] daje również możliwość identyfikacji I/S w mieszaninie z dyskretnym illitem. Wybór refleksów diagnostycznych zależy od typu uporządkowania oraz od składu materiału illitowego: od tego czy jest to czysty I/S, czy I/S współwystępuje z I. Przy założeniu dokładności pomiaru położenia refleksów $\pm 0,02^\circ(2\Theta)$, szacunkowa wielkość błędu wynosi około $\pm 5\%$ S [182, 48].

Oryginalne wykresy Środonia [182] zostały skonstruowane przy założeniu równego udziału poszczególnych klas grubości kryształów I/S przy zastosowaniu różnych zakresów rozkładu w zależności od udziału % S w I/S. Dudek i Środoń [48] przeprowadzili weryfikacje metody z uwzględnieniem logarytmicznie normalnego charakteru rzeczywistych rozkładów grubości krystalitów I/S. Parametry rozkładu logarytmicznie normalnego dla poszczególnych zakresów %S zostały przyjęte na podstawie pracy Dritsa i in. [46], przy założeniu, że maksymalna grubość kryształów jest pięciokrotnie większa od średniej rozkładu. Na podstawie przeprowadzonych symulacji Dudek i Środoń [48], stwierdzili, że grubość kryształów wpływa znacząco (w sposób mierzalny) jedynie na położenie refleksu 003 I/S. Refleks ten bardzo często wykorzystywany jest przy identyfikacji czystego I/S i dlatego dla tego typu materiału sporządzony został nowy wykres interpretacyjny.

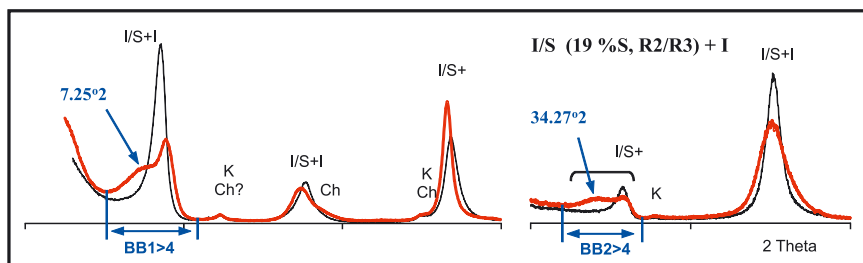
Rozbieżności wyników uzyskiwanych przy zastosowaniu starych i nowych wykresów wynikają przede wszystkim ze zmiany średniej rozkładu w pewnych zakresach %S. Przy uporządkowaniu $R = 0$ największe różnice wystąpiły dla próbek, dla których zakładano poprzednio szerokość rozkładu 1-14 nm ze średnią 7,5, a obecnie 1-25 ze średnią 5. Przeszacowanie wyników dla uporządkowanego I/S w zależności od zawartości % S wyniosło: 3-5% S dla I/S o 50-20% S oraz 2-3% S dla I/S o 5-2% S. Dla próbek o zawartości 100-50% S i 10-15% S wyniki obu interpretacji są takie same, ponieważ zastosowane średnie nie różnią się znacząco.

W badanym materiale napotkano cztery różne przypadki wymagające oddzielnego podejścia metodycznego. Przykłady dyfraktogramów obrazujących wydzielone typy materiału illitowego, z zaznaczonym podejściem interpretacyjnym, przedstawia rysunek V.3. Przy interpretacji dla całej metody przyjęto błąd $\pm 5\%$ S (maksymalną wielkość błędu zakładanego w pracach Środonia [182, 183, 184] oraz Środonia i Dudek [48]).

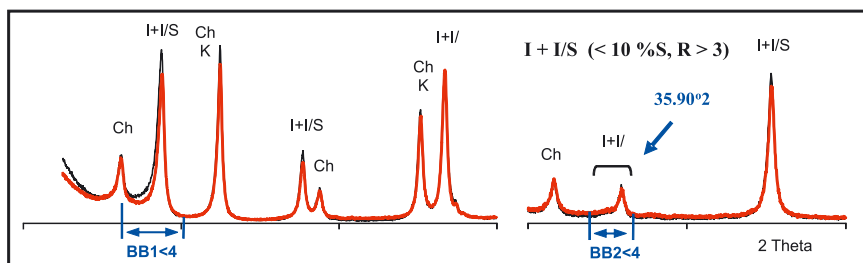
A) Czysty I/S występujący w bentonitach



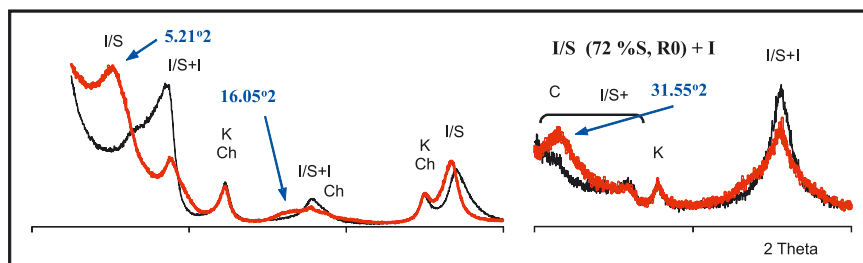
B) I/S o uporządkowaniu $R \geq 1$ w mieszaninie z dyskretnymi illitem



C) I/S o uporządkowaniu $R \geq 3$ w mieszaninie z dyskretnym illitem



D) I/S o uporządkowaniu $R = 0$ w mieszaninie z dyskretnym



Rys. V.3. Przykłady dyfraktogramów z zaznaczonym podejściem interpretacyjnym, tzn. zaznaczono jakie parametry zostały wzięte pod uwagę podczas wyznaczania % S w I/S oraz sposób ich wyznaczenia.

We wszystkich przypadkach w pierwszej kolejności określano typ uporządkowania struktury I/S (R) na podstawie położenie refleksu 001 leżącego w zakresie kątowym $5-8^\circ(2\Theta)$ [182]. Dla I/S nieuporządkowanego refleks ten pojawia się w okolicy $5^\circ(2\Theta)$, dla I/S uporządkowanego występuje w zakresie kątowym $6-8^\circ(2\Theta)$.

Wskaźnik Ir – przeważająca ilość illitu dyskretnego

Innym parametrem pozwalającym kontrolować zawartość pakietów pęczniejących w wysokozillityzowanym materiale illitowym jest wskaźnik Ir [184]. Jego wielkość zależy równocześnie od zdolności pęcznienia oraz ilości I/S w próbce.

Wskaźnik Ir wyznacza się dla frakcji $< 0,2 \mu\text{m}$ jako stosunek intensywności refleksów (001) i (003) illitu pomierzonych na dyfraktogramach zarejestrowanych dla preparatu w stanie powietrzno suchym i po nasyceniu glikolem etylenowym:

$$Ir = (I_{001}/I_{003} \text{ AD}) / (I_{001}/I_{003} \text{ GY}),$$

gdzie:

AD – pomiar w stanie powietrzno suchym,

GY – pomiar po nasyceniu glikolem etylenowym.

Ir przyjmuje wartość 1, gdy w badanym materiale jest obecny wyłącznie illit. Dla mieszaniny illitu i minerału mieszanopakietowego I/S Ir jest większy od 1. Wskaźnik ten jest bardzo czuły i pozwala wykryć nawet bardzo niewielkie ilości pakietów pęczniejących w materiale illitowym (rzędu kilku %).

Sposób przygotowania preparatów

Identyfikację składu mineralnego przeprowadzono zarówno dla frakcji $< 0,2 \mu\text{m}$, jak i $< 2 \mu\text{m}$, choć w tym drugim przypadku w bardziej ograniczonym zakresie (w celach porównawczych). Dla obu frakcji preparaty sedymentowane w stanie powietrzno suchym oraz glikolowane wykonano w ten sam sposób.

Preparaty sedymentowane przygotowywane były poprzez zakroplenie zawiesiny wodnej próbki na szkiełko mikroskopowe o powierzchni ok. 10 cm^2 . Zawiesinę sporządzano poprzez zdyspergowanie 70 mg próbki w 3 ml wody przy wykorzystaniu ultradźwięków (czas działania ultradźwięków ok. 30 s). Preparaty były pozostawiane do wyschnięcia (swobodna sedymentacja cząstek), a tuż przed pomiarem wygrzewane przez 1 godzinę w temperaturze ok. 60°C . Po wykonaniu pomiaru w stanie powietrzno suchym preparaty umieszczano w szalce Petriego w oparach glikolu etylenowego na co najmniej 12 h, również w temperaturze ok. 60°C .

V.3.2.2. Pomiary wskaźnika krystaliczności illitu (*wskaźnika Küblera*)

Podstawy teoretyczne

Obserwowane na dyfraktogramach zwięzanie się refleksów illitowych w miarę postępów diagenetyzacji/metamorfizmu jest wynikiem działania kilku przebiegających równolegle procesów [66]: stopniowego zaniku pakietów pęczniejących, wzrostu wielkości krystalitów illitu, oraz spadku liczby defektów strukturalnych w obrębie domen illitowych (patrz rozdz. II.1), aż do powstania postaci grubokrystalicznej, o stabilnej strukturze krystalograficznej, czyli muskowitu. W zakresie diagenetyzacji przy zawartości powyżej 15% S w I/S na dyfraktogramach próbek GY obserwujemy dwa oddzielne refleksy pochodzące od I/S i dyskretnego I (rysunek V.4 - A). Przy około 15% S w I/S następuje całkowity zanik typowych pakietów smektytowych (o czym już wspomniano w rozdziale II.1) i mamy do czynienia jedynie z różnej grubości kryształami illitu, których zewnętrzne powierzchnie wykazują charakter smektytowy. Refleksy pochodzące od I/S i I leżą tak blisko siebie, że zaczynają tworzyć jeden wspólny refleks. Wraz z dalszym postępem diagenetyzacji następuje stopniowe zmniejszanie się szerokości refleksów serii 00l illitu (rysunek V.4 - B).

Teoretycznie szerokość refleksu rentgenowskiego jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości CSDs. Zależność tą opisuje równanie Scherrer'a:

$$L = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta} \quad [V.1]$$

gdzie:

L – średnia grubość CSDs w kierunku prostopadłym do powierzchni odbijającej promieniowanie rentgenowskie;

λ – długość promieniowania rentgenowskiego;

K – stała;

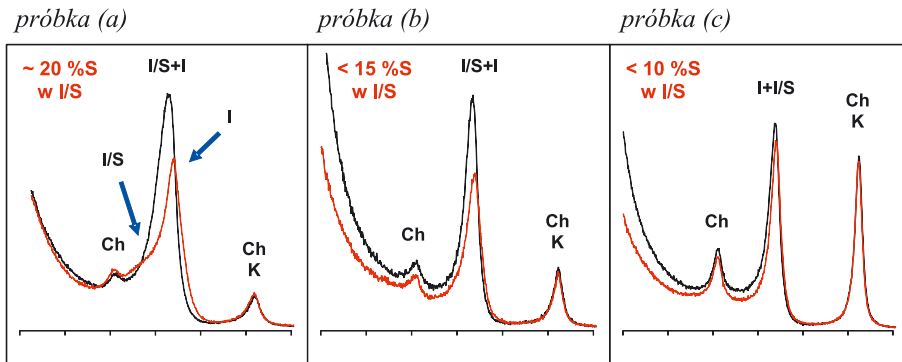
β – szerokość refleksu w połowie jego wysokości (tzw. FWHM, z ang. full-width at half-maximum).

W przypadku refleksów serii 00l illitu, przy $K_{sh} = 0,89$, równanie to przyjmuje postać:

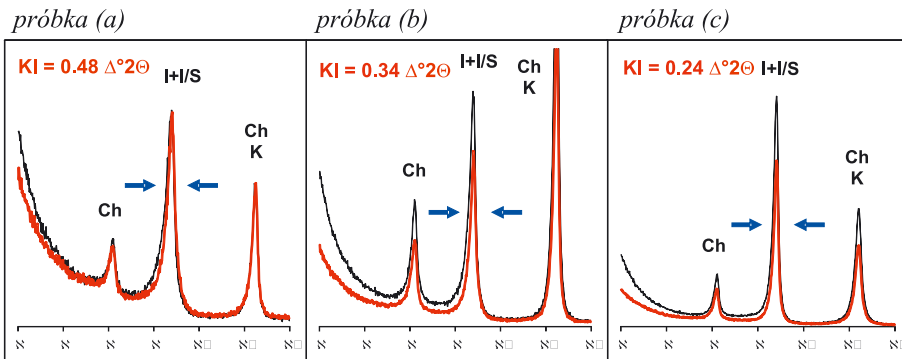
$$T = \frac{0,89\lambda}{\beta_{sh} \cos \theta} \quad [V.2]$$

gdzie T – grubość CSDs.

A) Zmiana kształtu refleksu 10 Å wraz ze spadkiem zawartości pakietów S w I/S, na pierwszym dyfraktogramie (przy około 20% S) widać dwa oddzielne refleksy dla I/S i I (frakcja < 0,2 mm, próbki nasycone Na)



B) Pomiar KI ma sens tylko dla próbek zawierających mniej niż < 15% S w I/S (frakcja < 2 mm, próbki nasycone Sr)



Rys. V.4. Zmiana kształtu refleksu 10 Å illitu na dyfraktogramach eksperymentalnych próbek zawierających równocześnie I/S oraz dyskretny illit (preparaty w stanie powietrzno suchym – linia czarna, preparaty glikolowane – czerwona; KI – indeks Küblera, wartości podane na wykresach odpowiadają wynikom pomiarów na dyfraktogramach preparatów glikolowanych, niebieskimi strzałkami zaznaczono 1/2 wysokości refleksu 10 Å).

Drits, Środoń i Eberl [45] przypomnieli, że równanie Sherrera może być stosowane jedynie w jednym szczególnym przypadku, kiedy wszystkie krystality mają tę samą grubość. W rzeczywistości, jak już można się zorientować po lekturze poprzedniego rozdziału, założenie takie jest dużym uproszczeniem sprawy. W naturalnych próbkach mamy do czynienia z pewnym rozkładem grubości krystalitów, a dla każdego typu rozkładu powinno się stosować różne wartości stałej K.

Podjęmowane były różne próby wprowadzenia parametru będącego miarą zmiany kształtu refleksu 001 illitu (patrz Frey [64]). Parametrem, który zyskał największą popularność i pomimo swej prostoty oparł się upływowi czasu jest tzw. wskaźnik krystaliczności illitu, od nazwiska jego autora, nazywany indeksem Küblera [114, 115]. Indeks Küblera (w skrócie KI) został zdefiniowany jako szerokość połówkowa refleksu 10 Å illitu (FWHM illitu), pomierzona na dyfraktogramie rentgenowskim, wyrażona jako $\Delta^{\circ}2\theta$ (rysunek V.4-B). Na podstawie wartości KI Kübler wydzielił na granicy pomiędzy diagenetą a niskim stopniem metamorfizmu (epimetamorfizmem) strefę przejściową – tzw. anchizonę, przyjmując jako wartości graniczne odpowiednio 0,42 i 0,25 $\Delta^{\circ}2\theta$. Pomimo zastrzeżeń zgłoszonych przez Dritsa, Środonia i Eberla [45] parametr ten jest powszechnie stosowany do określania stopnia zaawansowania metamorfizmu bardzo niskiego stopnia.

Czysto techniczne problemy przy wyznaczaniu wielkości FWHM powoduje niesymetryczność kształtu refleksu 001 oraz nie prostolinijszy przebieg tła pomiarowego w zakresie niskich kątów, związane z kształtem przebiegu czynnika LPG^2 . Z tego względu wskazane jest stosowanie automatycznego wyznaczania kształtu i szerokości połówkowej refleksu illitu przy pomocy programów komputerowych dopasowujących kształt refleksu teoretycznego do eksperymentalnego metodami matematycznymi (np. metodą najmniejszych kwadratów, co ma miejsce w naszym przypadku). Zastosowanie takiego programu uwzględnia cały kształt refleksu, a nie tylko jego wysokość, oraz eliminuje czynnik subiektywizmu badacza wykonującego pomiary sprawiając, że uzyskiwane wyniki są znacznie bardziej powtarzalne.

Procedura standaryzacji

Pomimo pozornej prostoty pomiaru indeksu Küblera wyniki uzyskiwane przez różne ośrodki badawcze znacznie się między sobą różniły. W związku z tym już w latach 70 i 80-tych podjęto próbę ujednoczenia procedury pomiarowej. Wynikiem tych prac było przyjęcie wytycznych dotyczących całej procedury pomiarowej obejmującej zarówno sprawę preparatyki jak i warunków pomiarowych. Zalecenia powyższe zostały opublikowane przez Kisha [102].

Następnym krokiem było wprowadzenie standardów, które pozwalają bezpośrednio porównywać wyniki uzyskiwane przez różnych autorów. Obecnie największą popularnością cieszą się standardy CIS (Crystallinity Index Standards) wprowadzone przez

L. N. Warra oraz A. H. Rice'a z Uniwersytetu w Heidelbergu [209], zalecane również przez Merrimana i Peacora [130] oraz Arkai'ego i in. [9]. Zastosowana również w tej pracy, procedura kalibracyjna, opublikowana przez Warra i Rice'a [209] zgodna jest z zaleceniami przedstawionymi w pracy Kisha [102]. Kübler [114], a za nim Hunziker i in. [84] zwracali szczególną uwagę na fakt, że wskaźnik krystaliczności illitu powinno się traktować jako wielkość mającą sens tylko w ujęciu statystycznym (po uśrednieniu kilku pomiarów z danej formacji/serii).

Zgodnie z procedurą podaną przez Kisha [102] i Warra i Rice'a [209] pomiaru wskaźnika krystaliczności illitu KI powinno się dokonywać na dyfraktogramach frakcji ilastej $< 2 \mu\text{m}$ wykonanych dla preparatów orientowanych w stanie powietrzno suchym (AD) oraz glikolowanych (GY). Wykorzystanie frakcji $< 2 \mu\text{m}$ pozwala uniknąć błędów związanych z obecnością mik detrytycznych w badanym materiale, a porównanie KI AD i GY pozwala uwzględnić obecność pakietów pęczniejących. Kalibracja do skali CIS [209] pozwala odnieść wyniki bezpośrednio do oryginalnej skali Küblera.

Do kalibracji użyto czterech próbek standardowych otrzymanych od L. N. Warra oraz A. H. Rice'a z Uniwersytetu w Heidelbergu: SW-1, SW-2, SW-4 i SW-6 (rysunek V.5). Próbki pochodzą z waryscyjskiej strefy metamorfizmu bardzo niskiego stopnia rozciągającej się wzdłuż wybrzeża północnej Kornwalii. Stopień przeobrażenia występujących tam skał zmienia się od warunków późnodiagenetycznych do facji dolnozieleńcowej (subfacja biotytowa). Skały te były wielokrotnie opisywane w literaturze (patrz bibliografia podana w pracy Warra i Rice'a [209]).

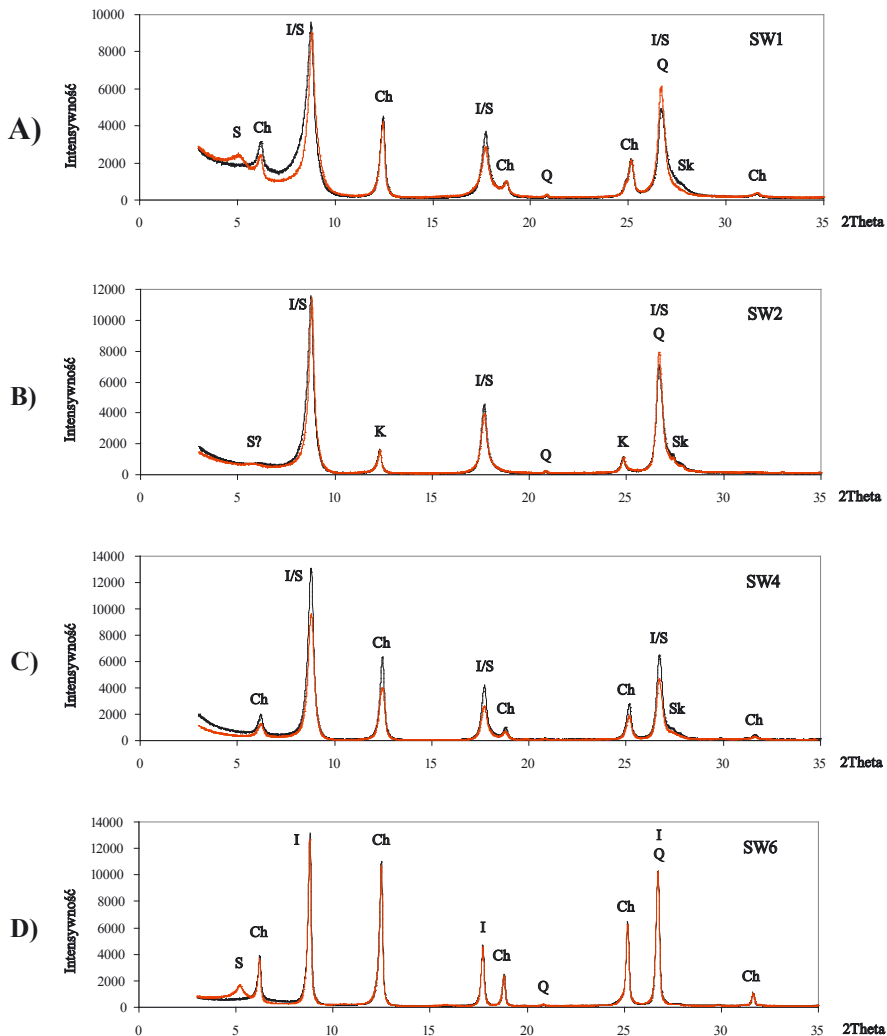
Preparatyka

Otrzymane wzorce zostały dokładnie umyte. Z każdego z nich odważono próbki po 30 g, a następnie pokruszono je i przesiano przez sito 0,5 mm. Do pomiarów użyto frakcji ilastej $< 2 \mu\text{m}$ wydzielonej metodą Jacksona [88]. Wydzielony materiał illitowy był w wyniku zastosowania powyższej procedury nasycony Na.

Według zaleceń procedury kalibracyjnej frakcję $< 2 \mu\text{m}$ nasycono następnie Sr. Zabieg ten wykonano przemywając 2 razy próbkę 0.1N roztworem SrCl_2 . Po pierwszym zalaniu próbek roztworem należy pozostawić je na mieszadle magnetycznym na 24h. Po każdym etapie wymiany kationowej należy wzorce dokładnie przepłukać wodą destylowaną. Minerale mieszanopakietowe nasycone Sr tworzą bardziej stabilne kompleksy z wodą i glikolem, niż wtedy gdy są nasycone innymi kationami np. Na, K czy Mg.

Pomiary przeprowadza się na preparatach sedymentowanych (orientowanych) w stanie powietrzno suchym oraz glikolowanych (sporządzonych podobnie jak preparaty wykorzystywane do standardowej analizy składu mineralnego frakcji ilastej). Warr i Rice [209] stwierdzili, że duży wpływ na uzyskiwane wyniki ma grubość preparatów. Najbardziej powtarzalne wyniki autorzy powyżsi uzyskiwali dla grubości $> 3 \text{mg/cm}^2$. Preparaty przy-

gotowano nanosząc pipetą 3 ml wodnego roztworu próbki na szklaną płytkę o powierzchni ok. 10 cm² i pozostawiając je na noc do wyschnięcia. Zawiesiny wzorców sporządzono wysypując ok. 30 mg próbki do 3 ml wody destylowanej, a następnie poddając ją działaniu ultradźwięków przez ok. 30 s.



Rys. V.5. Skład mineralny frakcji < 2 μm standardów skały CIS, wydzielenie frakcji i analiza rentgenowska wykonane przez autorkę opracowania.

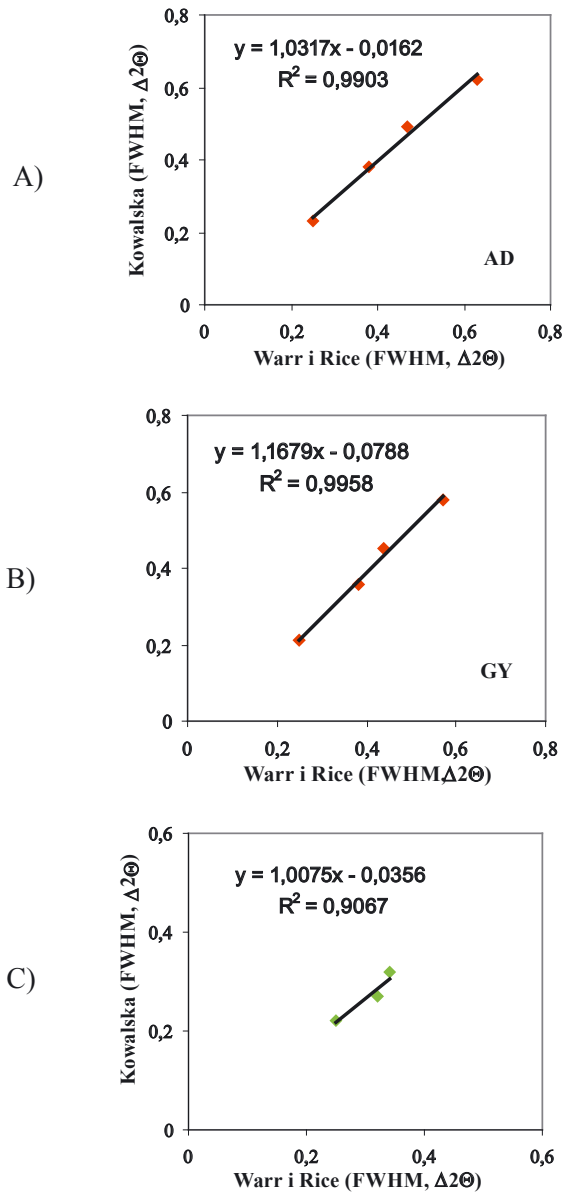
Wykresy korelacyjne oraz krzywa kalibracji

Wyniki pomiarów wskaźnika krystaliczności illitu dla próbek standardowych skali CIS uzyskane przez Waara i Rice'a [209] oraz autorkę tego opracowania w laboratorium INiG zestawiono w tablicy V.5. Wskaźnik KI zmienia się w przedziale od $0,60 \Delta^{\circ}2\theta$, dla wzorca SW1 reprezentującego dolną strefę późnej diagenety, do $0,21 \Delta^{\circ}2\theta$, dla wzorca SW6 reprezentującego warunki epimetamorficzne. Wyniki uzyskane przez autorkę nie różnią się znacząco od wyników autorów procedury kalibracyjnej. Świadczą o tym wysokie współczynniki ich korelacji wyliczone przy użyciu programu Excel – rysunek V.6 – A i B. Podane na wykresach równania regresji wykorzystywane są do kalibracji wyników do skali CIS.

Analogiczny do KI wskaźnik obliczany jest dla chlorytu oraz kaolinitu, jako szerokość połówkowa refleksu 7 \AA . W tym przypadku zakres zmienności jest mniejszy, od $0,34 \Delta^{\circ}2\theta$ dla standardu SW1 do $0,25 \Delta^{\circ}2\theta$ dla SW6 ([209], rysunek V.6 – C).

Tablica V.5. Wyniki pomiarów wskaźnika krystaliczności illitu CIS otrzymane przez Warra i Rice'a [209] oraz autorkę niniejszego opracowania w laboratorium INiG.

CIS standards	SW1		SW2		SW4		SW6	
	AD	GY	AD	GY	AD	GY	AD	GY
illit – refleks 10 \AA (Kowalska)								
FWHM ($\Delta 2\theta$)	0,62	0,58	0,49	0,45	0,38	0,36	0,23	0,21
Odch. standardowe* %	2,6	1,0	1,0	0,5	0,8	0,5	0,8	1,5
d 001	10,000	9,997	10,005	9,987	9,983	9,980	10,005	9,995
illit – refleks 10 \AA (Warr i Rice, 1994)								
FWHM ($\Delta 2\theta$)	0,63	0,57	0,47	0,44	0,38	0,38	0,25	0,25
d 001	10,146	10,103	10,101	10,072	10,081	10,071	10,082	10,080



Rys. V.6. Wykres korelacyjny wskaźników CIS (FWHM) uzyskanych przez Warra i Rice'a [209] oraz autorkę niniejszego opracowania dla refleksu 10 Å illitu: (A) dla preparatów w stanie powietrzno suchym – AD, (B) dla preparatów glikolowanych – GY, oraz (C) dla 7 Å chlorytu, preparaty glikolowane.

V.3.2.3. Identyfikacja odmian politypowych illitu

Analiza jakościowa

Analizę jakościową składu politypowego wykonano dla kilku wybranych próbek na podstawie preparatów dezorientowanych (ładowanych z boku), zarówno dla frakcji $< 0,2 \mu\text{m}$, jak i $< 2 \mu\text{m}$. Zestawienie refleksów diagnostycznych wykorzystywanych przy interpretacji, podanych przez Moore'a i Reynoldsa [135] za Bailey'em [12] oraz Dritsem i in. [42], przedstawiono w tablicy V.6.

Tablica V.6. Refleksy diagnostyczne dla politypów mik i illitu (Moore i Reynolds [135], dane zaczerpnięta głównie z Bailey'a [12], dane dla politypu cv 1M za Dritsem i in. [42]). Tłustym drukiem zaznaczono refleksy wykorzystane przy oznaczeniach ilościowych.

tv 1M			cv 1M			3T			2M1		
d	l	2 θ	d	l	2 θ	d	l	2 θ	d	l	2 θ
4,35	15	20,4	3,88	40	22,9	3,87	35	23,0	4,29	10	20,7
4,12	10	21,6	3,58	30	24,9	3,6	30	24,7	4,09	10	21,7
3,66	50	24,3	3,12	50	28,6	3,11	30	28,7	3,88	30	22,9
3,07	50	29,1	2,86	55	31,3	2,88	40	31,1	3,72	30	23,9
2,93	10	30,5	2,68	20	33,4	2,68	10	33,4	3,49	30	25,5
									3,2	30	27,9
									2,98	35	30,0
									2,86	30	31,3
									2,79	25	32,1

Analiza ilościowa

Udziały ilościowe poszczególnych politypów illitu określono metodą zaproponowaną przez Grathoffa i Moore'a [72], opierającą się o stosunki 5 specyficznych refleksów politypu 2M₁ i 2 dwóch politypu 1M tv, do refleksu „2,58 Å” (dalej w skrócie Σ), obecnego na dyfraktogramach wszystkich politypów, a więc reprezentującego ich sumę. Metoda ta jest rozwinięciem metod Maxwella i Howera [127] oraz Reynoldsa [160]. Ze względu na

obecność skalenia oznaczenia wykonano dla trzech refleksów politypu $2M_1$ i jednego $1M$ tv, zaznaczonych tłustym drukiem w tablicy V.6. Zawartość politypu $1M_d$ obliczono jako dopełnienie sumy politypów $2M_1$ i $1M$ do 100 %. Grathoff i Moore [73] wykazali również przydatność modelowania składu politypowego illitu przy pomocy programu komputerowego WILDFIRE® Reynoldsa [164].

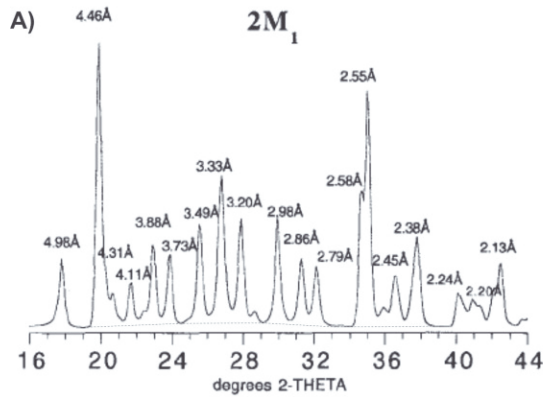
Pomiary ilościowe politypów illitu wykonano tylko dla czterech próbek, z których chloryty zostały usunięte przy pomocy kwasu solnego. Zabieg usuwania chlorytów, zalecany również przez Grathoffa i Moore'a [73], przeprowadzono zgodnie z procedurą stosowaną przez Ryana i Reynoldsa ([166], szczegóły w rozdziale V.3.3). Pomiary wykonano dla preparatów dezorientowanych frakcji $< 2 \mu\text{m}$.

Refleks „2,58 Å”, traktowany jako suma wszystkich politypów illitu, w rzeczywistości dla każdego z nich składa się z kilku blisko siebie leżących linii (tablica V.7). Intensywność tej grupy refleksów jest podobna dla wszystkich odmian politypowych (rysunek V.7), jednak jej maksimum, przyjmowane w obliczeniach jako 100 %, przesuwa się w zależności od tego, który z politypów przeważa ilościowo w próbce, w granicach od 2,55 do 2,58 Å.

Tablica V.7. Składowe refleksy „2,58 Å” politypów $1M$ tv i cv oraz politypu $2M_1$.

tv $1M$		cv $1M$		$2M_1$	
hkl	d [Å]	hkl	d [Å]	hkl	d [Å]
130	2.58	201	2.59	131	2.59
131	2.56	130	2.59	116	2.58
200	2.55	200	2.56	202	2.56
		131	2.56		

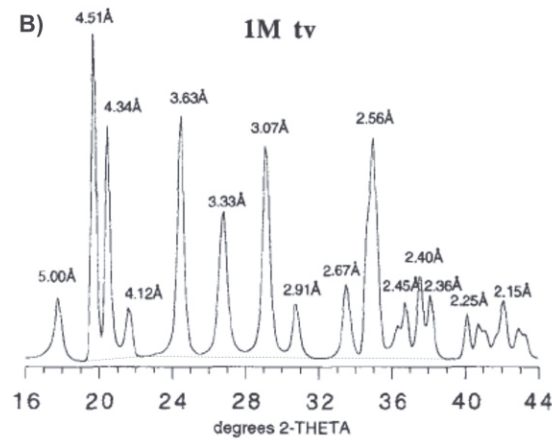
Wyboru sposobu pomiaru intensywności refleksów illitu dokonano w oparciu o wyniki porównania przeprowadzonego przez Grathoffa i Moore'a [73]. Autorzy powyżsi wykonali oznaczenie ilości politypu dla sztucznej mieszaniny trzech politypów illitu $1M_d$, $1M$ i $2M_1$ kilkoma klasycznymi metodami: Reynoldsa ([160]: $3,00 \text{ \AA } 2M_1 / \text{ „2,58 \AA” } S$), Maxwella i Howera ([127]: $2,80 \text{ \AA } 2M_1 / \text{ „2,58 \AA” } \Sigma$), Caillere i in. (1982, opisana w Dalla Torre i in. [38]: $3,00 \text{ \AA } 2M_1 / 3,07 \text{ \AA } 1M$) oraz Tettenhorsta i Corbato ([195]: $2,80 \text{ \AA } 2M_1 / \text{ „5,00 \AA”}$ lub $\text{ „2,58 \AA” } \Sigma$), stosując dla każdej z nich raz powierzchniowy, a raz wysokościowy sposób pomiaru intensywności refleksów. Uzyskany dla mieszaniny dyfraktogram (preparat dezorientowany) porównany został z wyliczonym teoretycznie przy pomocy programu komputerowego WILDFIRE® [164]. Uzyskane zawartości politypu $2M_1$ prezentuje tablica V.9.



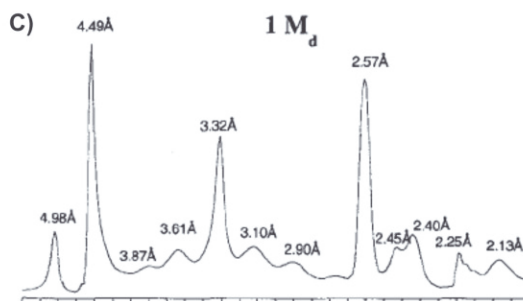
(3.73) Y = 300

(2.99) Y = 212

(2.79) Y = 425



(3.07) Y = 300



Rys. V.7. Wyliczone dyfraktogramy wzorcowe politypów $2M_1$ i $1M_{tv}$ illitu podane przez Grathoffa i Moore'a [73]. Obok dyfraktogramów zamieszczono równania wykorzystane przez autorkę przy obliczeniach ilościowych: Y – % danego politypu, X – stosunek wysokości refleksu charakterystycznego danego politypu do wysokości refleksu „2,58 Å”, jako sumy (100%). Sposób odcinania tła pomiarowego zaznaczono przerywaną linią.

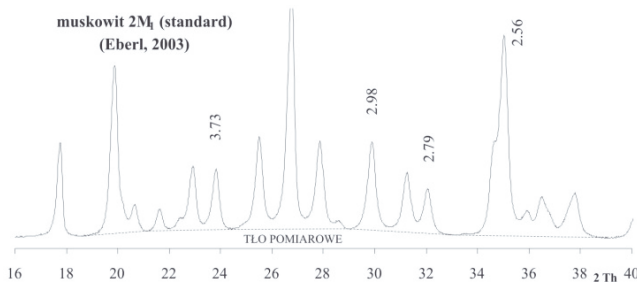
Przy powierzchniowym pomiarze intensywności refleksów wyniki są generalnie zaniżone, a przy wysokościowym zawyżone. Ponieważ w oparciu o pomiary wysokości refleksów uzyskano nieznacznie lepsze rezultaty, bardziej zbliżone do wartości rzeczywistych, oraz ze względu na to, że pomiary powierzchniowe w próbkach o bardzo skomplikowanym składzie mineralnym są mniej wiarygodne, w prezentowanej pracy zdecydowano się przyjąć metodę wysokościową. Wyniki najbardziej zbliżone do wartości rzeczywistej i uzyskanej poprzez modelowanie przy pomocy programu WILDFIRE® Grathoffa i Moore'a [73] otrzymali metodą Maxwella i Howera [127] oraz Reynoldsa [160]. Najgorzej wypadła metoda Caillere i in. (1982, fide Dalla Torre i in. [38]), która nie uwzględniała obecności politypu 1M_a w próbce.

Tablica V.8. Wyniki porównania wykonanego przez Grathoffa i Moore'a [73], szczegóły w tekście.

Metoda:	% 2M ₁	
	wg. powierzchni	wg. wysokość
Reynolds (1963)	12	21
Maxwell i Hower (1967)	20	38
Caillere i in. (1982)	85	85
Tettenhorst i Corbato (1993)	5	12
Wildfire (najlepsze dopasowanie)	30	
Rzeczywisty udział w mieszaninie	30	

Równania Grathoffa i Moore'a [73], służące do obliczania ilości poszczególnych politypów, zostały skonstruowane przy założeniu pomiaru powierzchniowego intensywności refleksu „2,58 Å”. Ponieważ autorka prezentowanej pracy zdecydowała zarówno dla refleksów typowych dla poszczególnych politypów, jak i dla refleksu traktowanego jako ich suma, przyjmując za miarę intensywności maksimum wysokości, konieczne było wyznaczenie odpowiednich dla tego założenia równań. Przy ich konstruowaniu wykorzystano dyfraktogramy politypu 2M₁ i 1M_{tv} wyliczone przez Grathoffa i Moore'a ([73], rysunek V.7) oraz dyfraktogramy wzorców (rzeczywiste próbki) stosowanych w programie RockJock przez Eberla [55], dla 2M₁ – muskowitz standard, a dla 1M_{tv} – illit RM30 (rysunek V.8), dla porównania. Otrzymane równania podano obok dyfraktogramów wzorcowych na odpowiednich figurach.

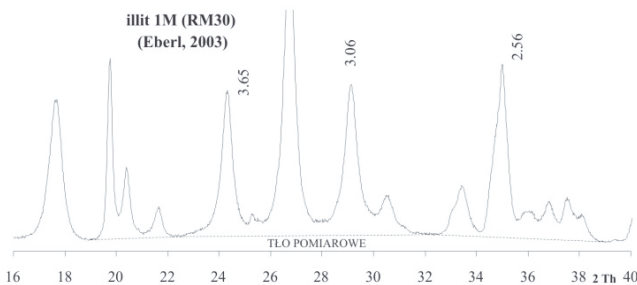
Oprócz wyboru refleksów odpowiednich do pomiarów ilościowych oraz sposobu określenia ich intensywności konieczne było rozwiązanie jeszcze jednego problemu, czyli określenie sposobu odcinania tła pomiarowego. Grathoff i Moore [73] niestety nie opisali precyzyjnie tego zagadnienia pod kątem czysto technicznym, wyjaśnili jednak pochodzenie tzw. podniesienia illitowego (ang. illite hump).



$$(3.73) \quad Y = 335 X$$

$$(2.98) \quad Y = 207 X$$

$$(2.79) \quad Y = 395 X$$



$$(3.07) \quad Y = 105 X$$

Rys. V.8. Dyfraktogramy wzorcowe politypów $2M_1$ i $1M$ ty, wykorzystywane w programie RockJock przez Eberla [55]. Obok dyfraktogramów zamieszczono równania zastosowane przez autorkę przy obliczeniach ilościowych: Y – % danego politypu, X – stosunek wysokości refleksu charakterystycznego danego politypu do wysokości refleksu „ $2,58 \text{ \AA}$ ”, jako sumy (100%).

„Illite hump” jest to znaczące podniesienie tła na dyfraktogramie pomiędzy $21-34^\circ 2\theta$ z maksimum wokół refleksu illitowego 003. Grathoff i Moore [73] przeprowadzili analizę możliwych przyczyn powstawania „illite hump” ponownie w oparciu o sztuczne mieszaniny trzech politypów illitu $1M_d$, $1M$ i $2M_1$ (o różnych proporcjach). Wykazali oni, że występowanie „illite hump” jest związane głównie z obecnością politypu $1M_d$ lub występowania w badanym materiale jednocześnie kilku politypów illitu. Udowodnili oni, że „illite hump” nie jest artefaktem powstałym w wyniku sposobu preparacji, dużej ilości politypów czy domieszki amorficznej substancji organicznej, jak wcześniej uważano (np. Austin i in. [10]).

Niewielkie podniesienie tła w zakresie $21 - 34 \text{ }^\circ 2\Theta$ występuje również w przypadku politypu $2M_1$ i $1M$, ale w tym przypadku związane jest z obecnością dużej ilości, blisko siebie leżących refleksów. Biorąc ten fakt pod uwagę zdecydowano się odcinać tło pomiarowe wraz z „illite hump” (bez względu na jego genezę, tzn. bez względu na to, od którego politypu pochodzi) poprzez łączenie minimów refleksów obecnych na dyfraktogramie. Sposób pomiaru wysokości refleksów wykorzystanych w obliczeniach został zaprezentowany na rysunek V.7.

V.3.3. Analiza rentgenograficzna chlorytów

V.3.3.1. Identyfikacja chlorytów na podstawie dyfraktogramów różnicowych

Identyfikacja chlorytów w próbkach monomineralnych nie następuje z trudnością. W przypadku chlorytów występujących w łowcach uzyskanie takich preparatów jest jednak z reguły niemożliwe. Łowce zawierają przeważnie także inne minerały ilaste takie jak kaolinit, smektyty, miki i minerały z grupy illitu. Nawet w najdrobniejszych frakcjach ziarnowych może być również obecna niewielka domieszka kwarcu i skaleni. Obecność refleksów innych faz mineralnych powoduje, że trudno jest precyzyjnie określić położenie refleksów chlorytowych, szczególnie tych o mniejszej intensywności.

W celu uzyskania dyfraktogramu czystego chlorytu zastosowano metodę zaproponowaną przez Ryana i Reynoldsa [166]. Do szczegółowej identyfikacji rodzaju chlorytów wykorzystano frakcję $< 2 \mu\text{m}$. Najpierw zarejestrowano standardowe dyfraktogramy dezorientowane dla surowych próbek uzyskanych w wyniku standardowej procedury Jacksona (patrz rozdz. V.2). Następnie usunięto chloryty przy pomocy kwasowania, tzn. poprzez zalanie próbek 1N HCl i ogrzewanie ich na łaźni wodnej w temperaturze ok. 80°C przez 1 h [21]. Ponownie wykonano pomiary rentgenowskie preparatów dezorientowanych dla pozostałości po kwasowaniu po jej wyczyszczeniu i wysuszeniu. Odjęcie od siebie obu dyfraktogramów pozwala odzyskać dyfraktogram chlorytu.

V.3.3.2. Wyznaczanie składu chemicznego chlorytów na podstawie parametrów d_{001} oraz b

Analiza składu chemicznego w przypadku minerałów ilastych najczęściej nie daje zadowalających wyników ze względu na obecność przerostów różnych minerałów. W celu

uzyskania jak najbardziej wiarygodnych danych na temat składu chemicznego chlorytów, zgodnie z sugestią Wiewióry i in. [222], przeprowadzono równocześnie analizę chemiczną metodą analizy dyspersji energii w mikroobszarze EDX (patrz rozdz. V.4) oraz metodę szacowania składu chemicznego na podstawie dyfraktogramów rentgenowskich [159, 221]. Wiewióra i in. [222] polecają używanie powyższych metod równolegle, gdyż EDX pozwala zidentyfikować dokładnie wszystkie składniki chemiczne chlorytów (czego nie potrafi metoda XRD), a XRD umożliwia dokładniejsze odtworzenie struktury krystalochemicznej (dzięki uniknięciu problemu kontaminacji innymi fazami).

Rausell-Colom i in. [159], Weiss [212] oraz Wiewióra i Wilamowski [222] wykazali obecność bezpośredniej liniowej zależności pomiędzy składem chemicznym a parametrami d_{001} i b chlorytów (podane przez powyższych autorów współczynnik korelacji i odchylenie standardowe dla b wynosiły odpowiednio 0,976 i 0,0145, a dla d_{001} 0,883 i 0,0319). Powyższe zależności zostały zaznaczone przerywanymi liniami na diagramach klasyfikacyjnych chlorytów [222].

Metoda rentgenowska pozwala wyznaczyć zawartość pięciu głównych składników chemicznych chlorytów: ilości atomów Si^{4+} w komórce elementarnej, sumę R^{3+} w warstwie tetraedrycznej, sumę R^{3+} w warstwie oktaedrycznej, ilość atomów Fe^{2+} i ilość Mg^{2+} w warstwie oktaedrycznej, na podstawie pomiaru dwóch prostych parametrów d_{001} i b . Ograniczeniem metody jest fakt, że nie rozróżnia ona kationów metali ciężkich.

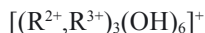
Położenie refleksów zostało zweryfikowane na liniach kwarcu 4,255 Å i 1,541 Å. W razie potrzeby wprowadzono stosowną poprawkę. Ze względu na zbyt małą ilość chlorytów w próbkach w stosunku do innych minerałów nie udało się odzyskać ich czystych dyfraktogramów, ale zestawienie dyfraktogramów surowej próbki i rezydium po kwasowaniu pozwoliło na dokładną identyfikację refleksów chlorytowych i precyzyjniejsze określenie ich położenia. Wartość d_{001} została obliczona z d_{004} według wzoru $d_{001} = 4 \times d_{004}$, a parametr b z wzoru $b = 6 \times d_{060}$.

V.3.3.3. Wyznaczenie całkowitej zawartości Fe (D) i symetrii jego rozkładu pomiędzy warstwą oktaedryczną a hydroksylową (Y)

Podany w rozdz. II.2 wzór chemiczny chlorytów w rzeczywistości jest znacznie bardziej skomplikowany. Kationy oktaedryczne rozdzielone są pomiędzy warstwę oktaedryczną wchodzącą w skład ujemnie naładowanego pakietu 2:1:



oraz dodatkowo naładowaną warstwę metalo-hydroksylową:



Analiza wzajemnych stosunków intensywności refleksów chlorytowych serii 001 pozwala na wyznaczenie całkowitej zawartości Fe (Y) i symetrii jego rozkładu pomiędzy warstwą oktaedryczną a hydroksylową (D). Parametr D jest definiowany jako różnica pomiędzy ilością atomów Fe w warstwie oktaedrycznej pakietu 2:1 a jego ilością w warstwie metalo-hydroksylowej. Sposób wyznaczania parametrów D i Y podali Moore i Reynolds [135], modyfikując metodę Browna i Brindley'ego [23]. Przy założeniu, że całkowita ilość kationów warstwy oktaedrycznej równa się 6, minimalne i maksymalne wartości parametrów D i Y zmieniają się odpowiednio w granicach od 3 do -3 oraz od 0 do 6.

Pomiar D jest stosunkowo precyzyjny, gdyż refleksy 003 i 005 wykorzystywane do jego wyznaczania nie koincydują z refleksami innych minerałów najczęściej spotykanych w skałach osadowych. Inaczej sprawa wygląda w przypadku parametru Y, którego wyznaczenie może być problematyczne jeżeli w próbce obecne są kaolinit lub serpentyn. Wyliczenie Y wymaga również wprowadzenia poprawki dla intensywności I(003) ze względu na asymetrię rozkładu D, zgodnie z równaniem podanym przez Browna i Brindley'ego [23]:

$$I(003)^t = \frac{I(003)(114)^2}{(114 - 12.1D)^2}$$

Obserwowane zmiany wzajemnych intensywności refleksów serii 001 dla różnej ilości i lokalizacji kationów Fe w strukturze chlorytów związane są ze znacznie większą siłą rozpraszania promieniowania rentgenowskiego przez Fe w stosunku do kationów Mg i Al. Opisowo rzecz ujmując zwiększenie ilości Fe (lub innych metali ciężkich) powoduje odpowiednie osłabienie refleksów 001, 003 i 005 w stosunku do refleksów 002 i 004. Asymetria rozkładu polegająca na przewadze Fe w warstwie oktaedrycznej pakietu 2:1 powoduje wzrost intensywności refleksów 001 i 005 w stosunku do refleksu 003.

V.3.3.4. Identyfikacja odmian politypowych chlorytu

W przypadku chlorytów, jak już wcześniej wspomniano w rozdziale II.2, poszczególne odmiany politypowe różnią się między sobą odmiennym ułożeniem pakietu 2:1 i występującej w przestrzeni międzypakietowej warstwy oktaedrycznej. Identyfikację politypów: IIb, Ib ($\beta = 90^\circ$), Ib ($\beta = 97^\circ$) i Ia (rysunek II.5), przeprowadzono na podstawie dyfraktogramów

rentgenowskich preparatów dezorientowanych frakcji $< 2 \mu\text{m}$ zgodnie z zaleceniami Moore'a i Reynoldsa [135]. Charakterystyczne dla każdego z politypów refleksy rentgenowskie prezentuje tablica V.9.

W przypadku badanych próbek identyfikacja odmian politypowych była możliwa dopiero po zestawieniu dyfraktogramów próbek surowych oraz dyfraktogramów rezydium pozostałego po usunięciu chlorytów przy pomocy kwasu solnego (patrz rozdz. V.3.3.1). Porównanie to pozwoliło precyzyjnie określić, które refleksy pochodzą od chlorytu, a które od innych minerałów obecnych w próbkach. Dla refleksów diagnostycznych pozostających w koincydencji można było też oszacować ich rzeczywistą intensywność.

Tablica V.9. Refleksy diagnostyczne dla politypów chlorytu, wykorzystywane przy ich identyfikacji na podstawie dyfraktogramów preparatów dezorientowanych (Bailey [12], Moore i Reynolds [135]). Tłustym drukiem zaznaczono refleksy, na które zwracano uwagę w pierwszej kolejności.

I a			I b (b = 90)			I b (b = 97)			II b		
d	l	2 θ	d	l	2 θ	d	l	2 θ	d	l	2 θ
2.65	30	33.8	2.69	20	33.3	2.68	25	33.4	2.66	15	33.7
2.59	15	34.6	2.65	15	33.8	2.60	15	34.5	2.59	60	34.6
2.39	60	37.6	2.51	100	35.8	2.55	5	35.2	2.55	50	35.2
2.27	10	39.7	2.34	10	38.5	2.47	70	36.4	2.45	50	36.7
2.07	5	43.7	2.15	40	42.0	2.40	5	37.5	2.39	50	37.6
2.01	30	45.1	1.96	5	46.3	2.30	5	39.2	2.26	40	39.9
						2.11	20	42.9	2.07	10	42.7
						2.01	10	45.1	2.01	60	45.1

V.4. Analiza mikroskopowa płytek cienkich

W celu udokumentowania zmian zachodzących w strukturze skał ilastych na granicy diagenety i anchimetamorfizmu przeprowadzono obserwacje w optycznym mikroskopie polaryzacyjnym Optiphot firmy Nikon (Zakład Geologii i Geochemii, INiG) i mikroskopie skaningowym SEM-EDS HITACHI S-4700 i NORAN Vantage (Instytut Nauk Geologicz-

nych UJ). Obserwacje w mikroskopie optycznym wykonano zarówno na płytkach cienkich odkrytych – polerowanych, sporządzonych w ramach tego tematu, jak również nakrytych, archiwalnych, będących własnością Polskiego Górnictwa Naftowego i Gazownictwa. Badania w mikroskopie skaningowym przeprowadzono na płytkach cienkich odkrytych – polerowanych (tych samych, które były analizowane w mikroskopie optycznym) i na przelamach skał.

Zastosowany mikroskop skaningowy wyposażony był w mikrosondę EDX, co dało możliwość równoczesnego pomiaru składu chemicznego obserwowanych minerałów. Pomiar EDX wykonano stosując napięcie wzbudzenia 20 kV. Rozdzielczość uzyskiwana przy odległości roboczej 12 mm i przy napięciu 15 kV wynosi ok. 1,5 nm. Analiza składu chemicznego została wykonana w celu potwierdzenia poprawności identyfikacji faz mineralnych oraz miała posłużyć do śledzenia ewolucji składu chemicznego illitu i chlorytów w trakcie postępującej diagenetyzacji i anchimetamorfizmu (jeżeli miałyby one miejsce). Analizy chemiczne wykonano przede wszystkim na odkrytych, polerowanych płytkach cienkich.

Wyniki analizy składu chemicznego EDX, zarówno w przypadku illitu, jak i chlorytu, przeliczono na odpowiednie wzory strukturalne. Obliczenia przeprowadzono przy pomocy arkusza kalkulacyjnego opracowanego przez J. Śródonia. Zgodnie z ogólnym wzorem illitu: $(K, Na, NH_4)_{0,90} (Al_{1,85} Fe^{3+}_{0,05} Mg_{0,10}) (Si_{3,20} Al_{0,80}) O_{10}(OH)_2$ i zaleceniami Moore'a i Reynoldsa [135] przeliczenia dokonano dla 11 O.

Wyniki analizy EDX chlorytów zostały przeliczone na wzór zaproponowany przez Wiewiórę i in. [222], zakładając $O_{10}(OH)_8$, czyli po odjęciu H_2O , przy założeniu ujemnego ładunku pochodzącego od 14 O równego 28. Wzór ten, prezentowany również w rozdziale II.2 uproszczono do formy:



Przeliczenia dokonano zgodnie z metodą opisaną w podręczniku Moore'a i Reynoldsa [135], a opracowaną przez Johna Howera. Całość żelaza została potraktowana jako Fe^{2+} .

Rozdział VI.

Wyniki

Uzyskane wyniki zostały omówione w taki sposób by odpowiadały na pytanie: jaki jest stopień zaawansowania diagenetyzacji lub VLGM skał ediakarskich i kambryjskich i czy jest pomiędzy nimi jakaś różnica pod tym względem? Porównanie stopnia zaawansowania diagenetyzacji skał ediakarskich i kambryjskich wymagało przy opisie wyników, aby główny materiał badawczy został podzielony, odpowiednio, na dwa zbiory robocze.

VI.1. Ogólna charakterystyka litologiczna

Iłowce i metaiłowce ediakarskie

Skały ediakarskie wykazują największe zróżnicowanie cech petrograficznych, ze względu na dość duży obszar występowania oraz znaczne zróżnicowanie stopnia zaawansowania przeobrażeń diagenetycznych. To w obrębie tego kompleksu skalnego stwierdzono obecność strefy anchimetamorficznej.

Łącznie przebadano 52 próby, iłowców i metaiłowców, pochodzące z 42 otworów wiertniczych (szczegółowy spis Tablica V.1, lokalizacja patrz rysunek V.1 i 2). Bardzo urozmaicone zabarwienie tych skał: szarozielone, czerwone, wiśniowe, czasami ciemnoszare, prawie czarne (fotografie VI.1 - A-B), związane jest z różnym stopniem utlenienia występujących w nich związków żelaza. Zarówno makroskopowo jak i mikroskopowo widać, że iłowce i metaiłowce poprzewarstwiane są drobnymi laminkami o charakterze mułowcowym.

W próbkach pochodzących z centralnej i północno-zachodniej części masywu małopolskiego powszechnie występują, widoczne makroskopowo struktury typu kliważu i powierzchni poślizgowe (lustra tektoniczne), które powstały w trakcie silnego fałdowania,

jakiemu uległy skały ediakarskie w tym rejonie (upady warstw dochodzą do 90°). W obrazie mikroskopowym w skałach anchimetamorficznych zaobserwować można stopniowy rozwój kliważu oraz porfiroblasty chlorytowo-muskowitowe (patrz fotografia VI.1 – B). Próbki z południowo-zachodniej części, z rejonu Zalasowej-2 i Stawisk-1 wyróżniają niskie kąty upadu warstw oraz brak kliważu i innych struktur o charakterze tektonicznym (fotografia VI.1 – C i D).

Analiza rentgenowska składu mineralnego wykonana dla całej skały (rysunek VI.1) pozwoliła stwierdzić, że iłowce ediakarskie zawierają miki i minerały ilaste z grupy illitu (illit, illit/smektyt), chloryt i kaolinit (w różnych proporcjach) oraz kwarc i skalenie, głównie albit. Dodatkowo często występują w nich niewielkie ilości węglanów (kalcytu, dolomitu i syderytu) w postaci żyłek. Związki żelaza (piryt lub hematyt) tworzą rozproszone submikroskopowe skupienia i jak już wcześniej wspomniano są odpowiedzialne za zróżnicowanie zabarwienia skał ediakarskich.

Głównym minerałem akcesorycznym jest rutyl. Mineral ten obecny jest często w wydzielonych frakcjach ilastych. Czasami pojawia się w takiej ilości, że można go zidentyfikować nawet na dyfraktogramach wykonanych dla całej skały. W trakcie obserwacji w mikroskopie skaningowym, przy pomocy mikroskopy EDX zidentyfikowano również monacyt, cyrkon i tytanit.

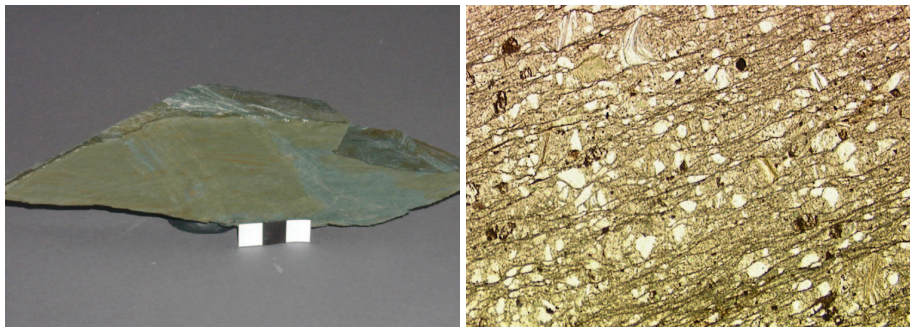
Iłowce i metaiłowce kambryjskie

Różnowiekowe skały kambryjskie różnią się między sobą zdecydowanie pod względem wykształcenia litologicznego. Wysoki stopień przeobrażeń diagenetycznych stwierdzono jedynie w obrębie kompleksu dolnokambryjskiego w południowej części zrębu Ryszkowej Woli. Idąc od północno-zachodniej części zrębu Ryszkowej Woli na południowy wschód obserwuje się przejście od warunków późnej diagenetyzacji do początku anchimetamorfizmu (patrz następny rozdział).

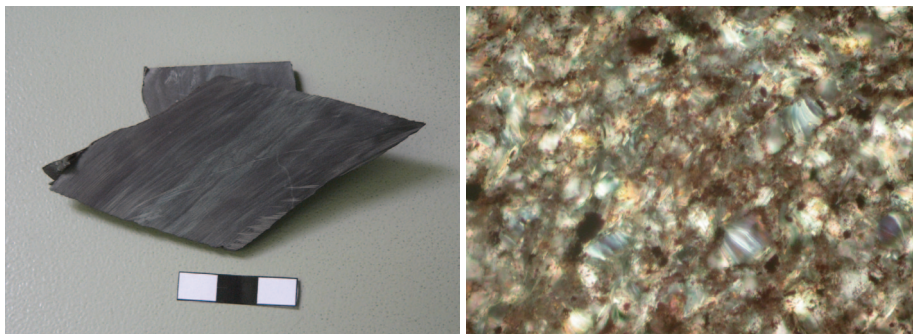
Iłowce i metaiłowce dolnokambryjskie wykazują pewne podobieństwo makroskopowe do skał ediakarskich (fotografia VI.3 - A), podobnie jak one wykazują znaczne urozmaicenie zabarwienia: szaroczarne, niebieskawozielone czy żółtawobrazowe. W obrazie mikroskopowym widać stopniowy rozwój struktur kliważu w miarę postępu anchimetamorfizmu.

Kompleks środkowokambryjski tworzą drobnorytmiczne heterolity piaszczowcowo-ilaste z grubymi wkładkami drobnoziarnistych piaszczowców. Badaniom poddano wybrane warstewki czarnych iłowców. Charakterystyczną cechą iłowców środkowokambryjskich jest obecność znacznej ilości dużych blaszek mik detrytycznych ułożonych zgodnie z warstwowaniem (fotografia VI.3 - B). Oba powyższe kompleksy skalne zostały silnie sfałdowane, upady warstw podobnie jak w przypadku skał ediakarskich dochodzą do 90° .

A) metaiłowiec, otwór Grzęska – 1, gł. 1521.00 m



B) metaiłowiec, otwór Kuźmina-1, gł. 7536.50 m



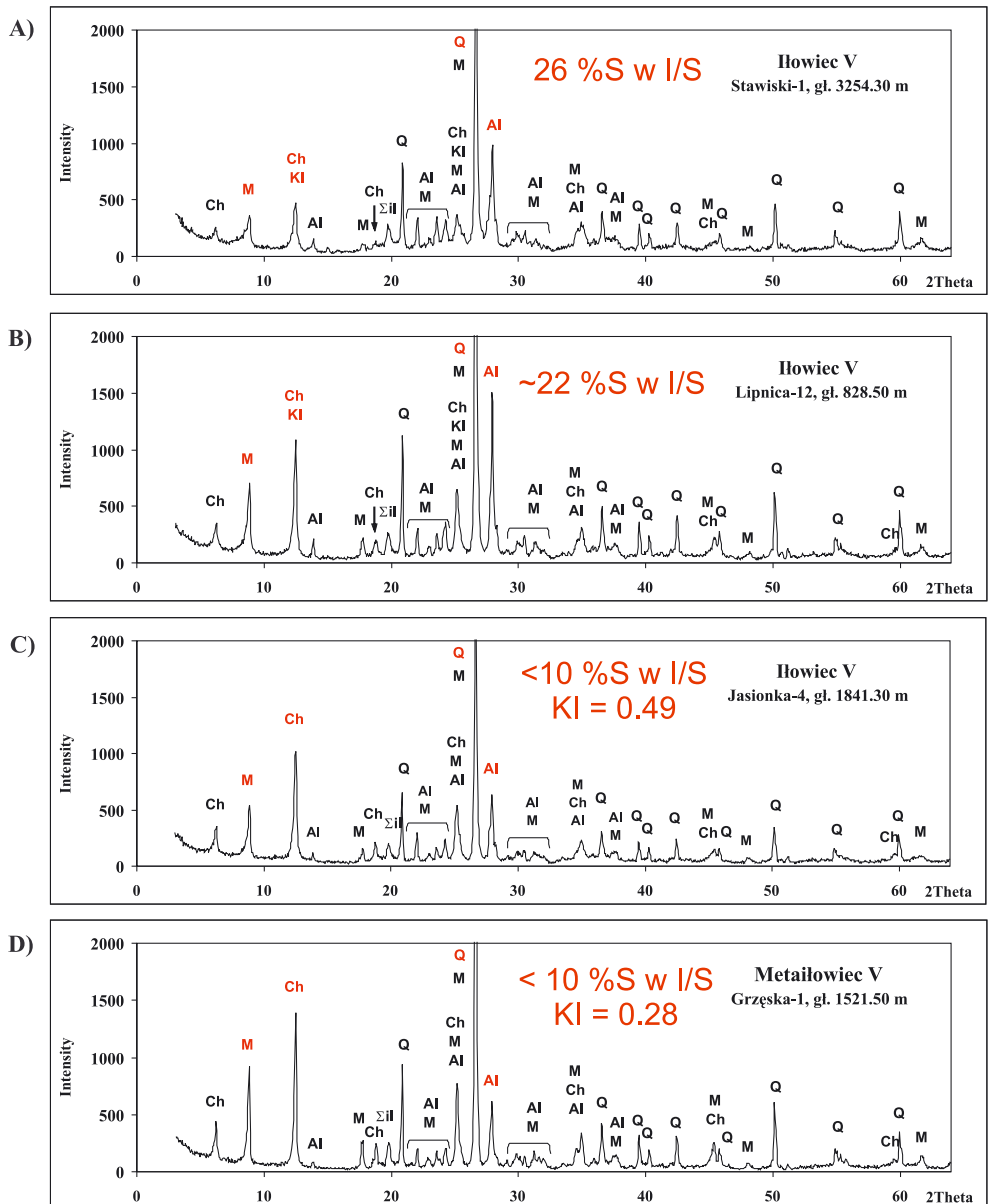
C) iłowiec, otwór Lipnica-12,
gł. 828.50 m



D) iłowiec, otwór Stawiska-1,
gł. 3254.30 m

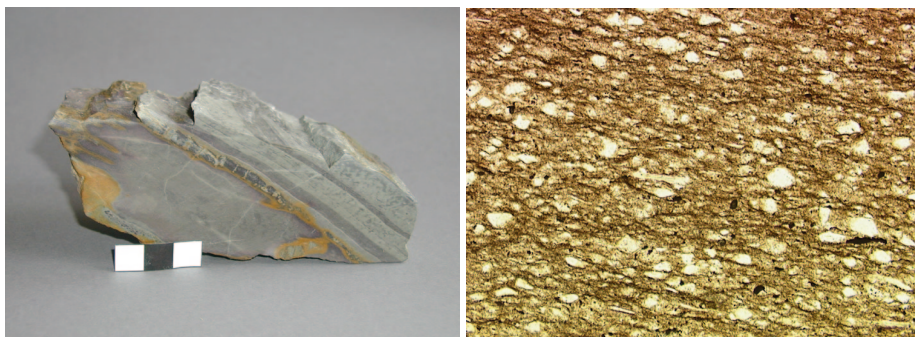


Fot. VI.1. Metaiłowce (ang. stале) ediakarskie – po lewej stronie obraz makroskopowy (skala na zdjęciu 3 cm), po prawej stronie z mikroskopu polaryzacyjnego (A – nikole II, B – nikole X).

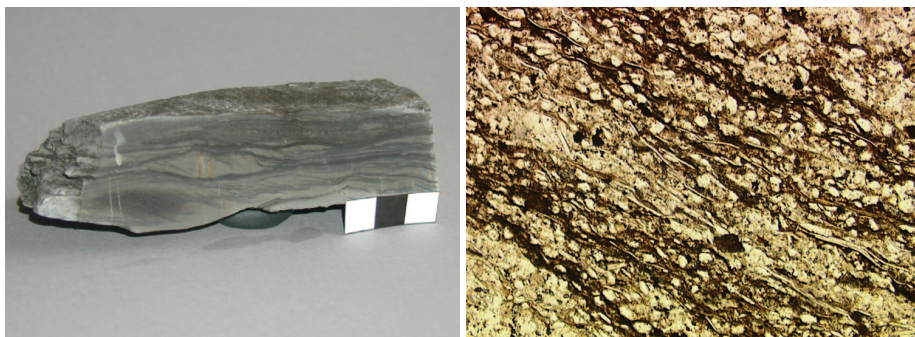


Rys. VI.1. Howce i metałowiec ediakarskie - dyfraktogramy rentgenowskie całej skały.

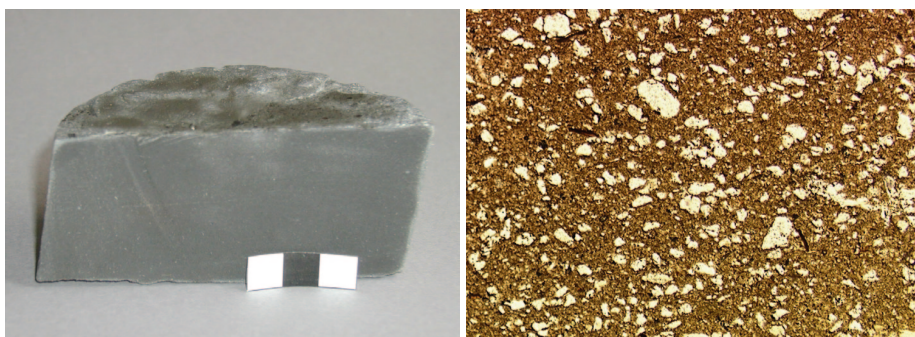
A) iłowiec dolnokambryjski, otwór Ryszkowa Wola – 7, gł. 2443.20 m



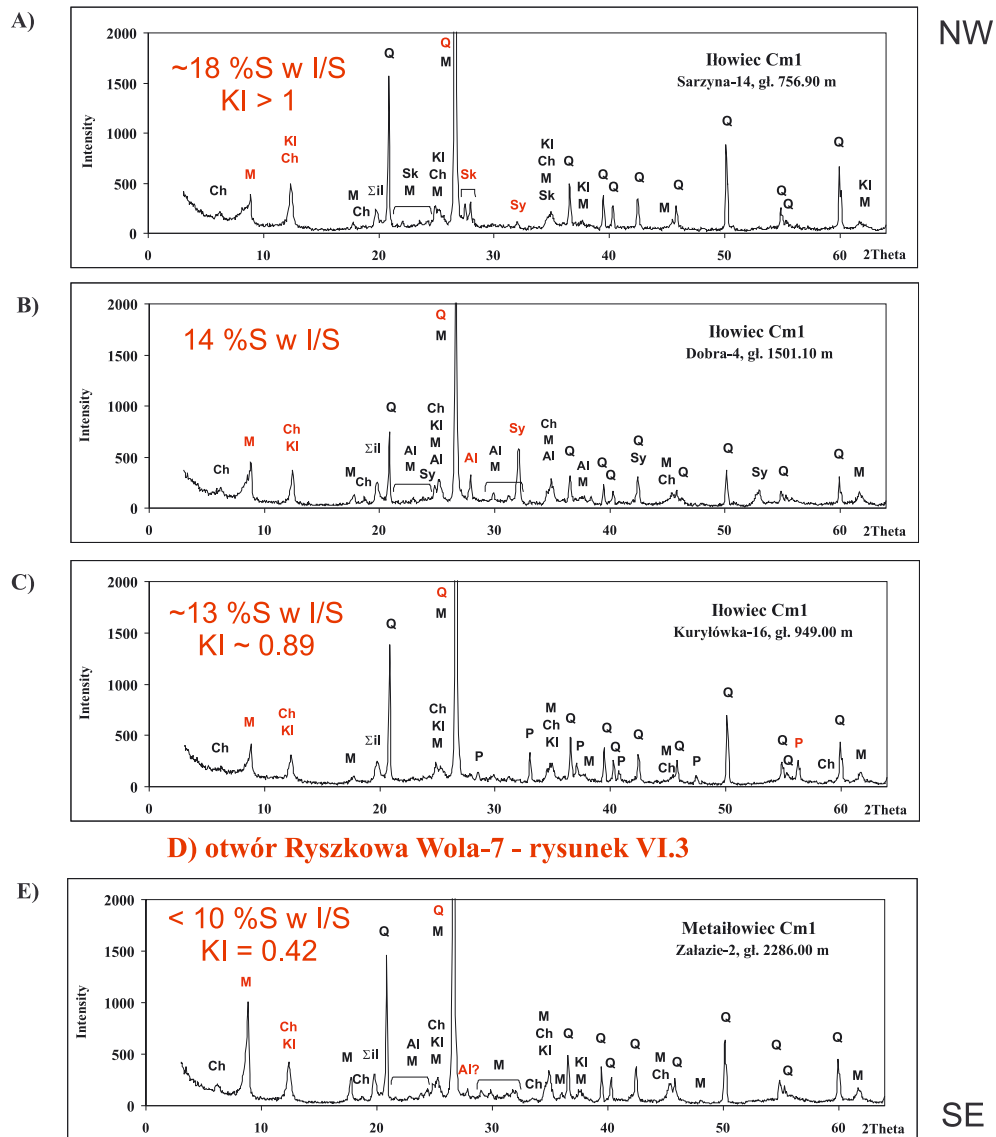
B) heterolit środkowokambryjski, otwór Książpol – 10, gł. 1053 m



C) iłowiec górnokambryjski, otwór Wola Obszańska – 10, gł. 1272 m

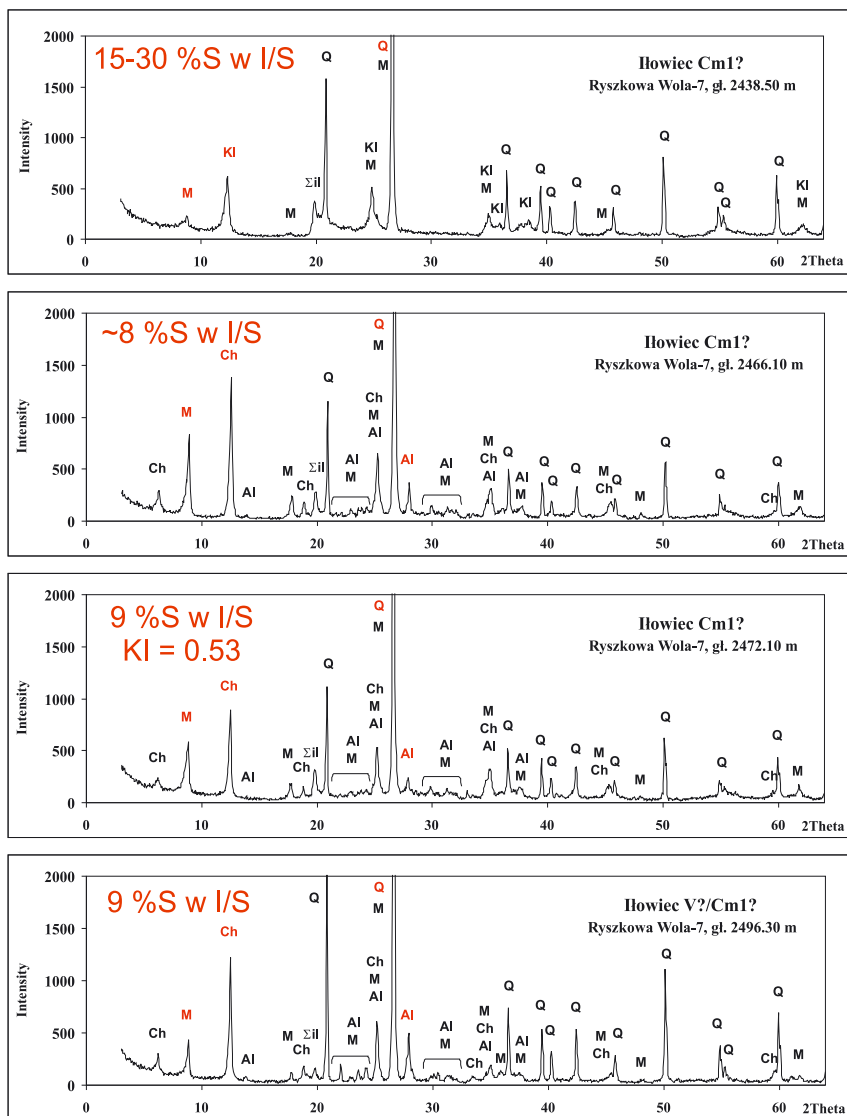


Fot. VI.2. Iłowce kambryjskie - po lewej stronie obraz makroskopowy (skala na zdjęciu 3 cm), po prawej stronie z mikroskopu polaryzacyjnego (nikole II).



Rys. VI.2. Hłowce i metalłowce dolnokambrzyjskie – dyfraktogramy rentgenowskie całej skały, przykładowe próbki pobrane z otworów leżących na zrębie Ryszkowej Woli.

D) profil otworu Ryszkowa Wola-7



Rys. VI.3. Iłowce i metałowce dolnokambrystyczne – dyfraktogramy rentgenowskie całej skały, przykładowe próbki pobrane z otworu Ryszkowa Wola-7.

W przeciwieństwie do skał dolno- i środkowokambryjskich kompleks górno-kambryjski nie został sfałdowany i zalega prawie płasko. Czarne masywne iłowce i mułowce występują w górnej części tego kompleksu. Ani makroskopowo, ani mikroskopowo nie wykazują one obecności kierunkowych struktur sedymentacyjnych (fotografia VI. 2-C). Na przelamach widoczne są rozproszone bezładnie blaszki mik oraz skorupki ramienionogów.

W celu scharakteryzowania stopnia diagenetyzacji skał kambryjskich przebadano łącznie 43 próbki, głównie iłowców i metaiłowców, w tym 14 próbek dolnokambryjskich pochodzących z 8 różnych otworów, 8 próbek środkowokambryjskich z 3 otworów oraz 21 próbek górnokambryjskich z 5 otworów (szczegółowy spis tablica.V.2, lokalizacja otworów patrz rysunek V.1). Podobnie jak skały ediakarskie skały kambryjskie mają się dość monotony skład mineralny (rysunek VI.2 i 3), wszystkie zawierają głównie takie minerały, jak illit, illit/smektyt, kaolinit i chloryt, kwarc, miki oraz podobny zestaw minerałów ciężkich. Różnią się natomiast od skał ediakaru pod względem zawartości skaleni. Skalenie obecne są jeszcze w niewielkich ilościach w skałach dolnokambryjskich, ale nie ma ich zupełnie w skałach środkowego i górnego kambriu. Ogólnie stwierdzić można, że skały coraz młodsze wykazują coraz większą dojrzałość mineralogiczną.

VI.2. Charakterystyka mineralogiczna frakcji ilastej

Charakterystyka składu mineralnego frakcji ilastej została wykonana na podstawie wyników badań dwóch frakcji ziarnowych: $< 0,2 \mu\text{m}$ oraz $< 2 \mu\text{m}$. W pierwszej kolejności dla wszystkich próbek, dla obu frakcji ziarnowych, wykonano standardową analizę w oparciu o porównanie dyfraktogramów preparatów sedymentowanych w stanie powietrznie suchym i glikolowanych. Głównym obiektem zainteresowania był materiał illitowy, jako podstawowe źródło informacji na temat stopnia zaawansowania diagenetyzacji. Analizę własności pozostałych składników frakcji ilastej, tzn. chlorytów, kaolinitu, ewentualnie towarzyszących im minerałów mieszanopaketowych wykonano w celach porównawczych w znacznie ograniczonym zakresie. Przy opisie wyników zachowano przyjęty w poprzednim rozdziale podział, zgodnie z którym skały ediakarskie i kambryjskie potraktowano jako dwie oddzielne grupy analityczne.

Iłowce i metaiłowce ediakarskie

We frakcji ilastej wydzielonej z iłowców i metaiłowców wendyjskich zidentyfikowano trzy główne składniki: materiał illitowy, chloryty oraz kaolinit, występujący tylko w niektórych próbkach (rysunek VI.4 – frakcja $< 0,2 \mu\text{m}$ i rysunek VI.5 – frakcja $< 2 \mu\text{m}$).

Obecność innych minerałów ilastych, takich jak czysty smektyt, wysokosmektytowy I/S oraz minerał mieszanopakietowy chloryt/smektyt związana jest najprawdopodobniej z procesami wietrzennymi.

Materiał illitowy Identyfikacji składników materiału illitowego dokonano przede wszystkim w oparciu o analizę dyfraktogramów frakcji $< 0,2 \mu\text{m}$. Wszystkie przebadane próbki ediakarskie zawierały zarówno I/S, jak i dyskretny illit. Stopień uporządkowania struktury i zawartość % S w I/S określono metodą Środonia zgodnie z metodyką opisaną w rozdz. V.3.2.1. Wyniki interpretacji przedstawiono w formie tabeli – tablica VI.1.

Dla większości próbek uważanych za ediakarskie zawartość % S w I/S jest mniejsza od 10, a I/S wykazuje uporządkowanie typu $R \geq 3$. Bardzo zróżnicowane wartości wskaźnika *Ir* wynoszące od 1,69 do 1,02 można łączyć z dużymi różnicami proporcji materiału diagenetycznego do detrytycznego, co zaznacza się w kształcie refleksu 001 (charakterystyczne poszerzenie dolnej jego części) oraz położeniu maksimum kompleksu refleksów w zakresie $35\text{-}36^\circ 2\theta$.

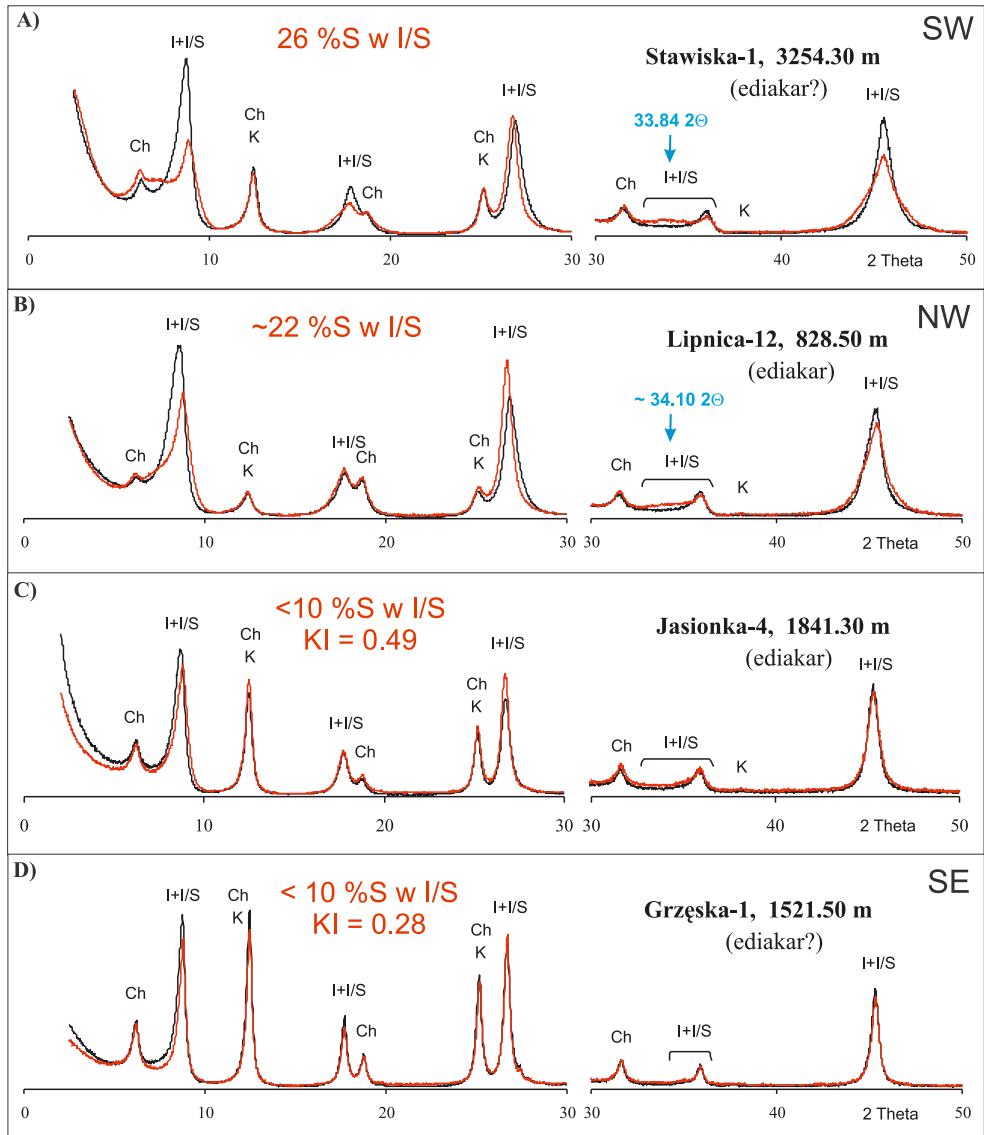
W kilku rejonach stwierdzono również występowanie skał o słabszym zaawansowaniu diagenety. Obszarem takim w obrębie antyklinorium dolnego Sanu jest rejon Lipnicy. Dla próbek z otworów Lipnica-12 i Lipnica-7 zawartość pakietów S w I/S przekracza 22%, chociaż *Ir* nie jest znacząco wyższe niż dla grupy poprzedniej: 1,74-1,80. I/S wykazuje uporządkowanie R2.

Pozostałe rejon, gdzie skały ediakarskie nie przekroczyły progu anchimetamorfizmu to okolice otworów Nosówka-1 i Zagorzyce-1 oraz obszar leżący pomiędzy otworami Stawiska-1 i Zalasowa-1. Zawartości smektytu w I/S dla próbek z tych rejonów są podobnie wysokie lub nawet wyższe niż w przypadku próbek z rejonu Lipnicy: od < 15 do 28%. Występujący w nich I/S wykazuje typ uporządkowania struktury R2 lub R3. *Ir* osiąga wartości maksymalne zanotowane dla skał ediakarskich 2,22 i 2,48.

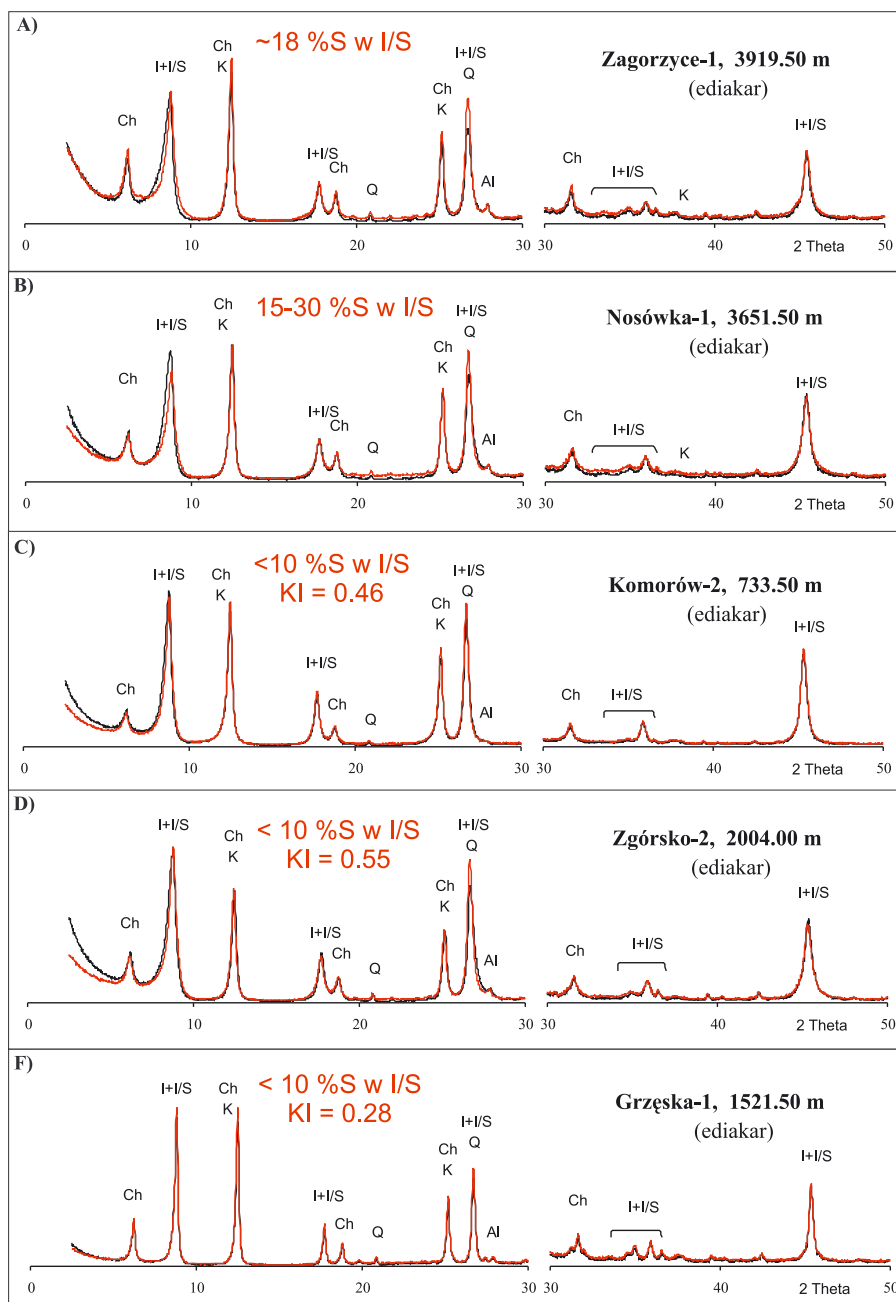
Indeks Küblera wyznaczono dla frakcji $< 2 \mu\text{m}$ tylko dla próbek zawierających $< 15\%$ S, zgodnie z metodyką zalecaną przez Warra i Rice [209], opisaną w rozdz. V.3.2.2. Wartości wskaźnika KI pomierzonego na preparatach glikolowanych, kalibrowany do skali CIS, podano w tablicy VI.1.

Dla próbek ediakarskich indeks Küblera zawiera się w szerokim przedziale od 0,69 do $0,24 \Delta^\circ 2\theta$ co pokrywa się zakresem późnej diagenety i całej anchizony, której granice przyjmuje się jako $0,42$ i $0,24 \Delta^\circ 2\theta$. Najwyższy poziom przeobrażeń anchimetamorficznych osiągnęły próbki z otworów Wierzbna-2 ($KI = 0,24 \Delta^\circ 2\theta$), Grzęska-1, Gubernia-7 i Czelałyce-2 ($KI = 0,28 \Delta^\circ 2\theta$).

Dla próbek z otworów Gliny Wielkie-1, Wola Chorzelowska-1 i Ostrowy Tuszowskie-2, ze względu na bardzo małą wielkość prób, pomiary wykonano wyłącznie dla frakcji $< 2 \mu\text{m}$. Z tego względu, oprócz ogólnej oceny składu mineralnego, pomierzono dla nich tylko wskaźnik KI.



Rys. VI.4. Ilowce i metalowce ediakarskie – dyfraktogramy rentgenowskie frakcji < 0.2 μm (linia czarna – AD, linia czerwona – GY). Na dyfraktogramach zaznaczono na niebiesko refleksy diagnostyczne na podstawie, których określono zawartość % S w I/S.



Rys. VI.5. Ilowce i metalowce ediakarskie - dyfraktogramy rentgenowskie frakcji < 2 μm (linia czarna - AD, linia czerwona - GY).

Tablica VI.1. Zestawienie wyników analizy dyfraktogramów frakcji < 0.2 μm pod kątem oceny stopnia zaawansowania diagenetyzacji skał ediakarskich nawierconych na bloku małopolskim.

Otwór	Głębokość [m]	Położenie refleksów – preparaty glikolowane f < 0,2 μm [2θ]						Inne	I _r	%S w I/S	KI [Δ2θ]	Typ materiału illitowego
		(6-7)	(8-9)	(16-17)	(>26)	(32-35)	(44-45)					
wschodnia i centralna część masywu małopolskiego												
Kostki M. - 2	2828.50	sh	8.81	17.73	26.71	(1) -	45.35		1.21	< 10	0.58	R > 3
Komorów-2	733.50	sh	8.85	17.73	26.71	(1) -	45.33		1.30	< 10	0.46	R > 3
Komorów-3	985.50	sh	8.86	17.75	26.73	(1) -	45.36		1.31	< 10	0.56	R > 3
Kosowy-1	876.10	sh	8.85	17.71	26.72	(1) -	45.33	BB1>4	1.53	< 10	0.41	R > 3(+I/S)
Kolbuszowa-2	1148.50	-	8.81	17.72	26.72	(2) -	45.35		1.20	< 10	0.35	R > 3
Lipnica-7	812.50	~7.40	8.81	17.74	26.71	~33.90	45.39	BB1>4	1.74	~25	-	R 2
Lipnica-12	828.50	~7.44	8.83	17.72	26.73	~34.10	45.40	BB1>4	1.80	~22	-	R 2
W. Ranizowska-3	852.50	-	8.80	17.72	26.67	d	45.38	b.dużo θ	1.47*	< 10	0.44	R > 3
Zielonka-7	784.50	-	8.82	17.71	26.69	(2) -	45.30	BB1<4	1.57	< 10	0.48	R > 3
Kupno-4	1191.50	sh	8.83	17.76	26.75	35.00	45.37		1.69	8	0.55	R > 3
Jasionka-4	1841.30	-	8.81	17.72	26.72	(1) -	45.35		1.40	< 10	0.49	R > 3
Krasne-27	2525.50	-	8.82	17.77	26.75	(1) -	45.38		1.46	< 10	0.51	R > 3
Łańcut-1	2789.10	-	8.78	17.75	26.69	(2) -	45.32		1.13	< 10	0.40	R > 3
Jelna-1	1139.80	sh	8.79	17.78	26.7	34.92	45.34		1.50	9	0.69	R > 3
Grodzisko D.-1	1243.50	5.30(S)	8.82	17.78	26.74	(1) -	45.38		1.20	< 10	0.28	R > 3 (+S)
Dębno-2	1330.60	-	8.83	17.76	26.74	(1) -	45.36		1.25	< 10	0.34	R > 3
Chałupki Dęb.-1	1354.50	-	8.82	17.71	26.72	(1) -	45.32		1.18	< 10	0.33	R > 3
Chałupki Dęb.-3	1406.20	-	-	-	-	-	-		-	-	-	Ch/S
Chałupki Dęb.-3	1409.50	-	8.84	17.72	26,72	(1) -	45.31		1.49	< 10	0.61	R > 3
Grzyska-1	1521.50	-	8.82	17.73	26.73	(2) -	45.33		1.21	< 10	0.28	R > 3
	1521.50	-	8.82	17.77	26.75	(2) -	45.38		1.17*	< 10	-	R > 3
	1522.50	-	8.81	17.74	26.74	(2) -	45.34		1.22	< 10	0.34	R > 3

Otwór	Głębokość [m]	Położenie refleksów – preparaty glikolowane $f < 0,2 \mu\text{m}$ [2 θ]						Inne	lr	%S w I/S	KI [$\Delta 2\theta$]	Typ materiału illitowego
		(6-7)	(8-9)	(16-17)	(>26)	(32-35)	(44-45)					
Gubernia-7	2267.50	7.12(IS)	8.83	17.73	26.73	(1) -	45.33		1.22	< 10	0.28	R > 3(+I/S)
	2265.00	6.45(IS)	8.83	17.75	26.73	(1) -	45.35		1.10	< 10	-	R > 3(+I/S)
Kańczuga-27	1565.00	sh	8.83	17.77	26.79	(2) -	45.43		1.16	< 10	-	R > 3 (+Ch/S)
	1570.00	-	8.85	17.77	26.78	(2) -	45.41		1.02	< 10	-	R > 3
Kańczuga-28	1608.50	-	8.82	17.73	26.70	(2) -	45.33		1,02*	< 10	0.37	R > 3
Wierzba-2	1602.50	sh	8.82	17.72	26.74	(1) -	45.35		1.17	< 10	0.24	R > 3 (+Ch/S)
Drohobyczka-3	3898.50	-	8.84	17.75	26.73	(2) -	45.37		1.13*	< 10	0.37	R > 3
Ujkowice-2	2460.40	sh	8.81	17.74	26.74	(2) -	45.40		1.30	< 10	0.31	R > 3 (+Ch/S)
Czelatycy-2	2111.00	sh	8.83	17.74	26.65	d	45.33	dużo θ	1.46*	< 10	0.28	R > 3 (+Ch/S)
Tuliłowcy-36	2160.50	sh	8.80	17.76	26.68	d	45.43		1.37*	< 10	0.37	R > 3
Węgierka-6	2113.00	sh	8.82	17.74	26.71	(2) -	45.36		1.28*	< 10	0.35	R > 3 (+Ch/S)
Przemysł-301	2608.50	sh	8.80	17.74	26.66	d	45.35	b.dużo θ	1.37*	< 10	0.39	R > 3
Rączyna-6	3625.50	-	8.8	17.77	26.76	(1) -	45.40		1.04	< 10	0.32	R > 3
Torki-2	2546.90	sh	8.8	17.76	26.74	(1) -	45.30		1.29	< 10	0.45	R > 3
Zagorzycy-1	3919.50	~7.45	8.86	17.79	26.77	~34.32	45.43	BB1>4	1.24*	~18	0.49	R 2/R 3
Nosówka-1	3651.50	> 7	8.85	17.75	26.74	sh	45.34	BB1>4	1.44	15-30	0.55	R 2/R 3
	3814.50	7.50	8.83	17.73	26.73	sh	45.33	BB1>4	1.70	15-30	0.56	R 2/R 3
Kuźmina-1	7422.50	sh	8.81	17.72	26.72	(1) -	45.32	BB1<4	1.26	< 10	0.45	R > 3
	7536.50	sh	8.83	17.71	26.73	(1) -	45.33	BB1<4	1.30	< 10	0.53	R > 3
Zgórsko-2	1986.60	sh	8.82	17.73	26.67	d	45.33	BB1<4	1.36*	< 10	-	R > 3
	2004.00	-	8.79	17.69	26.67	d	45.33	BB1<4	1.25*	< 10	0.55	R > 3
Hermanowa-1	5084.50	-	8.84	17.75	26.72	d	45.34		1.10*	< 10	0.45	R > 3
	5087.90	-	8.82	17.73	26.71	d	45.33		0.94*	< 10	0.42	R > 3
zachodnia część masywu małopolskiego												
Zalasowa-1	3697.10	7.25	8.86	17.71	26.69	33.79	45.51		2.22	28	-	R 2
	4291.50	ch	8.83	17.80	26.68	33.74	45.44		1.90	28	-	R 2
Stawiska-1	3254.30	~7.20	8.87	17.77	26.78	33.84	45.53		1.90	26	-	R 2

Otwór	Głębokość [m]	Położenie refleksów – preparaty glikolowane $f < 0,2 \mu\text{m}$ [2 θ]						Inne	Ir	%S w I/S	KI [$\Delta 2\theta$]	Typ materiału illitowego
		(6-7)	(8-9)	(16-17)	(>26)	(32-35)	(44-45)					
Stawiska-1	3326.10	~7.24	8.89	17.72	26.75	34.01	45.44		2.48	23	-	R 2
Waryś - 5	1974.90	~7,50	8.86	17.74	26.81	d	45.55	BB1<4	1.62	< 15	-	R 2/R 3
Łętowice-20	2297.90	> 7	8.87	17.70	26.75	~34.20	45.46	BB1>4	1.80	~20	-	R 2
Łękawica-1	2797.40	7.14	8.9	17.74	26.74	33.92	45.49		1.92	25	-	R 2

Objaśnienia:

* Ir dla próbek zawierających dużą ilość kwarcu lub czystego illitu jest zanizzone – najbardziej wyraźne przypadki zaznaczono gwiazdką;

(1) lub (2) – dla próbek zawierających < 10 %S, odpowiednio jeden lub dwa refleksy obecne w zakresie kątowym 35-36°2 θ ;

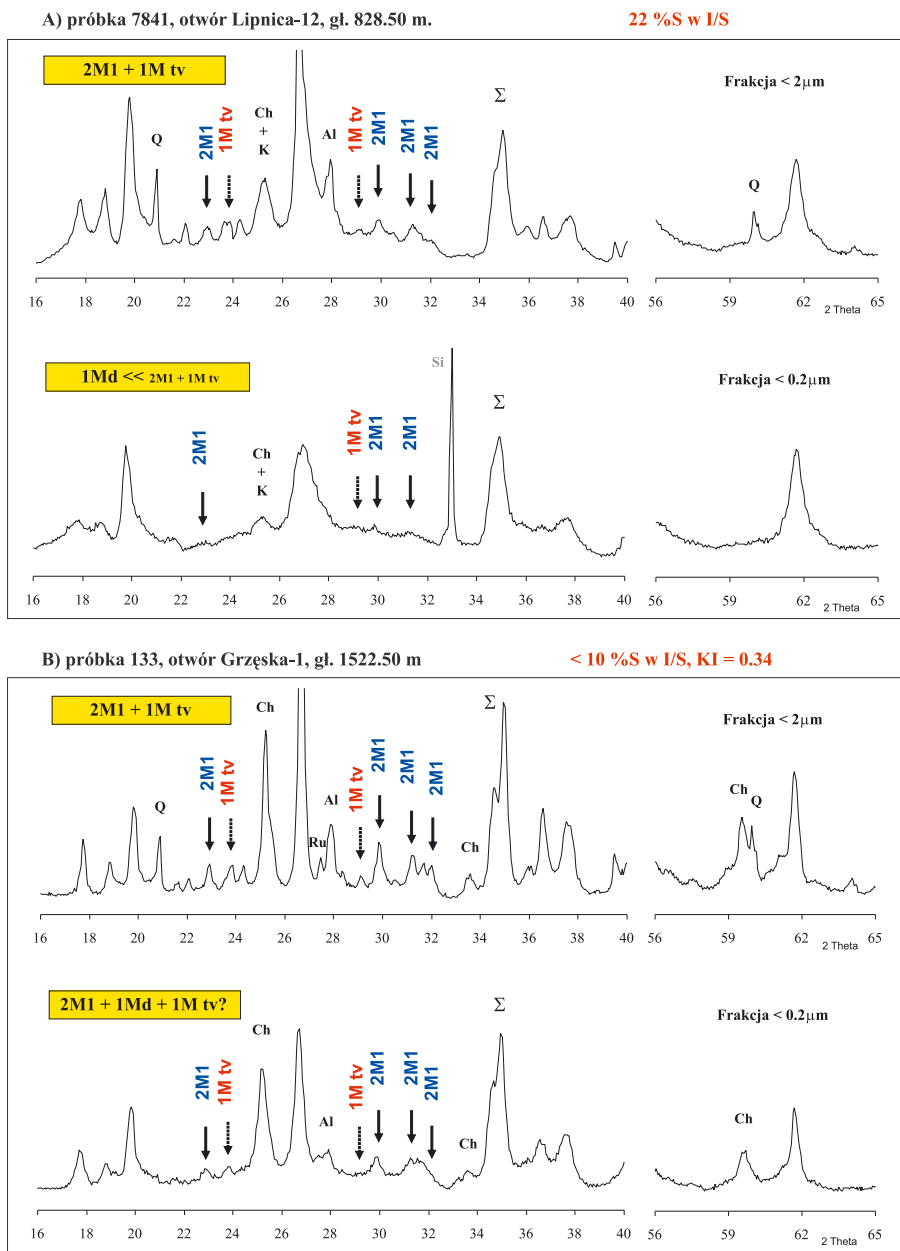
sh – refleks I/S widoczny na skłonie refleksu I;

żółtym kolorem zaznaczono próbki wykazujące wyraźne oznaki wietrzenia

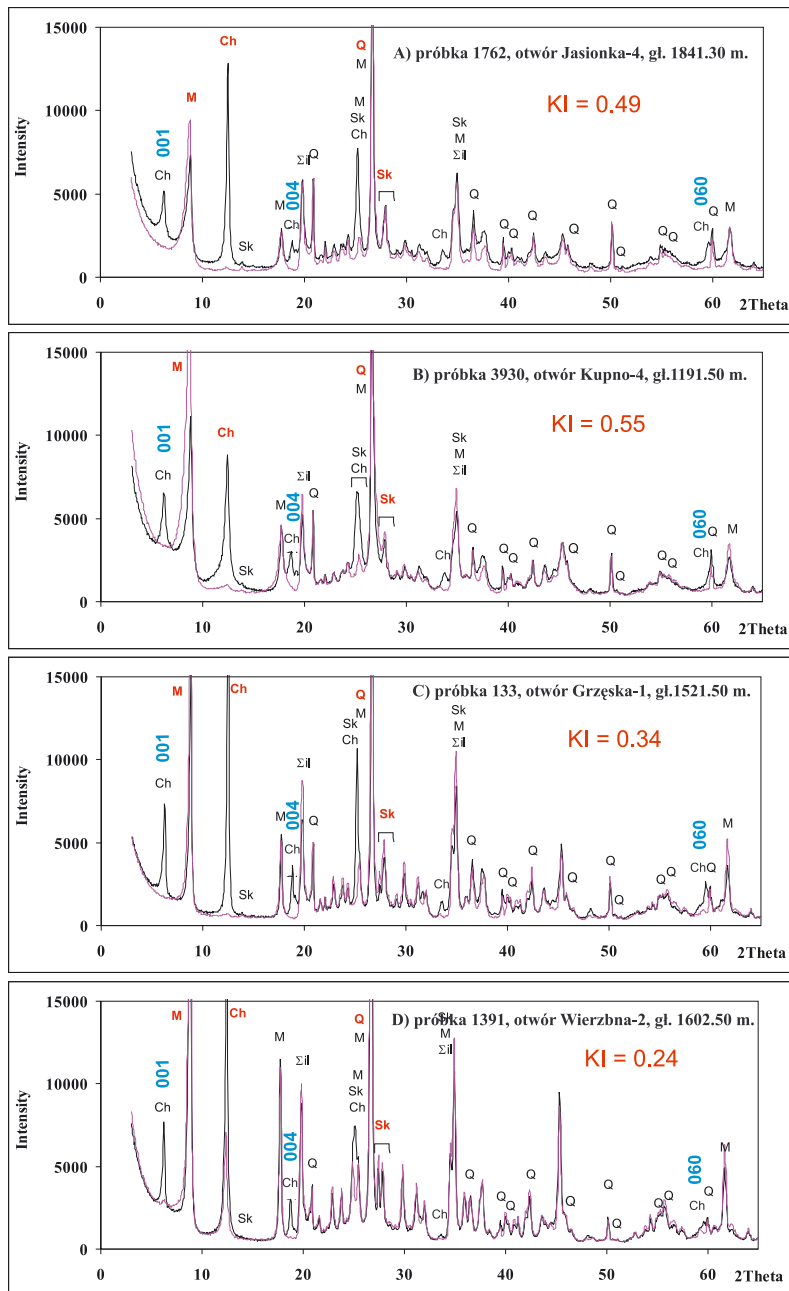
Analizę składu politypowego materiału illitowego przeprowadzono dla wybranych próbek z zakresu późnej diagenetyzacji i anchimetamorfizmu, zgodnie z procedurą opisaną w rozdz. V.3.2.3. Pomiar XRD na preparatach dezorientowanych wykonano zarówno dla frakcji < 2 μm , jak i < 0,2 μm (rysunek VI.6). Na ich podstawie stwierdzono, że obie frakcje zawierają oprócz minerałów ilastych również pewną ilość kwarcu i albitu, a próbki anchimetamorficzne także rutylu. Pomimo wyraźnego, widocznego na dyfraktogramach, trendu wzrostu ilości politypu 2M₁ wraz ze wzrostem stopnia zaawansowania diagenetyzacji próba określenia jego ilości nie powiodła się bez zastosowania dodatkowych zabiegów.

Pomiar ilościowy był możliwy dopiero po usunięciu chlorytów przy pomocy kwasu solnego. Procedurze tej poddano cztery próbki (frakcję < 2 μm) o różnym stopniu zaawansowania diagenetyzacji i VLGM. Zestawienie ze sobą dyfraktogramów uzyskanych dla próbek przed i po kwasowaniu (rysunek VI.7) pokazuje wyraźnie, że refleks pochodzący od chlorytów podnosił poziom tła w diagnostycznym zakresie 20-35°2 θ . Ze względu na obecność innych faz (przede wszystkim albitu), których refleksy nakładają się na refleksy charakterystyczne dla politypu 2M₁, pomiar wykonano niezależnie dla trzech różnych refleksów. Wyniki podano zarówno oddzielnie dla każdego z nich oraz jako średnią (tablica VI.2). Z tego samego powodu w przypadku politypu 1M wykorzystano tylko refleks 3,07 Å, refleks 3,65 Å koincyduje z refleksem 3,66 albitu.

Stwierdzono, że w miarę spadku wartości Ir i KI ilość politypu 2M₁ rośnie od 35 do 67-68%, natomiast politypu 1M tv pozostaje praktycznie niezmienną (2-10%). Różnica wynikająca z zastosowania dwóch różnych zestawów dyfraktogramów wzorcowych wyniosła maksymalnie 2%.



Rys. VI.6. Hłowiec i metalowiec ediakarski – przykładowe dyfraktogramy preparatów dezorientowanych, frakcja < 2 μm i < 0.2 μm.



Rys. VI.7. Ilowce i metalowce ediakarskie – dyfraktogramy preparatów dezorientowanych próbek przed i po usuwaniu chlorytów, frakcja < 2 μm.

Tablica VI.2. Wyniki pomiaru ilości politypu $2M_1$ w wybranych próbkach ediakarskich z antyklinorium dolnego Sanu (frakcja $< 2 \mu\text{m}$).

A) wg. wzorców Grathoffa i Moore'a [72]

Otwór	Nr próbki	% $2M_1$				%1M	%S w I/S	I _r	KI [$\Delta^\circ 2\theta$]
		2.99	2.8	3.74	Średnia	3.07			
Wierzba-2	1391	67	68	67	67	2	< 10	1.17	0.24
Grzęska-1	133	59	56	58	58	10	< 10	1.22	0.34
Jasionka-4	1762	39	37	51	42	8	< 10	1.40	0.49
Kupno-4	3930	32	37	37	35	10	< 10	1.69	0.55

B) wg. wzorców Eberla [55]

Otwór	Nr próbki	% $2M_1$				%1M	%S w I/S	I _r	KI [$\Delta^\circ 2\theta$]
		2.99	2.8	3.74	Średnia	3.07			
Wierzba-2	1391	69	73	61	68	3	< 10	1.17	0.24
Grzęska-1	133	52	61	55	56	12	< 10	1.22	0.34
Jasionka-4	1762	40	40	45	42	10	< 10	1.40	0.49
Kupno-4	3930	33	40	33	35	12	< 10	1.69	0.55

Tablica VI.3. Wyniki analizy składu politypowego illitu przeprowadzonej na podstawie wyłącznie dyfraktogramów próbek surowych, preparaty dezorientowane.

Otwór	Nr próbki	Politypy illitu obecne w:		% S w I/S	I _r	KI [$\Delta^\circ 2\theta$]
		f < 2 μm	f < 0.2 μm			
EDIAKAR						
Hermanowa-1	8836	$2M_1 \gg 1M$ tv	$2M_1 + 1M$ tv + 1Md	< 10	0.94*	0.42
W. Ranizowska-3	8381	$2M_1 \gg 1M$ tv + 1Md	1Md + $2M_1$	< 10	1.47*	0.44

Otwór	Nr próbki	Politypy illitu obecne w:		% S w I/S	I _r	KI [Δ°2θ]
		f < 2 μm	f < 0.2 μm			
Kuźmina-1	8361	2M₁ >>1M tv+1Md?	1Md + 2M ₁	< 10	1.30	0.53
Zgórsko-2	7550	2M₁+1M tv >>1Md?	1Md+2M ₁	< 10	1.25*	0.55
Torki-2	401	2M ₁ +1Md	1Md	< 10	1.29	0.45
Zagorzycze-1	7833	2M ₁ +1M tv+1Md	1Md	~18	1.24*	0.49
Lipnica-12	7841	2M ₁ +1M tv+1Md	1Md	~22	1.80	-
KAMBR						
Załazie-2	5322	2M₁+1M tv >>1Md	1Md	< 10	1.24	0.42
Sarżyna-18	1773	1Md >>2M ₁ +1M tv	1Md	18	1.71	-

Objaśnienia:

2M₁ >> 1M tv – zdecydowana przewaga politypu 2M₁ nad politypem 1M tv,

I_r* – wartość zaniżona, w próbce obecny kwarc.

Dla 7 kolejnych próbek o różnym poziomie zaawansowania diagenetyzacji przeprowadzono analizę jakościową składu politypowego jednocześnie porównując skład politypowy frakcji ziarnowych < 2 μm i < 0,2 μm (tablica VI.3). Proste zestawienie dyfraktogramów otrzymanych dla tej samej próbki dla dwóch różnych frakcji ziarnowych wykazało zdecydowaną koncentrację ilości politypu 1M_d we frakcji < 0.2 μm (rysunek VI.6). Ilość politypu 1M_d szacowano na podstawie wielkości „illite hump”.

Generalnie w większości próbek występuje mieszanka trzech politypów 2M₁, 1M tv i 1M_d, a w próbkach o coraz wyższym stopniu zaawansowania diagenetyzacji/anchimetamorfizmu obserwuje się coraz większą ilość politypu 2M₁. Obecności politypu 1M cv nie stwierdzono. W próbkach diagenetycznych we frakcji < 0.2 μm dominuje polityp 1M_d, występując w nich niekiedy nawet samodzielnie.

Chloryty Chloryty występują w skałach ediakarskich w dużej ilości zarówno w próbkach diagenetycznych, jak i anchimetamorficznych (rysunek VI. 4 i 5). Zastosowanie usuwania chlorytów przy pomocy kwasowania pozwoliło równolegle uzyskać zarówno informacje dotyczące ewolucji składu politypowego materiału illitowego, jak również przeprowadzić szczegółową analizę rodzaju chlorytów. Nałożenie dyfraktogramów próbek przed i po kwasowaniu (zaprezentowane na rysunku VI.7) umożliwiło identyfikację refleksów pochodzących od chlorytów i określenie ich parametrów krystalochemicznych (tablica VI.4). Opierając się o informacje uzyskane w wyniku porównywania dyfraktogramów próbki surowej i po kwasowaniu podjęto próbę oceny składu politypowego chlorytów również w kilku innych

próbek na podstawie samych dyfraktogramów próbek surowych. Wyniki tych obserwacji zamieszczono w tablica VI.5.

Złożony skład mineralogiczny próbek pomimo zastosowanych zabiegów nie pozwolił na pewną identyfikację składu politypowego chlorytów. W większości próbek stwierdzono obecność refleksu diagnostycznego dla politypu IIb: 2,66 Å (tablica VI.4 i 5). W próbce 3930 z otworu Kupno-4 być może mamy do czynienia z politypem Ia. Ze względu na koincydencję refleksów podczas identyfikacji porównywano ze sobą dyfraktogramy obu frakcji ziarnowych.

Parametry D i Y określono dla trzech próbek. W dwóch przypadkach uzyskano wyniki podobne: całkowita zawartość Fe wynosiła $Y = 3$, a symetria rozkładu $D = 1 - 1,5$ (co świadczy o tym, że przeważająca ilość Fe zgromadzona jest w warstwie oktaedrycznej). Dla próbki 3930 z otworu Kupno-4 ponownie otrzymano wyniki odbiegające od pozostałych, tzn. znacznie mniejszą ilość Fe $Y = 1$, wartość D również równa 1 świadczy o tym, że całość Fe jest zgromadzona w warstwie oktaedrycznej.

Wyznaczono również wartości b i d_{001} (tablica VI.4 i 5, zgodnie z procedurą podaną w rozdz. V.3.3). Dla próbek z pogranicza anchimetamorfizmu otrzymano bardzo spójne wyniki: d_{001} zawiera się w wąskim zakresie 14,112 – 14,152 Å, a b 9,276 – 9,306 Å. Dla próbek późnodiagenetycznych obraz jest bardziej skomplikowany. Znowu wyróżnia się próbka 3930 z otworu Kupno-4 (tablica VI.4), dla której b jest nieco niższe i wynosi prawdopodobnie 9,240 Å, refleks 060 pokrywa się z refleksem 1,541 Å kwarcu. Podobną sytuację obserwuje się w przypadku próbki 7841 z otworu Lipnica-12, najslabiej zaawansowanej diagenetycznie wśród próbek ediakarskich. Zidentyfikowano w niej dwa rodzaje chlorytów o różnych wartościach d_{001} – zbliżonej do podanych powyżej, czyli 14,120 Å, oraz 14,064 Å.

Tablica VI.4. Parametry chlorytów występujących w czterech próbkach poddanych procedurze odzyskiwania dyfraktogramów różnicowych wg Ryana i Reynoldsa [166].

Otwór	Nr próbki	Politypy		D	Y	d kwarcu	d_{001}	b	%S w I/S	I _r	KI [$\Delta^{\circ}2\theta$]
		typ	refleks								
Wierzbna-2	1391	IIb	2.66	KI	KI	4.253/1.541	14.152	9.294	< 10	1.17	0.24
Grzęska-1	133	IIb	2.66	1	3	4.249/1.541	14.116	9.306	< 10	1.22	0.34
Jasionka-4	1762	IIb	2.66	1-1.5	3	4.252/1.541	14.120	9.294	< 10	1.40	0.49
Kupno-4	3930	Ia?	2.65?	1	1	4.253/1.542	14.140	~ 9.240	< 10	1.69	0.55

Tablica VI.5. Wyniki identyfikacji cech chlorytów przeprowadzonej na podstawie wyłącznie dyfraktogramów próbek surowych, preparaty dezorientowane.

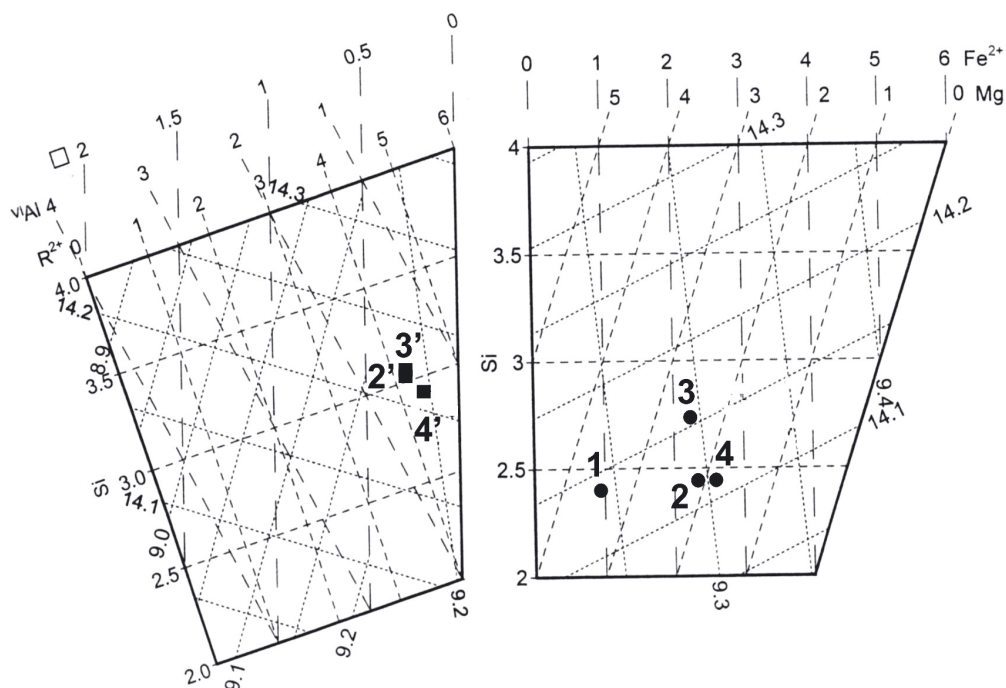
Otwór	Nr próbki	Chloryty ($f < 2 \mu\text{m}$)						%S w I/S	I _r	KI [$\Delta 2\theta$]
		polityp	refleks	d004	d001	d060	b			
EDIAKAR										
Hermanowa-1	8836	IIb?	2.665?	3.528	14.112	1.550	9.300	< 10	0.94*	0.42
W. Ranizowska-3	8381	IIb	2.667	3.531	14.124	1.550	9.300	< 10	1.47*	0.44
Kuźmina-1	8361	IIb?	2.66	3.528	14.112	1.546	9.276	< 10	1.30	0.53
Zgórsko-2	7550	IIb?	2.662	3.532	14.128	1.548	9.288	< 10	1.25*	0.55
Torki-2	401	IIb	2.664	3.528	14.112	1.549	9.294	< 10	1.29	0.45
Zagorzycy-1	7833	IIb	2.665	3.531	14.124	1.550	9.300	~18	1.24*	0.49
Lipnica-12	7841	IIb?	~2.684?	3.516	14.064	?	szeroki	~22	1.80	-
				3.530	14.120					
KAMBR										
Załazie-2	5322	?	2.671	3.516	14.064	1.541	9.246	< 10	1.24	0.42
Sarzyna-18	1773	IIb?	2.659	3.520	14.080	1.541	9.246	18	1.71	-
				3.544	14.176					

Wyniki powyższych pomiarów są ze sobą spójne. Skład chemiczny chlorytów odczytany z diagramu Wiewióry i in. ([222], rysunek VI.8), na podstawie d_{001} i b , pozostaje w pełnej zgodzie z wartościami D i Y odczytanymi z dyfraktogramów. Na tej podstawie chloryty zaklasyfikowano jako Fe-Mg, tri-trioctaedryczne. Próbka z otworu Kupno-4 zawiera w stosunku do pozostałych mniej Fe, a więcej Mg. Na diagramach (rysunek VI.8) zaznaczono również pozycję chlorytów wyznaczoną na podstawie analiz składu chemicznego pomierzonego metodą EDX. W tym przypadku chloryty znalazły się w polu chlorytów systemu $R^{2+} - Al - \square$ zawierających w warstwie oktaedrycznej glin i wakancje kationowe.

Kaolinit Kaolinit występuje zarówno w ediakarskich próbkach diagenetycznych jak i anchimetamorficznych. Duże ilości tego minerału występują w próbkach makroskopowo wykazujących oznaki wietrzenia. W oparciu o dyfraktogramy preparatów dezorientowanych (frakcji $< 2 \mu\text{m}$) przeprowadzono sprawdzenie czy oprócz kaolinitu w badanych próbkach anchimetamorficznych występuje dikit. O obecności niewielkich ilości dicitu w niektórych próbkach anchimetamorficznych może świadczyć obecność słabego refleksu $2,317 \text{ \AA}$.

chloryty systemu: $R^{2+} - Al - \square$
(z nieobsadzonymi pozycjami oktaedrycznymi)

chloryty systemu: $Mg - Fe^{2+}$
(bez nieobsadzonych pozycji oktaedrycznych)



Rys. VI.8. Pozycja chlorytów z próbek ediakarskich na diagramach klasyfikacyjnych chlorytów $Fe^{2+} - Mg$ – owych Wiewióry i in. [222]. Kwadratami zaznaczono pozycję wyznaczoną w oparciu o analizy składu chemicznego EDX porfiroblastów chlorytowo-muskowitowych (Tablica.IX.1.3.a, 2' – Kuźmina-1, 3' – Drohobyczka-1, 4' – Kańczuga-29), a kółkami pozycję określoną na podstawie parametrów pomierzonych przy pomocy XRD d_{001} i b (Tablica.IX.1.3.d, 1 – Kupno-4, 2 – Jasionka-4, 2 – Jasionka-4, 3 – Wierzbna-2, 4 – Grzęska-1).
 \square symbolizuje nie obsadzone pozycje oktaedryczne.

Ilowce i metalowce kambryjskie

Przykładowe dyfraktogramy frakcji $< 0,2$ i $< 2 \mu m$ próbek kambryjskich przedstawia rysunek VI. 9, 10 i 11. Ilowce i metalowce kambryjskie również we frakcji ilastej zawierają dużą ilość materiału illitowego. Różne są natomiast proporcje pozostałych składników

chlorytów i kaolinitu. Kaolinit zdecydowanie w nich przeważa bez względu na to, czy wykazują one oznaki wietrzenia czy nie.

Material illitowy Wyniki badań materiału illitowego przedstawiono, analogicznie jak dla próbek ediakarskich, w tabeli – tablica VI. 6. Dla próbek kambryjskich zawartości % S (od < 10 do nawet 19%), jak również wskaźnik Ir (1,21 – 2,97) są rozproszone w bardzo szerokim przedziale. Illit/smektyt wykazuje uporządkowanie od R2 do R > 3.

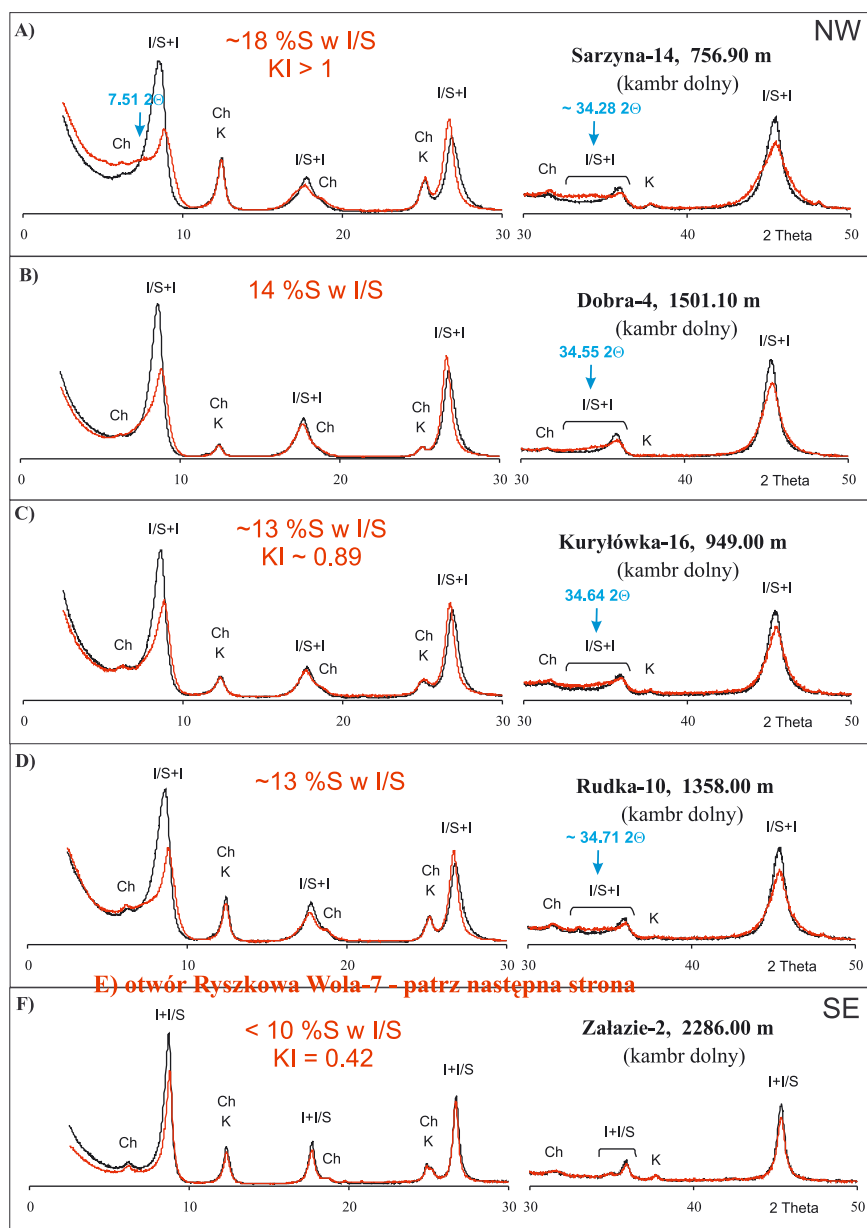
Wzdłuż zrzębu Ryszkowej Woli (w obrębie skał uważanych za dolnokambryjskie) obserwujemy wzrost stopnia illityzacji smektytu, czyli spadek zawartości procentowej S w I/S, od 18% w próbkach z otworu Sarzyna-14 i 18 do < 5% dla próbek z otworu Załazie-2. Pod względem wysokości Ir (dochodzącej do 2,97), którą można łączyć w tym przypadku z ilością I/S (% S nie odbiega od wyników uzyskanych dla pozostałych próbek), wyróżniają się próbki środkowokambryjskie z otworu Księżpol-10.

Ponieważ dla większości próbek kambryjskich zawartość % S można było określić przy pomocy wykresów Środonia (przekraczała ona 10% S w I/S), indeks Küblera pomierzono tylko dla próbek z pogranicza diagenetyzacji i anchimetamorfizmu oraz kilku przykładowych próbek słabiej zaawansowanych diagenetycznie. Wyniki tych pomiarów podano również w tablica VI. 6. Granicę anchimetamorfizmu osiągnęły tylko łożyska z otworu Załazie-2, dla których KI wyniosło 0,42 $\Delta^{\circ}2\theta$.

Porównanie składu politypowego przeprowadzono dla dwóch próbek dolnokambryjskich z otworu Załazie-2 i Sarzyna-18, znacząco różniących się pod względem stopnia zaawansowania diagenetyzacji (tablica VI. 3 i tablica VI. 5). W próbce diagenetycznej (z otworu Sarzyna-14) występuje głównie polityp 1M_d, zarówno we frakcji < 0,2, jak i < 2 μm . W próbce z pogranicza anchimetamorfizmu (z otworu Załazie-2) we frakcji < 2 μm w porównywalnej ilości występują politypy 1M_{tv} i 2M₁, przy nieznacznej ilości politypu 1M_d.

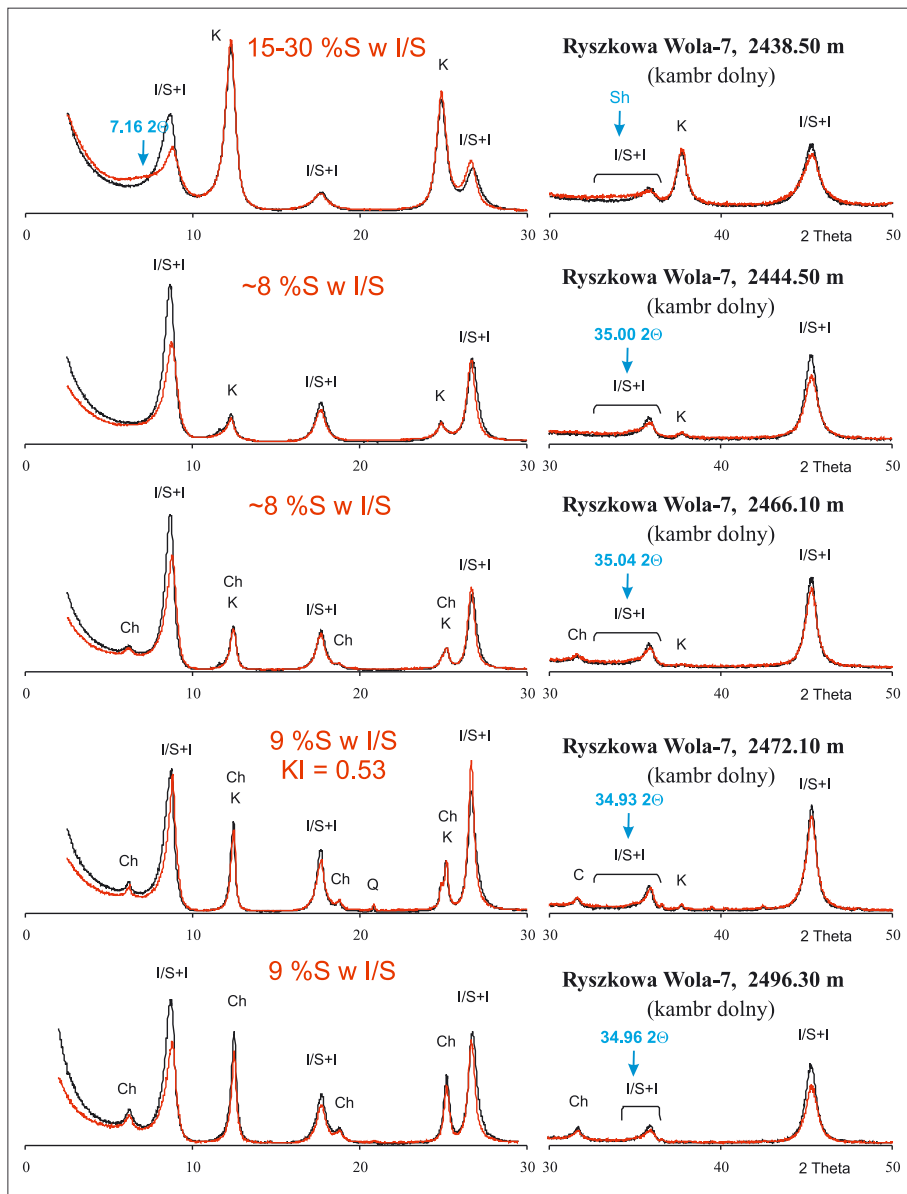
Skład politypowy illitu porównano dla dwóch próbek skrajnie różniących się pod względem stopnia zaawansowania diagenetyzacji (rysunek VI. 12). W próbce diagenetycznej w obu frakcjach dominuje polityp 1M_d. W próbce z pogranicza anchimetamorfizmu we frakcji < 2 μm stwierdzono obecność głównie dwóch politypów 1M_{tv} i 2M₁, a we frakcji < 0,2 μm jednego 1M_d.

Chloryty i kaolinit Chloryty występują w skałach kambryjskich w dużo mniejszej ilości niż w skałach ediakarskich (porównaj rysunek VI. 4 i 5 oraz rysunek VI. 9 i 10). Ich cechy, tak samo jak w przypadku illitu, zbadano na przykładzie próbek z otworu Sarzyna-18 i Załazie-2 (Tablica VI.5). W obu próbkach najprawdopodobniej mamy do czynienia z politypem IIb. Zarówno w próbce diagenetycznej, jak i z pogranicza anchimetamorfizmu, obserwuje się, tak jak w przypadku próbki ediakarskiej 7841 z otworu Lipnica-12, chloryty magnezowe o d_{001} 14,064 i 14,080 Å oraz b 9,246 Å. W próbce z pogranicza anchimetamorfizmu dodatkowo zidentyfikowano drugi rodzaj chlorytów o wyższych wartościach d_{001} 14,176 Å.

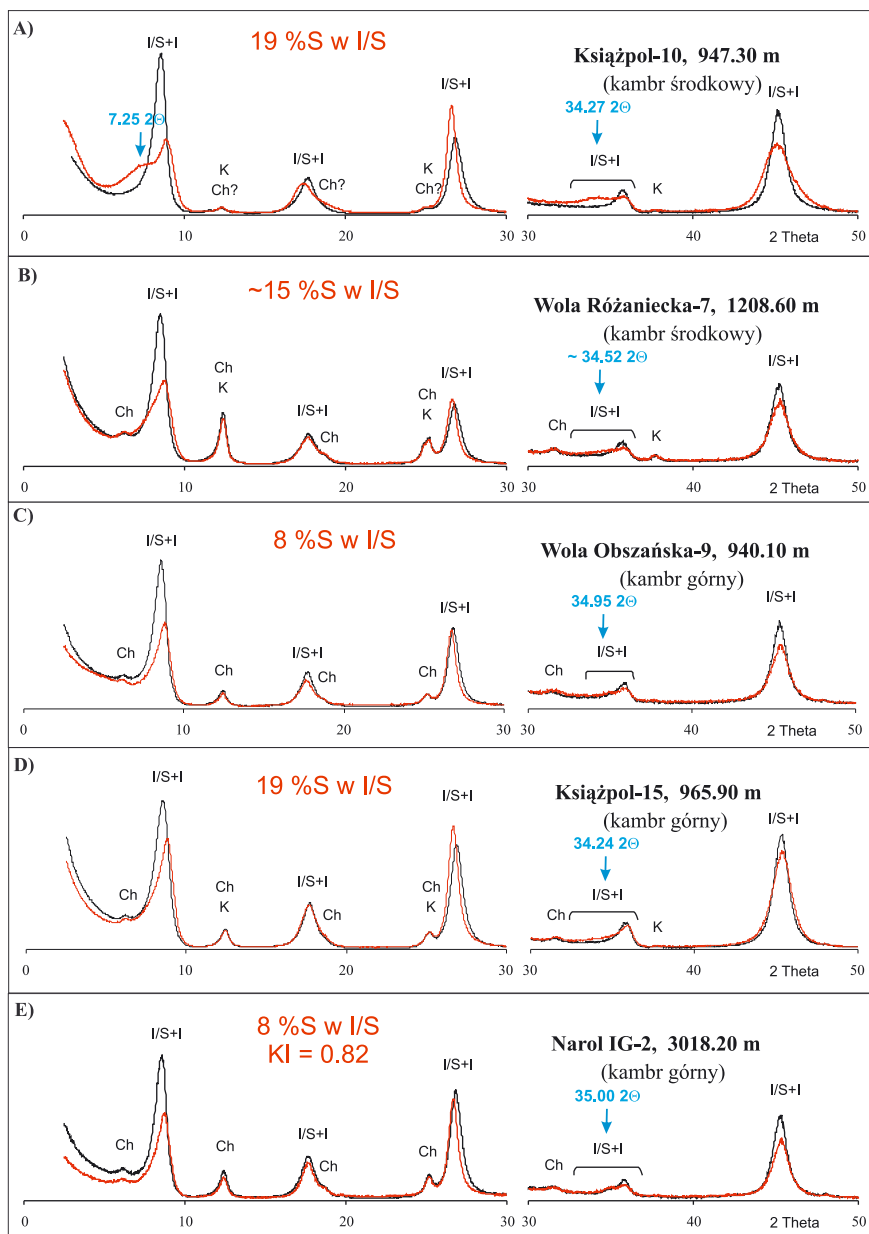


Rys. VI. 9. Howce i metałowce dolnokambryjskie – dyfraktogramy rentgenowskie $f < 0,2 \mu\text{m}$, przykładowe próbki pobrane z otworów leżących na zrubie Ryszkowej Woli. Na dyfraktogramach zaznaczono na niebiesko refleksy diagnostyczne na podstawie, których określono zawartość % S w I/S.

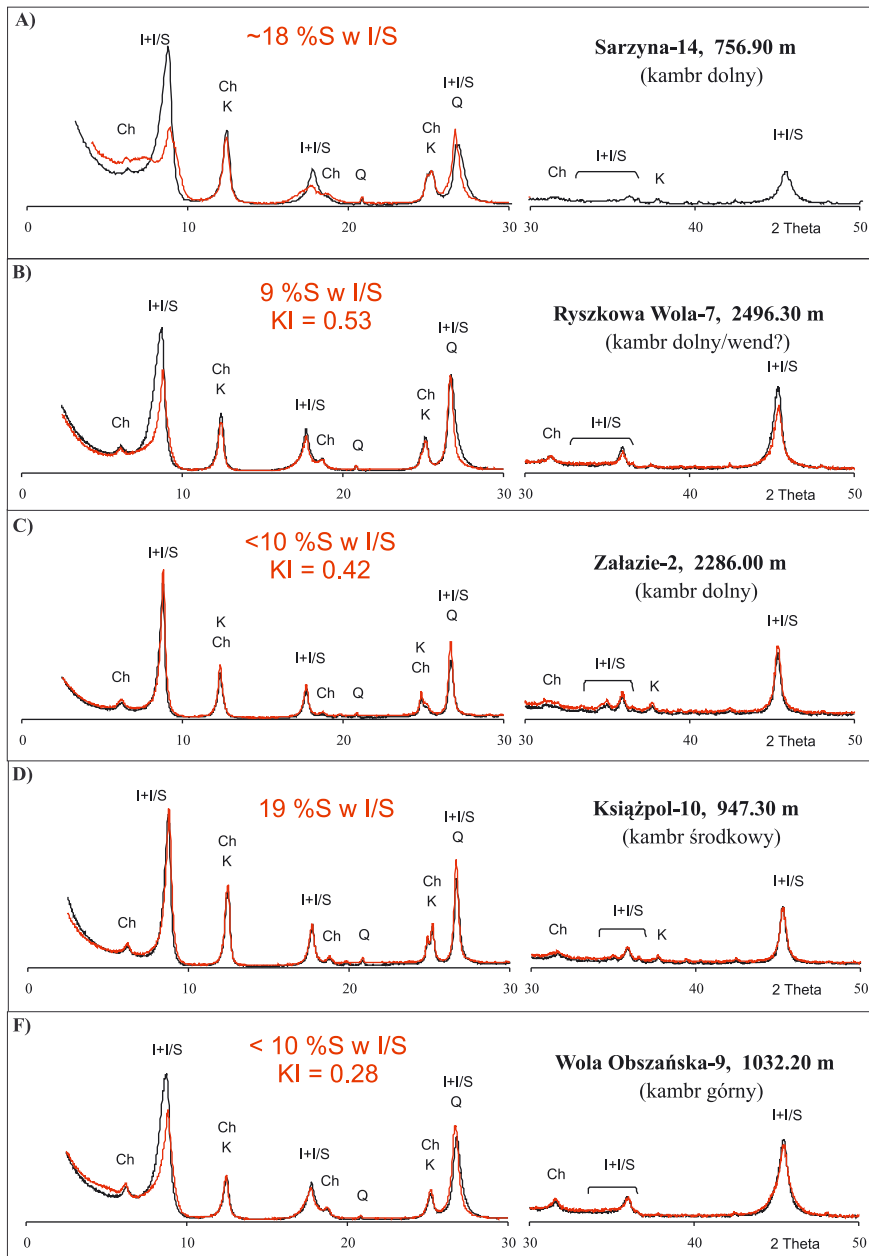
E) profil otworu Ryszkowa Wola-7



Rys. VI. 9.cd. Ilowce i metailowce dolnokambryjskie - dyfraktogramy rentgenowskie $f < 0,2 \mu\text{m}$, przykładowe próbki pobrane z otworów leżących na zrębie Ryszkowej Woli. Na dyfraktogramach zaznaczono na niebiesko refleksy diagnostyczne na podstawie, których określono zawartość % S w I/S.



Rys. VI. 10. Hłowce i metałowce środkowo i górnokambryjskie - dyfraktogramy rentgenowskie $f < 0,2 \mu\text{m}$. Na dyfraktogramach zaznaczono na niebiesko refleksy diagnostyczne na podstawie, których określono zawartość % S w I/S.



Rys. VI. 11. Ilowce i metalowce kambryjskie - dyfraktogramy rentgenowskie frakcji < 2 μm (linia czarna - AD, linia czerwona - GY).

Tablica VI.6. Zestawienie wyników analizy dyfraktogramów frakcji < 0,2 μm pod kątem oceny stopnia zaawansowania diagenety w skalach kambryjskich bloku małopolskiego i łysogórskiego.

Otwór	Nr próbki	Głębokość [m]	Wreki	Położenie refleksów – preparaty glikolowane $f < 0,2 \mu\text{m}$ [20]						Refleks (17) AD	Inne	I _r	%S w I/S	KI [$\Delta 2\theta$]	Typ materiału illitowego
				(6-7)	(8-9)	(16-17)	(> 26)	(32-35)	(44-45)						
Kambr górny (Cm3) - blok łysogórski															
Dyle IG - 1	32	1929.80	Cm3	sh	8.80	17.72	26.78	d	45.37	17.72	BB1<4	1.60	< 15		R 3
	34	2164.70	Cm3	sh	8.79	17.69	26.69	35.00	45.25	17.69		1.81	8		R > 3
Narol IG - 2	94	3002.30	Cm3	sh	8.70	17.76	26.70	34.94	45.33	17.71	BB1<4	1.45	9		R > 3
	95	3018.20	Cm3	sh	8.56	17.69	26.70	35.00	45.33	17.69	BB1<4	1.51	8	0.82	R > 3
	99	3414.20	Cm3	sh	8.79	17.76	26.73	34.93	45.33	17.77		1.43	9		R > 3
	102	3649.10	Cm3	sh	8.78	17.74	26.72	34.92	45.33	17.71		1.49	9		R > 3
Kambr górny (Cm3) - blok małopolski															
Wola	5284	940.10	Cm3	sh	8.81	17.70	26.73	34.95	45.37	17.75		1.66	8		R > 3
Obszańska-9	5285	957.50	Cm3	sh	8.84	17.71	26.71	34.86	45.43	17.74		1.34	11		R 3
	5286	963.40	Cm3	sh	8.81	17.75	26.72	34.96	45.41	17.79		1.76	8		R > 3
	5287	980.70	Cm3	sh	8.83	17.77	26.73	sh	45.43	17.77	BB1<4	1.39	< 15		R > 3
	5292	1022.70	Cm3	sh	8.82	17.70	26.70	sh	45.41	17.76	BB1<4	1.34	< 15		R > 3
	5294	1032.20	Cm3	~7.69	8.83	17.70	26.75	~34.68	45.45	17.77		1.69	~12	0.84	R 3
	5295	1036.40	Cm3	sh	8.78	17.73	26.72	~34.73	45.45	17.76		1.42	~11		R 3
	5289	1101.30	Cm3	sh	8.79	17.64	26.67	~34.92	45.35	17.70		1.51	~9		R > 3
Wola	5299	1231.20	Cm3	sh	8.81	17.74	26.72	sh	45.43	17.77	BB1<4	1.54	< 15		R > 3
Obszańska-10	5328	1241.40	Cm3	sh	8.81	17.73	26.70	~34.60	45.41	17.76	BB1<4	1.71	~14		R 3
	5329	1245.20	Cm3	sh	8.80	17.79	26.74	sh	45.44	17.79	BB1<4	1.55	< 15		R > 3
	5330	1272.50	Cm3	sh	8.86	17.77	26.75	~34.87	45.41	17.81	BB1<4	1.81	~10		R > 3
	5298	1298.20	Cm3	sh	8.85	17.73	26.72	sh	45.39	17.75	BB1<4	1.90	< 15	0.83	R > 3
Książpol-15	8513	963.10	Cm3	sh	8.85	17.72	26.71	sh	45.44	17.77	BB1>4	1.91	15-30		R 2
	8514	965.90	Cm3	sh	8.84	17.70	26.71	~34.24	45.40	17.74	BB1<4	1.58	19		R 2

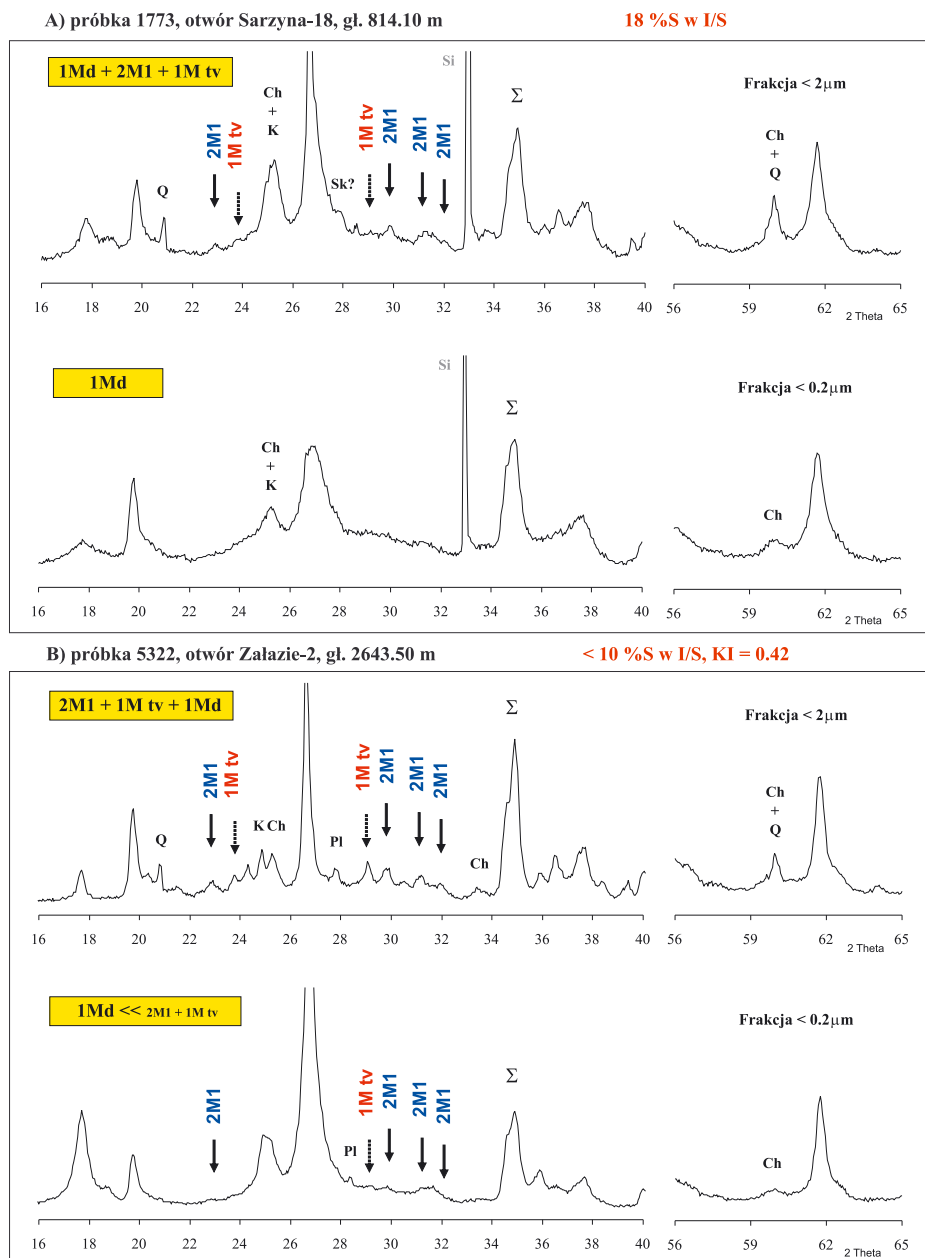
Otwór	Nr próbki	Głębokość [m]	Wiek	Położenie refleksów – preparaty glikolowane $f < 0,2 \mu\text{m}$ [20]						Refleks (17) AD	Inne	Ir	%S w I/S	KI [Δ20]	Typ materiału illitowego
				(6-7)	(8-9)	(16-17)	(>26)	(32-35)	(44-45)						
Kambr środkowy (Cm2) - blok małopolski															
Biszczka-1	5308	1042.40	Cm2	sh	8.79	17.74	26.69	sh	45.33	17.78	BB1<4	1.82	< 15		R > 3
Książpol-10	5304	947.30	Cm2	7.25	8.89	17.40	26.63	34.27	45.08	17.68		2.97	19		R 2/R 3
	5300	976.30	Cm2	~7.65	8.82	17.59	26.68	~34.78	45.21	17.70		2.50	~11		R 2/R 3
	5301	1034.30	Cm2	~7.42	8.81	17.53	26.63	34.60	45.15	17.66		2.91	13		R 2/R 3
	5302	1058.20	Cm2	~7.55	8.82	17.60	26.62	34.36	45.18	17.67		2.50	16		R 2/R 3
	5303	1099.50	Cm2	~7.74	8.82	17.65	26.65	~34.68	45.19	17.73		2.83	~12		R 2/R 3
Wola	5306	1175.60	Cm2	sh	8.88	17.62	26.71	sh	45.28	17.75	BB1<4	2.35	< 15		R 2/R 3
Różaniecka-7	5307	1208.60	Cm2	sh	8.81	17.69	26.64	~34.52	45.28	17.73		1.88	~15	1.02	R 2/R 3
Kambr dolny (Cm1) - blok małopolski															
Sarzyna-14	5321	756.90	Cm1	7.51	8.85	17.69	26.73	~34.28	45.43	17.77		2.15	~18	> 1	R 2/R 3
Sarzyna-18	1773	814.10	Cm1	sh	8.84	17.77	26.74	34.28	45.41	17.80		1.71	18		R 2/R 3
Dobra-4	5319	1501.10	Cm1	sh	8.83	17.70	26.67	34.55	45.37	17.75		2.02	14		R 2/R 3
	5320	1503.90	Cm1	sh	8.83	17.69	26.70	sh	45.37	17.73	BB1<4	1.85	< 15		R 2/R 3
Kuryłówka-14	5316	1068.50	Cm1	5.22	8.88	17.69	26.72	?	45.44	17.78		1.62	?		R2/R3+R0
	5317	1076.00	Cm1	5.22	8.87	17.71	26.71	?	45.43	17.79		1.54	?		R2/R3+R0
Kuryłówka-15	5070	999-1008	Cm1	sh	8.87	17.71	26.74	34.98	45.41	17.74		1.57	9	0.87	R 2/R 3
Kuryłówka-16	5265	943.00	Cm1	sh	8.87	17.73	26.74	~34.70	45.44	17.77		1.57	~12		R 2/R 3
	5266	949.00	Cm1	sh	8.86	17.70	26.75	~34.64	45.44	17.81		1.64	~13		R 2/R 3
Rudka-10	5538	1358.00	Cm1	sh	8.84	17.70	26.71	~34.71	45.36	17.80		1.86	~13		R 2/R 3
Ryszkowa	5310	2466.10	Cm1	~7.16	8.82	17.69	26.65	sh	45.32	17.69	BB1>4	1.71	15-30		R 2 (KI)
Wola-7	5311	2444.50	Cm1	sh	8.80	17.70	26.69	~35.00	45.28	17.70		1.51	~8		R 2/R 3
	5312	2438.50	Cm1	sh	8.79	17.71	26.69	~35.04	45.27	17.71		1.44	~8		R 2/R 3
	5313	2472.10	Cm1	sh	8.83	17.67	26.69	34.93	45.27	17.69		1.41*	9	0.53	R > 3
	5315	2496.30	Cm1	sh	8.81	17.70	26.67	34.96	45.29	17.69		1.21*	9		R > 3
Załazie-2	5322	2643.50	Cm1	sh	8.81	17.71	26.71	(2) -	45.35	17.73	BB1<4	1.24	< 10	0.42	R > 3

Objaśnienia:

* Ir dla próbek zawierających dużą ilość kwarcu lub czystego illitu jest zanizone – najbardziej wyraźne przypadki zaznaczono gwiazdką;

(1) lub (2) - dla próbek zawierających < 10 %S, odpowiednio jeden lub dwa refleksy obecne w zakresie kątowym 35-36°2θ;

sh - refleks I/S widoczny na skłonie refleksu



Rys. VI.12. Iłowiec i metalowiec dolnokambryjski - przykładowe dyfraktogramy preparatów dezorientowanych, frakcja < 2 µm i < 0,2 µm.

VI.3. Wyniki badań mikroskopowych (mikroskop optyczny i skaningowy, mikrosonda)

Badania mikroskopowe zostały wykonane w celu udokumentowania metamorficznego charakteru zmian parametryzowanych przy pomocy metod rentgenowskich. W związku z tym wyniki obserwacji mikroskopowych (mikroskop optyczny i skaningowy) zostaną omówione w taki sposób, aby pokazać jak zaobserwowane zmiany stopnia zaawansowania diagenety/VLGM badanych skał odzwierciedlają się w ich obrazie mikroskopowym. Analizie poddano 30 szlifów polerowanych, odkrytych wykonanych w ramach tego tematu oraz około 50 szlifów archiwalnych będących własnością PGNiG.

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji mikroskopowych udokumentowano postępujące zmiany strukturalne następujące w badanych skałach w skali mikroskopowej wraz ze wzrostem stopnia zaawansowania anchimetamorfizmu wzdłuż Zrębu Ryszkowej Woli w skałach dolnokambryjskich (fotografie VI.3) oraz w skałach ediakarskich (fotografie VI.4). Illitowe tło skalne ulega stopniowej rekrytalizacji, co przejawia się stopniowym wzrostem wielkości kryształów illitu w zakresie anchimetamorfizmu, dobrze widocznym na zdjęciach z mikroskopu skaningowego (fotografie VI.3 i 4). W skałach anchimetamorficznych stwierdzono ponadto obecność charakterystycznych struktur, takich jak kliważ (rysunek VI.6), porfiroblasty chlorytowo-muskowitowe (rysunek VI.7 - A) oraz cienie ciśnieniowe (rysunek VI.7 - B).

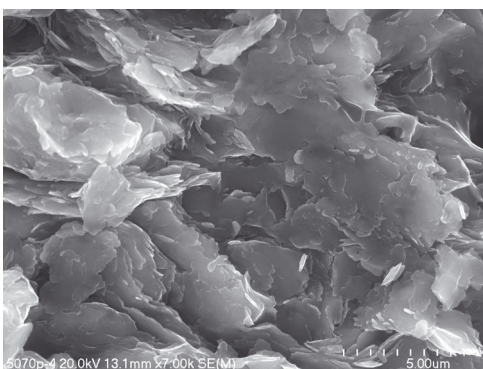
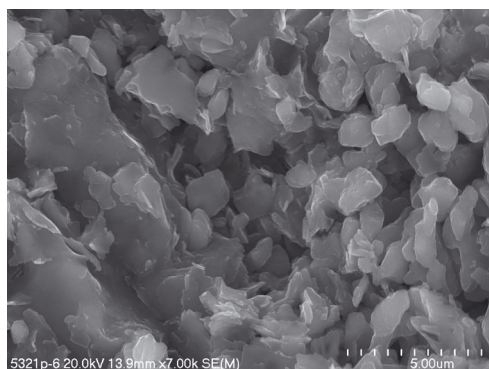
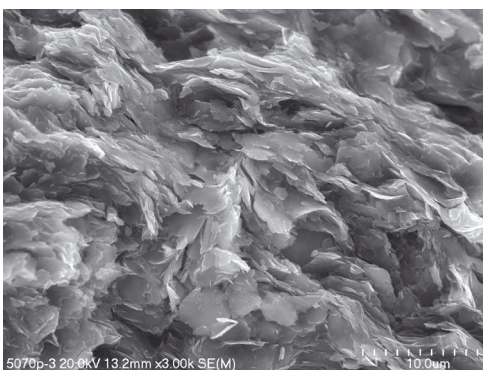
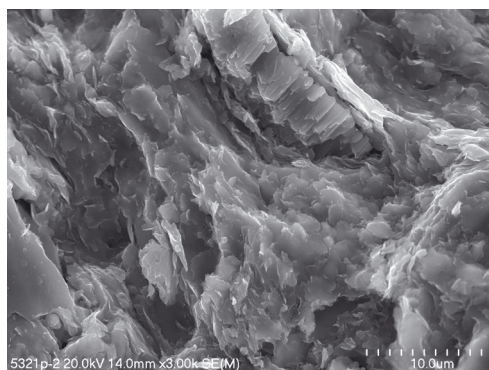
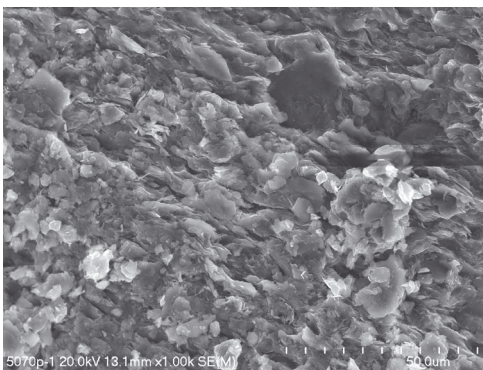
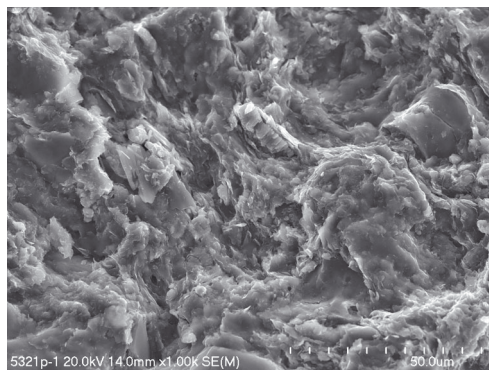
Specyficzną strukturą charakteryzują się próbki górnokambryjskie z otworu Narol IG-2 (fotografie VI.5). W obrazie mikroskopowym widać kliważ, bardzo homogenicznie rozwinięty w całej objętości skały. Powierzchnie kliważu są bardzo gęsto ułożone (oddalone od siebie o mniej niż 10 μm). Większość kryształów (zbliżonych rozmiarów) ułożona jest zgodnie z powierzchniami kliważu.

Próbkę analizy składu chemicznego mik i chlorytów powstałych w trakcie diagenety i anchimetamorfizmu przeprowadzono dla 8 próbek na płytkach cienkich odkrytych, polerowanych. Nie udało się uzyskać wystarczająco dobrych analiz chemicznych dla illitu i chlorytu tworzącego matriks ani późnodiagenetycznych, ani anchimetamorficznych ilowców. Rozmiary kryształów były zbyt małe w stosunku do możliwości rozdzielczej mikrosondy i w większości przypadków otrzymano składy wskazujące na obecność faz mieszanych illitu z chlorytem.

Składy stechiometryczne uzyskano dla porfiroblastów muskowitowo-chlorytowych. Przykładowe wyniki zestawiono w tablicy VI.7.

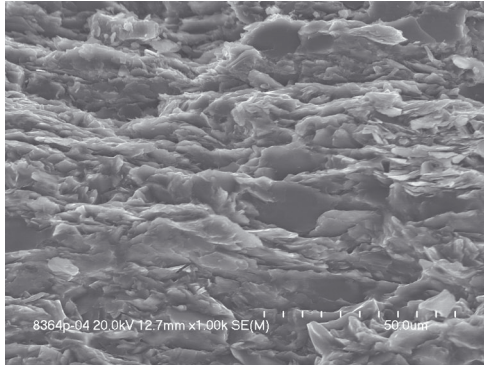
A) iłowiec dolnokambryjski,
otwór Sarzyna-14, gł. 756.90 m
~18 % S w I/S

B) iłowiec dolnokambryjski,
otwór Kuryłówka-15, gł. 999-1008 m
9 % S w I/S / KI = 0.87

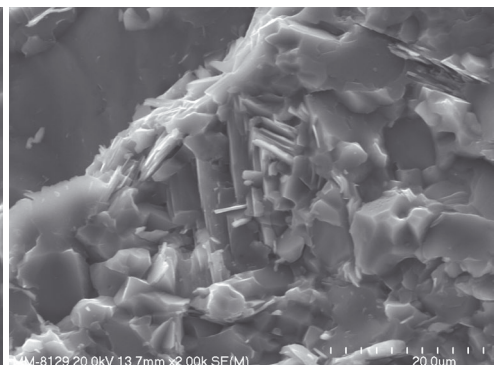
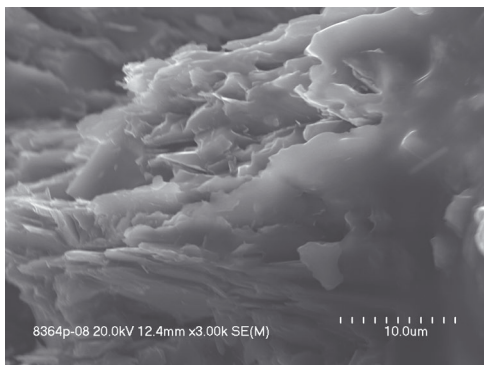
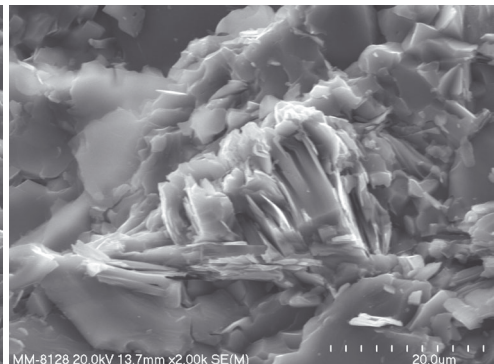
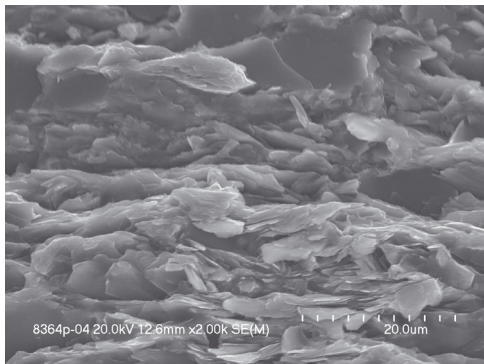
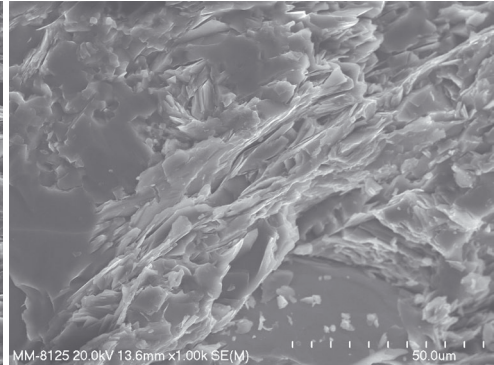


Fot. VI.3. Iłowce i metalowce dolnokambryjskie – obraz z mikroskopu skaningowego przy różnych powiększeniach (skala na zdjęciach).

A) metałowiec wendyjski,
otwór Gubernia-7, gł. 2267.50 m
< 10 % S w I/S / KI = 0.28



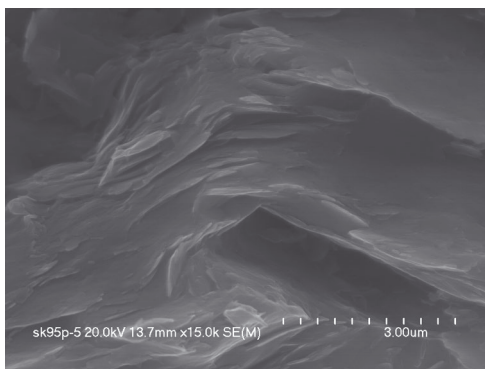
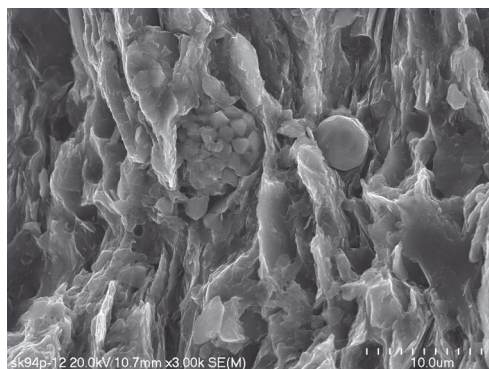
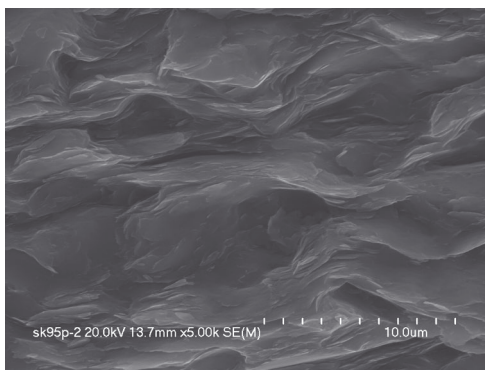
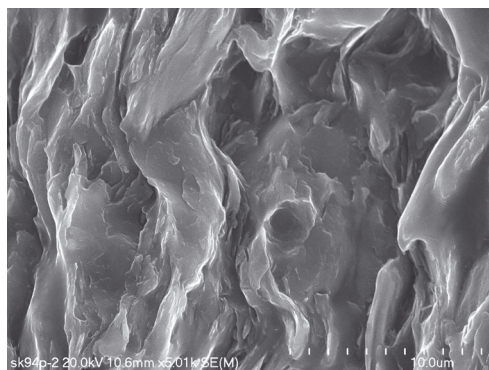
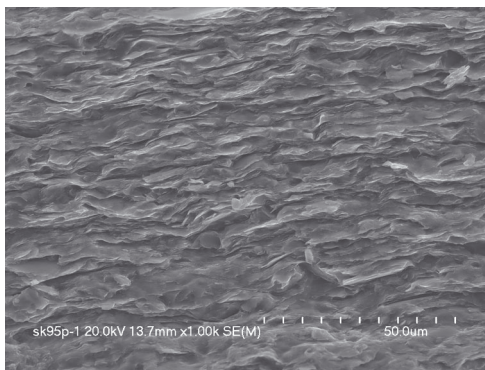
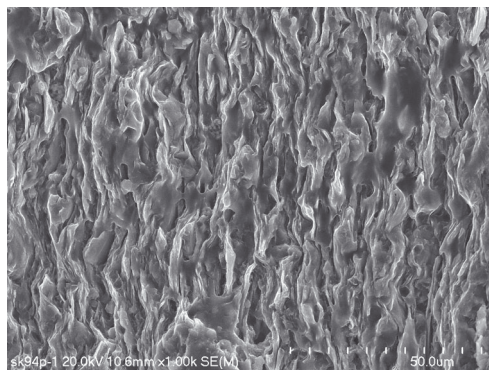
B) metałowiec wendyjski,
otwór Kańczuga-28, gł. 1608.50 m
< 10 % S w I/S / KI = 0.37



Fot. VI.4. Iłowce i metałowce ediakarskie – obraz z mikroskopu skaningowego przy różnych powiększeniach (skala na zdjęciach).

A) gł. 2472.10 m
9 % S w I/S / KI = 0.53

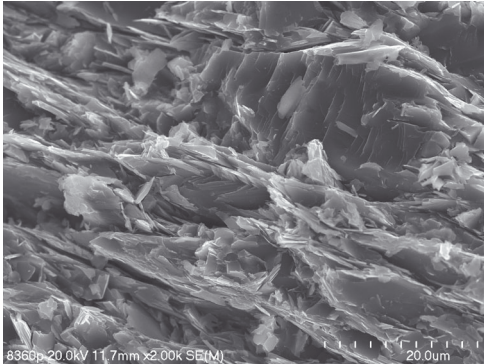
B) gł. 2643,50 m
8 % S w I/S / KI = 0.82



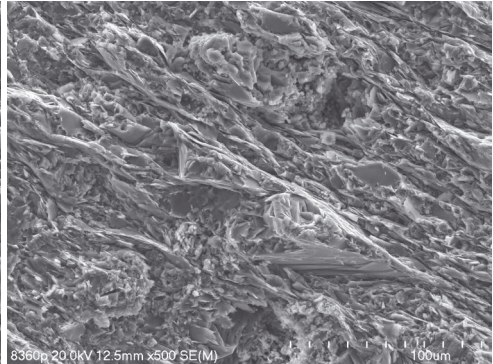
Fot. VI.5. Iłowce (metałowce?) górnokambryjskie z otworu Narol IG-2 – obraz z mikroskopu skaningowego przy różnych powiększeniach (skala na zdjęciach).

RÓŻNE FORMY KLIWAŻU

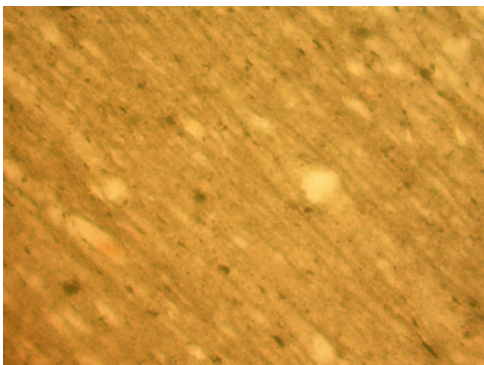
A) metailowiec ediakar,
ot. Kuźmina-1,
gł. 7536.50 m, < 10 % S w I/S, KI = 0.53
(mikroskop skaningowy)



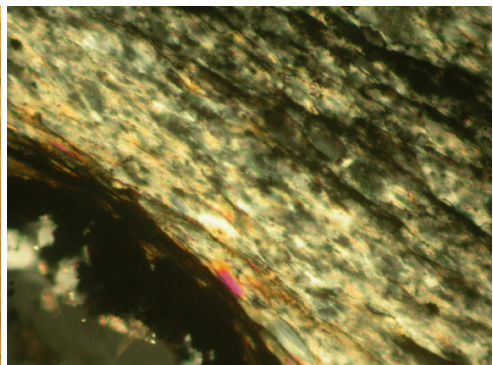
B) metailowiec ediakar,
ot. Kuźmina-1,
gł. 7536.50 m, < 10 % S w I/S, KI = 0.53
(mikroskop skaningowy)



C) metailowiec ediakar,
ot. W. Ranizowska-3,
gł. 852.50 m, < 10 % S w I/S, KI = 0.44
(mikroskop optyczny)



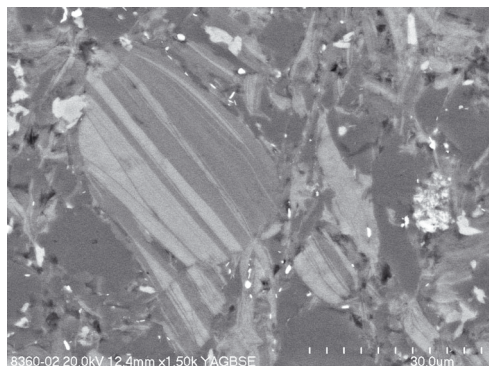
D) metailowiec ediakar,
ot. Kańczuga-28,
gł. 1608.50 m, < 10 % S w I/S, KI = 0.37
(mikroskop optyczny)



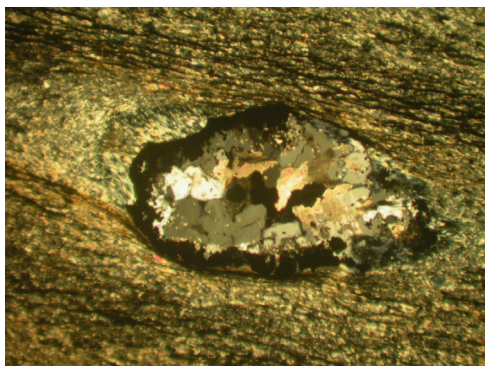
Fot. VI.6. Różne formy kliważu, struktury typowe dla anchimetamorfizmu
(skala na zdjęciach).

PORFIROBLASTY M-CH

A) metalowiec ediakr, ot. Kuźmina-1,
gł. 7536.50 m, < 10 % S w I/S, KI = 0.53
(mikroskop skaningowy)

**CIENIE CIŚNIENIOWE**

B) metalowiec ediakr, ot. Kańczuga-28,
gł. 1608.50 m, < 10 % S w I/S, KI = 0.37
(mikroskop optyczny)



Fot. VI.7. Inne struktury typowe dla anchimetamorfizmu (skala na zdjęciach).

Tablica VI.7. Wyniki analizy składu chemicznego mik i chlorytów (mikrosonda EDS):
P – porfiroblasty, B – blaszki detrytyczne, T – tło skalne.

OTWORY:	Kuźmina-1		Drohobyczka-1		Kańczuga-29		
	P	P	B	P	T	P	P
Si	2.99	3.08	3.02	3.05	3.58	2.96	2.89
Al IV	1.01	0.92	0.98	0.95	0.42	1.04	1.11
Al VI	1.73	1.68	1.47	1.50	2.01	1.60	1.51
Fe	2.39	2.17	2.96	2.97	2.02	2.73	2.89
Mg	1.41	1.65	1.23	1.25	1.08	1.31	1.33
Mn	0.11	0.12	0.06	0.00	0.04	0.09	0.07
Fe/Fe+Mg	0.61	0.55	0.69	0.70	0.64	0.66	0.67
Ładunek	0.00	0.00	-0.04	0.00	-0.12	0.00	0.00
Kationy okt.	5.64	5.62	5.73	5.72	5.14	5.72	5.80
K	0.00	0.00	0.04	0.00	0.12	0.00	0.00

OTWORY: Kuźmina-1			Drohobyczka-1		Kańczuga-29	
	P	P	MIKI			
			P	T	T	
Si	3.35	3.44	3.44	3.56	3.50	
Al IV	0.65	0.56	0.56	0.44	0.50	
Al VI	1.49	1.37	1.45	1.58	1.51	
Fe	0.28	0.35	0.33	0.18	0.27	
Mg	0.20	0.19	0.11	0.06	0.09	
Ładunek	-0.95	-1.01	-1.02	-1.06	-0.98	
Kationy okt.	1.97	1.91	1.88	1.82	1.87	
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Na	0.06	0.04	0.06	0.00	0.00	
K	0.90	0.97	0.97	1.06	0.98	
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
NH ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ładunek	0.95	1.01	1.02	1.06	0.98	

VI.4. Ediakar i kambry występujący w strefie granicznej bloku małopolskiego i górnośląskiego.

Kilka dodatkowych próbek ediakarskich kambryjskich pobrano w celu wysondowania poziomu zaawansowania diagenetyzacji w zachodniej części bloku małopolskiego i we wschodniej części bloku górnośląskiego. Zbadano pięć próbek ediakarskich z rejonu Żarek, leżącego w obrębie bloku małopolskiego w bezpośrednim sąsiedztwie jego granicy z blokiem górnośląskim, oraz dziewięć próbek z bloku górnośląskiego (lokalizację tych otworów zaznaczono na mapie – rysunek V.1). Wyniki zestawiono w Tabeli VI.8.

Zawartość smektytu w I/S w próbkach z rejonu Żarek była podobnie niska jak w przypadku próbek z antyklinorium dolnego Sanu (< 10% S w I/S, typ uporządkowania R3). Wskaźnik KI dla próbki z otworu Żarki-131 był niższy od wartości granicznej diagenetyzacji/anchizony i wynosił $0,38\Delta^{\circ}20$.

Próbki z bloku górnośląskiego są znacznie bardziej zróżnicowane pod względem stopnia zaawansowania diagenetyzacji. Próbki pochodzące z otworów Rajbrot-1 i Borzęta IG-1 reprezentują warunki próznodeiagenetyczne i zawierają powyżej 20% S w I/S.

Większość próbek z pozostałych otworów wykazuje znacznie wyższy stopień zaawansowania diagenetyzacji. Występujący w nich I/S zawiera < 10% S. Indeks Küblera wskazuje na warunki z pogranicza diagenetyzacji i anchimetamorfizmu, ale dla każdej próbki jest inny, przyjmując wartości od 1,05 do 0,27. Najniższy stopień przeobrażeń termicznych wykazują próbki z otworu Stryszawa-2k. Również w tym przypadku wyniki uzyskane dla każdej z badanych próbek są inne. Jedna z nich zawiera 8, a druga 21% S w I/S.

Tablica VI.8. Zestawienie wyników analizy dyfraktogramów frakcji < 0.2 mm pod kątem oceny stopnia zaawansowania diagenetyczal wendyjskich nawierconych w zachodniej strefie krawędzowej bloku małopolskiego i na bloku górnośląskim.

Otwór	Nr próbki	Głębokość [m]	Wiek	Położenie refleksów – preparaty glikolowane f < 0,2 μm [2θ]				Refleks (17) AD	Inne	Ir	%S w I/S	KI [Δ2θ]	Typ materiału illitowego		
				(6-7)	(8-9)	(16-17) (> 26)	(32-35) (44-45)								
Zachodnia krawędź bloku małopolskiego															
Żarki-102	8341	443.90	V	sh	8.85	17.77	26.77	(2)34.92/35.97	45.42(2)	17.77	BB1<4	1,02*	< 10		R > 3
Żarki-131	8397	454.50	V	-	8.86	17.81	26.83	(2)35.00/36.04	45.49(2)	17.79	BB1<4	1,12*	< 10	0.38	R > 3
	8323	633.40	V	sh	8.84	17.79	26.80	(2)34.98/36.00	45.47(2)	17.78	BB1<4	1,06*	< 10		R > 3
BN-58	8332	621.80	V	-	8.84	17.76	26.77	(2)35.00/35.96	45.41	17.75	BB1<4	1,11*	< 10		R > 3
	8334	649.20	V	-	8.83	17.77	26.79	(2)35.01/35.97	45.44	17.77	BB1<4	1.14	< 10		R > 3
Blok górnośląski															
Rajbrot-1	163	4749.20	Cm1	~7,45	8.83	17.73	26.74	~34.02	45.48	17.76		1.79	~23		R 2
Borzęta IG-1	188	~3246,00	Cm1	~7,47	8.83	17.75	26.75	~34.18	45.46	17.76		1.76	~20		R 2
	194	~3679,00	Cm1	7.40	8.83	17.75	26.75	~34,00	45.47	17.80		1.82	~23		R 2
Lachowice-4	170	3941.10	V	sh	8.83	17.75	26.77	(2)34.90/36.01	45.41	17.71	BB1<4	1.54	< 10	1.05	R2/R3
	174	4016.70	V	sh	8.79	17.78	26.78	(2)34.84/36.04	45.50(2)	17.79	BB1<4	< 1	< 10	0.27	R > 3
Stryżawa-2k	181	3282.40	Cm1	sh	8.87	17.70	26.74	35.03	45.54	17.79		1.67	~8		R > 3
	183	3321.20	V	7.32	8.87	17,03/17,77	26.77	34.14	45.56	17.83		2.14	21		R 2
Wysoka - 3	156	2688.50	V	-	8.79	17.77	26.83	(2)34.88/36.01	45.48	17.77	BB1<4	1.25	< 10	0.47	R > 3
Jarząbkowice-1	178	4024.50	Cm1	sh	8.80	17.72	26.77	(2) -	45.36	17.72	BB1<4	1.38	< 10	0.67	R > 3

Objaśnienia:

* – Ir dla próbek zawierających dużą ilość kwarcu lub czystego illitu jest zaniżone – najbardziej wyrazne przypadki zaznaczono gwiazdką;

(1) lub (2) – dla próbek zawierających < 10 %S, odpowiednio jeden lub dwa refleksy obecne w zakresie kątowym 35-36°2θ;

sh – refleks I/S widoczny na skłonie refleksu I.

Rozdział VII.

Interpretacja i dyskusja wyników

Przeprowadzone prace służyć miały rozwiązaniu dwóch głównych problemów. W pierwszej kolejności dotyczyły stopnia zaawansowania diagenetyzacji skał ediakarskich i kambryjskich, mając na celu wyznaczenie obszaru występowania skał anchimetamorficznych. Kolejnym krokiem było porównanie różnych cech litologicznych tych skał starając się znaleźć metodę pozwalającą rozróżniać skały ediakarskie od dolnokambryjskich w przypadku braku możliwości datowania metodami palinologicznymi.

VII.1. Różnice mineralogiczne pomiędzy skałami kambryjskimi i ediakarskimi bloku małopolskiego

Przez długi czas skały ediakarskie i dolnokambryjskie były rozróżniane na podstawie stopnia zaawansowania diagenetyzacji i VLGM [168, 150, 219]. Za ediakarskie uważano te, które wykazywały obecność kiliważu i cechy mineralogiczne wskazujące na zmiany anchimetamorficzne (nazywano je łupkami sphyllityzowanymi), a za dolnokambryjskie te o cechach diagenetycznych. W celach diagnostycznych stosowano również pomiary indeksu Küblera [219], ale na dyfraktogramach całej skały, jak już wspomniano we wstępie.

Przeprowadzone badania nad stopniem zaawansowania diagenetyzacji obejmujące określenie zawartości procentowej smektytu (%S) w illicie/smektycie (I/S) oraz pomiar indeksu Küblera (KI) dla frakcji $< 2 \mu\text{m}$ [108, 109] w zestawieniu z najnowszymi

oznaczeniami wieku tych skał [52, 87, 86], nie potwierdziły słuszności powyższego podziału. Wykazały natomiast, że zmiana przeobrażeń od późnej diagenety do anchimetamorfizmu następuje stopniowo (szczegółowo zagadnienie to zostało opisane w następnym rozdziale).

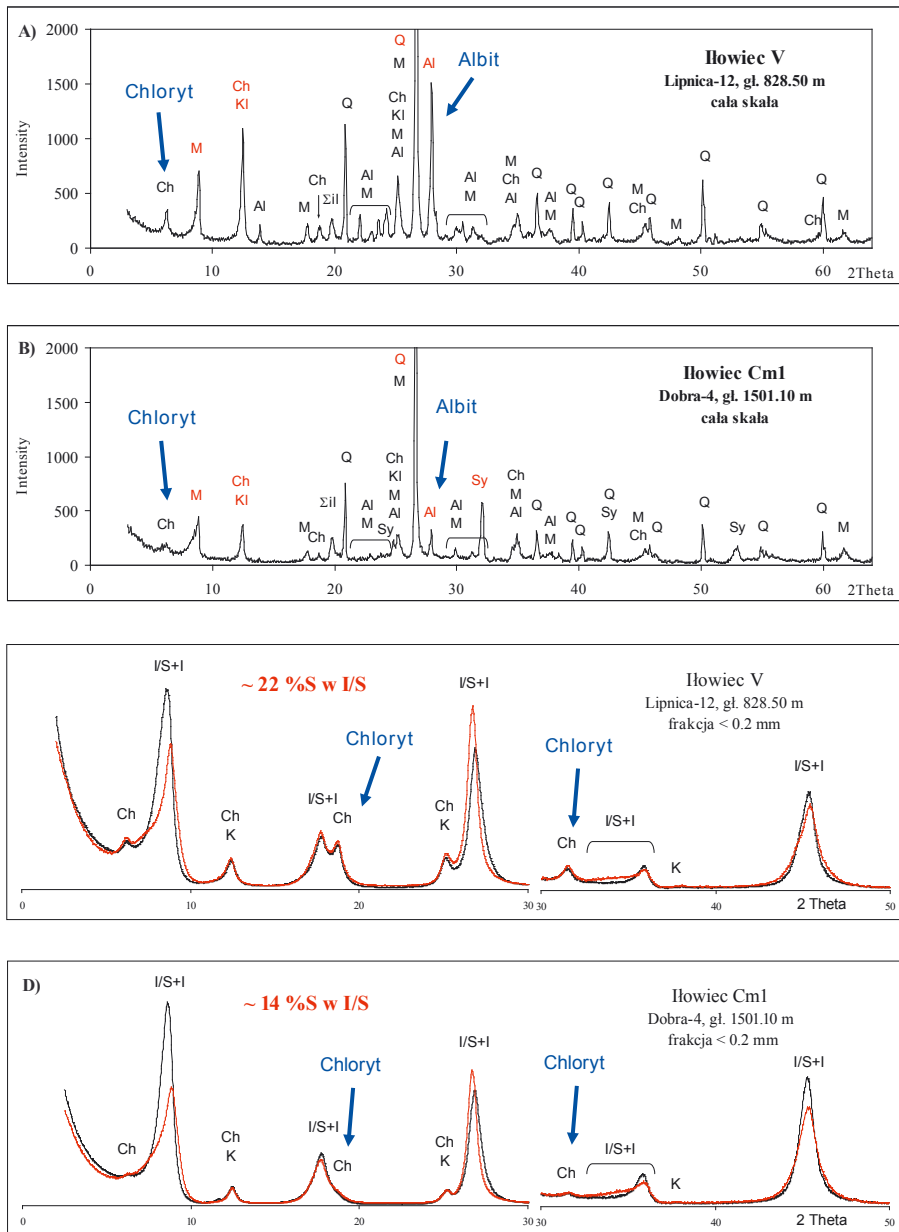
W przypadku skał anchimetamorficznych bardzo zły stan zachowania substancji organicznej lub jej całkowity brak nie pozwalają na określenie ich wieku w oparciu o badania palinologiczne. Podczas prowadzenia szczegółowych badań mineralogicznych autorka starała się znaleźć inne cechy, które mogłyby służyć celom identyfikacyjnym.

Stwierdzone różnice obrazuje rysunek VII.1, na której zestawiono dyfraktogramy rentgenowskie dwóch przykładowych próbek znajdujących się na podobnym poziomie zaawansowania diagenety i datowanych palinologicznie przez Jachowicz [86] w jednym przypadku na ediakar, a w drugim na kambr dolny. Za cechy mogące być pewną wskazówką diagnostyczną uznano zróżnicowanie zawartości i rodzaju skaleni oraz wzajemne stosunki ilościowe chlorytów i kaolinitu. Obie poniżej opisane obserwacje znalazły potwierdzenie w większości przebadanych próbek (łącznie ponad 100 próbek, do analizy włączono również dane próbek ediakarskich i kambryjskich, dla których badania składu mineralnego wykonywano na zlecenie PGNiG).

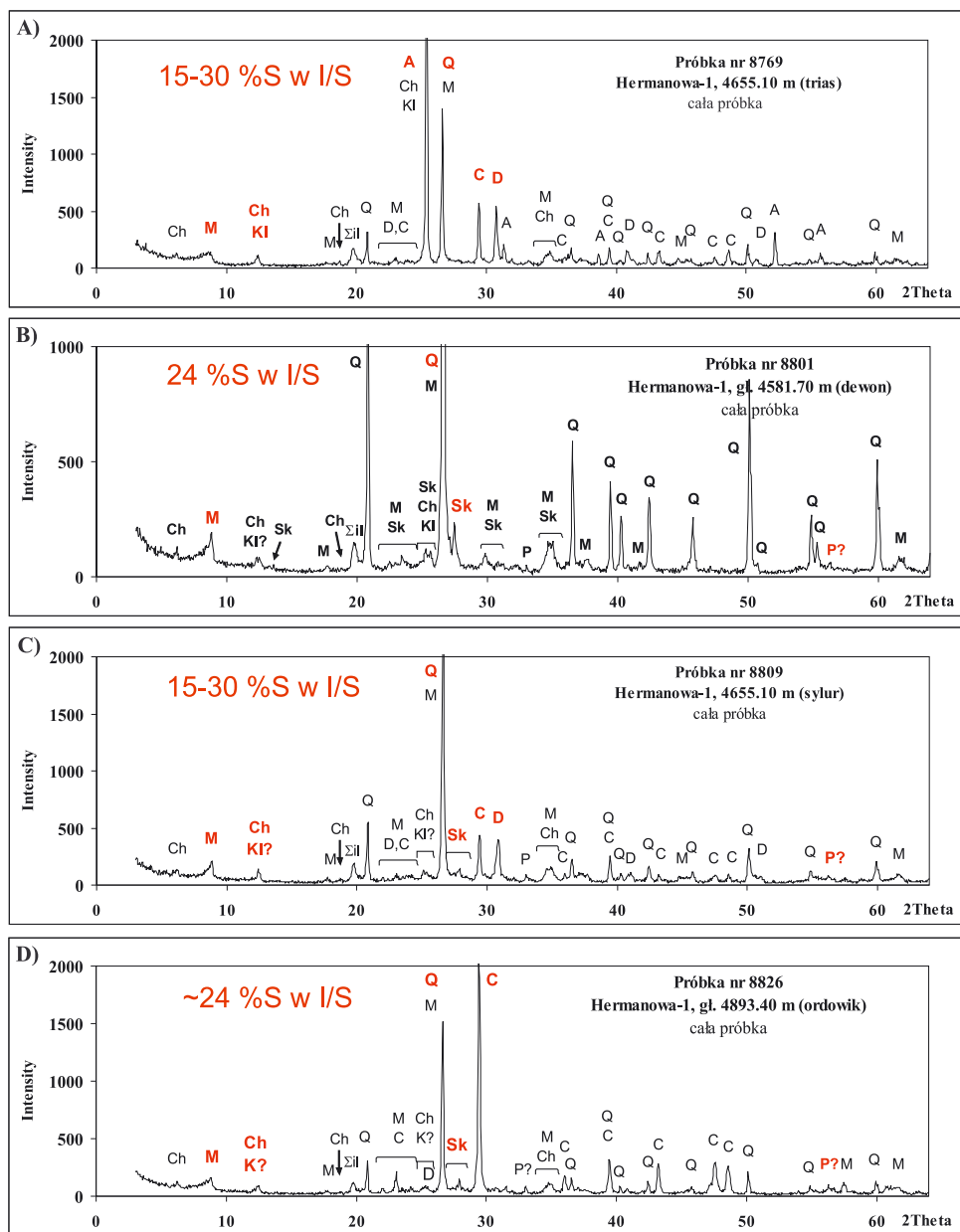
Zarówno w skałach ediakarskich, jak i kambryjskich rodzinę skaleni reprezentuje głównie albit, lub zbliżony do niego składem oligoklaz. W skałach ediakarskich występuje on w dużych ilościach porównywalnych do towarzyszącego mu kwarcu, a w skałach kambryjskich obserwuje się stopniowy spadek jego ilości w dolnym kambrze i niemal całkowity jego brak w obu kompleksach młodszych. W skałach kambryjskich pojawiają się również niekiedy niewielkie ilości skaleni potasowych. Obecność skaleni potasowych stwierdzono np. w próbkach z otworu Sarzyna-14. Widoczny na niektórych dyfraktogramach skał ediakarskich ostry, pojedynczy refleks w okolicy $27,50^{\circ}2\theta$ ($d = 3,247 \text{ \AA}$) pochodzi najczęściej od rutylu.

Zauważyć również można generalny trend zmniejszania się ilości skaleni w kierunku z W na E, od maksimum ich zawartości w rejonie W (rejon Żarek) i SW (rejon Zalasowej i Stawisk). W skałach młodszych od kambru, spotykanych w tym rejonie, skalenie występuje w mniejszych ilościach i w znacznie bardziej urozmaiconym składzie. Jeżeli występuje w nich albit, to oprócz niego z reguły obecne są inne plagioklasy lub skalenie potasowe (patrz rysunek VII.2).

W skałach ediakarskich chloryty występują w dużych ilościach nie tylko w strefie anchimetamorficznej, ale nawet w próbkach najslabiej zaawansowanych diagenetycznie zawierających około 20 %S w I/S. Kaolinit występuje głównie w próbkach wykazujących makroskopowe oznaki wietrzenia. W skałach kambryjskich chlorytów jest znacznie mniej, a na znaczeniu zyskuje kaolinit, występujący we wszystkich próbkach bez względu na stopień ich zwietrzenia.



Rys. VII.1. Porównanie składu mineralnego przykładowego iłowca wendyjskiego i dolnokambryjskiego: A) i B) dyfraktogramy całej skały, C) i D) dyfraktogramy preparatów sedymentowanych AD i GY frakcji <math>< 2 \mu\text{m}</math>.



Rys. VII.2. Skład mineralny próbek mezozoicznych i paleozoicznych skał pelitycznych pobranych w otworze Hermanowa-1.

W obrębie ediakarskiej strefy anchimetamorficznej stwierdzono kilka miejsc, gdzie występują skały zawierające minimalne ilości skaleni, otwory: Gubernia-7 i Ujkowice-2. W dwóch otworach: Kańczuga-27 (leżącym w strefie ediakarskiej) i Ryszkowa Wola-7 (leżącym w strefie dolnokambryjskiej, rysunek VI.3) stwierdzono spadek zawartości albitu w górę profilu. Jeżeli wyżej wspomniana prawidłowość odzwierciedla zmianę rodzaju materiału detrytycznego dostarczanego do zbiornika w czasie to w otworach tych mielibyśmy do czynienia z granicą stratygraficzną wend/dolny kambrium.

Dyskusja

Na dominację kwaśnych plagioklazów w składzie mineralnym skał ediakarskich i kambryjskich wskazywali już Głowacki i Karnkowski [69]. Podobną obserwację poczynili w Górach Świętokrzyskich Łydka i Orłowski [123] wykonując szczegółowe badania petrograficzne próbek reprezentatywnych dla głównych formacji tego wieku. Stwierdzili oni obecność znaczącej ilości albitu, przy minimalnym udziale skaleni potasowych, w skałach formacji łupków z Czarnej wieku prekambryjskiego oraz ich znacznie mniejszy udział w skałach kambryjskich. Równoległe zaobserwowali wzrost ilości kaolinitu w skałach kambryjskich. Skały ediakarskie występujące w obrębie antyklinorium dolnego Sanu być może odpowiadają więc wiekowo formacji łupków z Czarnej.

Rozpatrywano możliwość rozkładu skaleni potasowych w trakcie diagenetyzacji, co zostało zaobserwowane w Zatoce Meksykańskiej przez Howera i in. [82], czy w basenie podhalańskim przez Środonia i in. [191]. W naszym przypadku jednak wydaje się nie być takiej prawidłowości. Zarówno próbki kambryjskie, jak i ediakarskie znajdują się na podobnym poziomie zaawansowania diagenetyzacji i anchimetamorfizmu, a obecność skaleni potasowych związana jest raczej ze zróżnicowaniem wieku skał oraz regionalną zmiennością składu mineralnego.

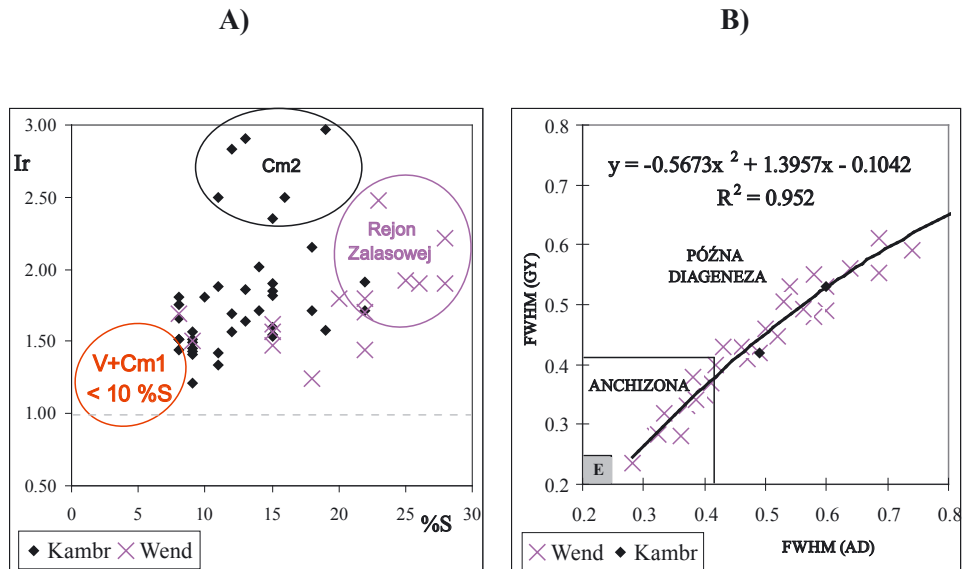
VII.2. Stopień zaawansowania diagenetyzacji skał kambryjskich i ediakarskich bloku małopolskiego – przebieg granicy diagenetyzacji/anchimetamorfizmu

Obecność skał z pogranicza diagenetyzacji i VLGM stwierdzono w obrębie skał ediakarskich, w antyklinorium dolnego Sanu, oraz dolnokambryjskich, w południowej części zrębu Ryszkowej Woli. Zestawienie uzyskanych wyników w formie dwóch wykresów korelacyjnych (rysunek VII.3) dokumentuje stopniowy charakter zmian diagenetycznych i anchimetamorficznych.

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że powyższe skały osiągnęły i przekroczyły granicę anchizony (przyjmowaną jako $KI = 0,42\Delta^{\circ}2\theta$). Jednak mamy tu do czynienia nie z dwoma oddzielnymi kompleksami (jak wcześniej zakładano, [168, 150, 219]), ale z szeroką strefą przejściową od warunków późno-diagenetycznych do anchimetamorficznych. Zakres zmian parametrów diagnostycznych zawiera się w przedziale od 20-28% S w I/S, dla rejonów Zalasowej i Lipnicy, do < 10% S, a praktycznie do 0%, dla południowo-wschodniej części antyklinorium dolnego Sanu), w ujęciu Środonia [184], oraz w przedziale od powyżej 1 do około $0,30\Delta^{\circ}2\theta$, w ujęciu Küblera [115, 209]. Najwyższy poziom przeobrażeń anchimetamorficznych osiągnęły skały z rejonu położonego pomiędzy otworami Wierzbna-2 ($KI = 0,24\Delta^{\circ}2\theta$), Grzęska-1 i Gubernia-7 ($KI = 0,28\Delta^{\circ}2\theta$).

Przybliżony przebieg granicy diagenetyzacji/anchimetamorfizmu wyznaczono na podstawie parametru tradycyjnie wykorzystywanego w tym celu, czyli indeksu Küblera (traktowanego jako punkt odniesienia, bo na jego podstawie ustalono granice anchizony [115]) oraz %S w I/S i wskaźnika Ir [184]). Jej hipotetyczny przebieg zilustrowano na mapkach – rysunek VII.4 - 6. Wszystkie zastosowane metody (wspomniane powyżej) dały zbliżone rezultaty, wydzielając strefę maksimum anchimetamorfizmu w południowo-wschodniej części antyklinorium dolnego Sanu.

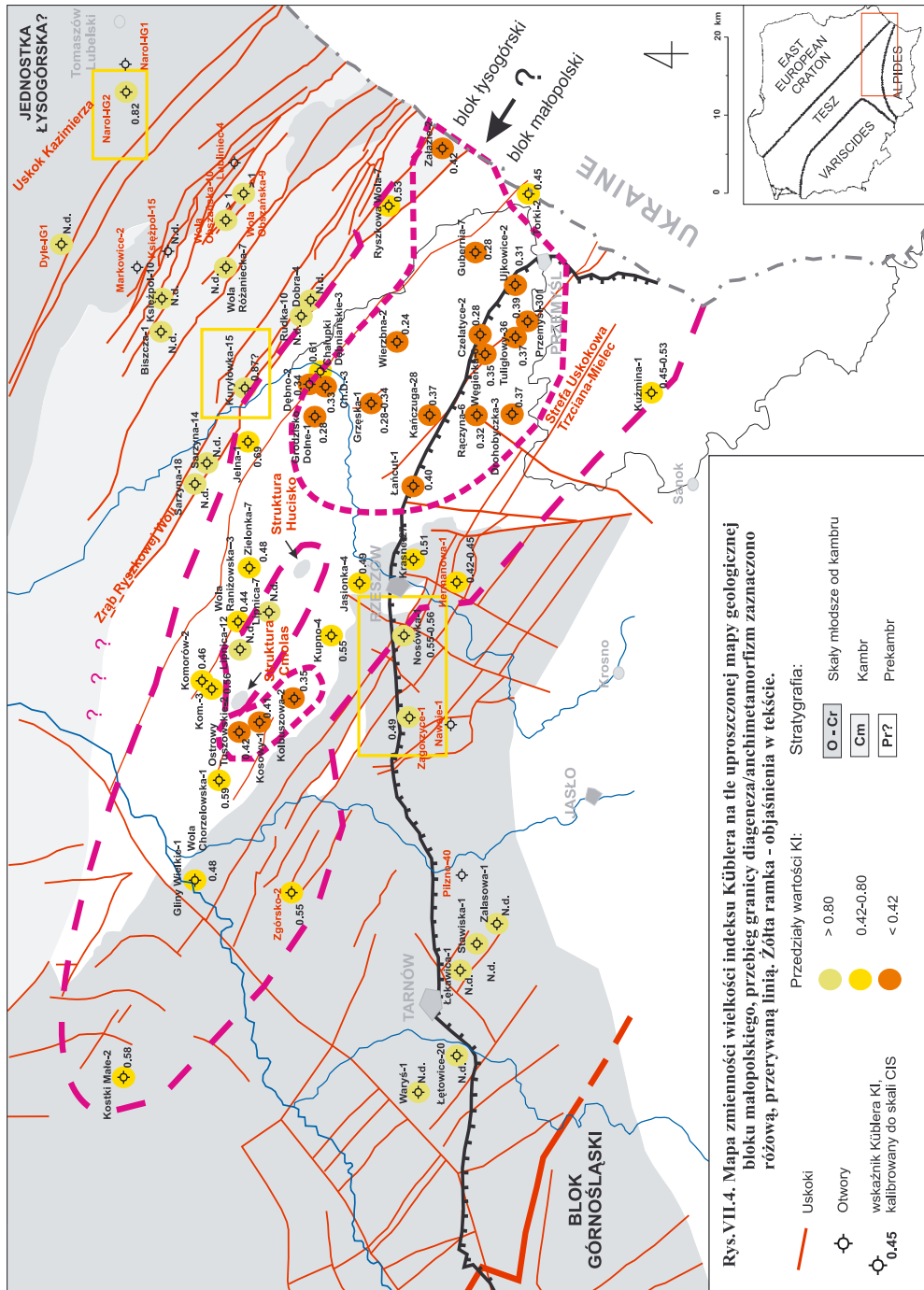
Pomimo generalnie ciągłego charakteru zaobserwowanych zmian diagenetycznych i anchimetamorficznych, analiza lateralna powyższych parametrów pozwoliła stwierdzić obecność stref natury tektonicznej, gdzie zmiany te następują skokowo. Na podstawie analizy wyników przedstawionych na rysunek VII. 4 – 6 wydzielono kilka tego rodzaju stref uskokowych o znaczeniu regionalnym, a ich przebieg zaznaczono na mapie (rysunek VII.7). W obrębie bloków rozdzielonych powyższymi strefami uskokowymi wzrost stopnia zaawansowania diagenetyzacji następuje pasowo z NW na SE.



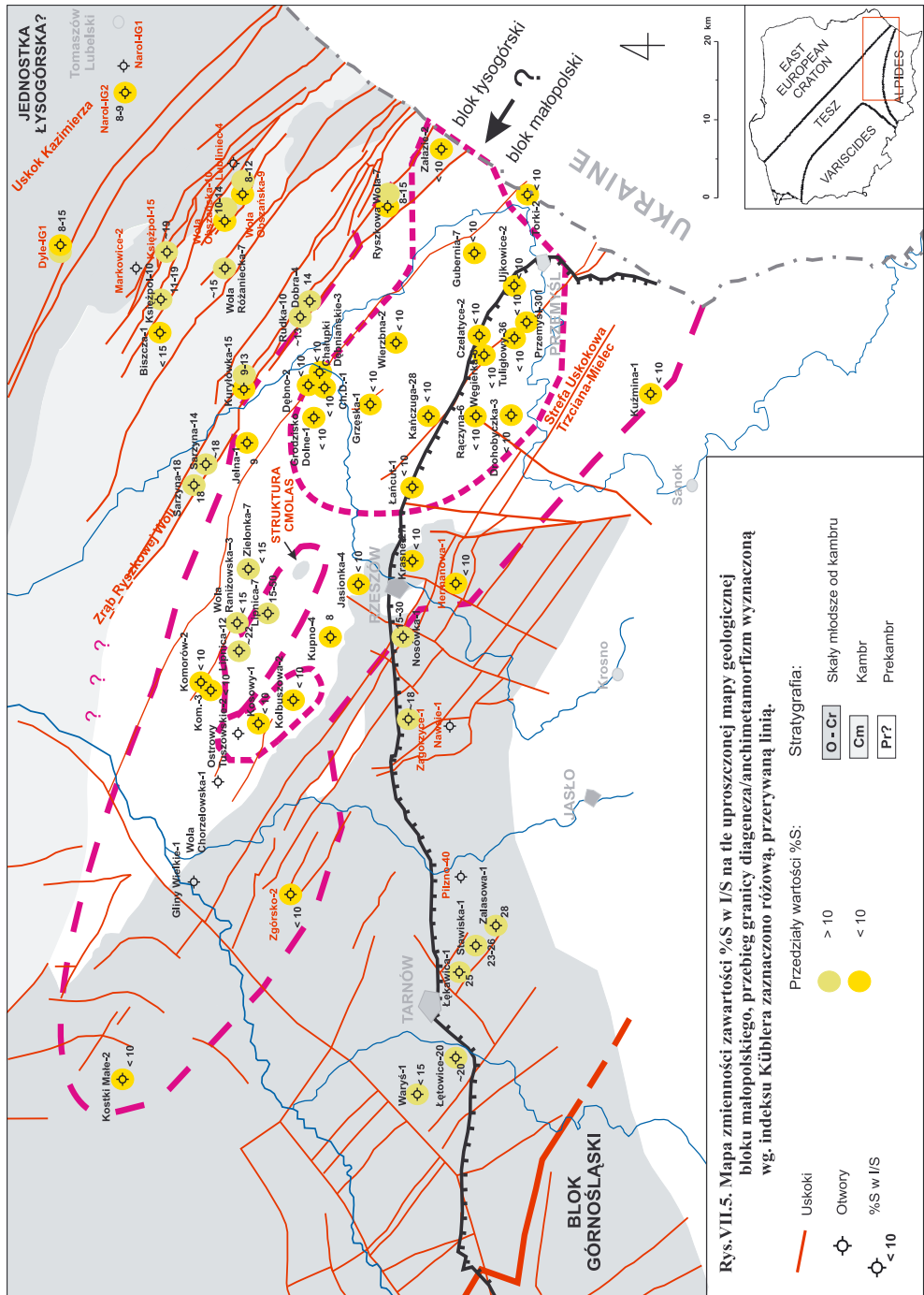
Rys. VII.3. Wykresy korelacyjne obrazujące stopniowy charakter przeobrażeń diagenetycznych skał ediakaru i kambru na bloku małopolskim: A) Ir v. % S w I/S, próbki < 10% S zaznaczone zbiorczo czerwonym kółkiem, B) FWHM (AD) v. FWHM (GY), czyli indeks Küblera, dla próbek < 10% S, wartości kalibrowane do skali CIS Warra i Rice'a [209].

Strefą uskokuwą, która w świetle wyników przeprowadzonych badań zyskuje kluczowe znaczenie regionalne w obrębie antyklinorium dolnego Sanu, jest **zrąb Ryszkowej Woli**. Obserwujemy tam wyraźny skok diagenetyzacji wzdłuż uskoku obcinającego ten zrąb od południa. W jego północno-zachodniej części, na zrębie występują wskaźniki charakterystyczne dla warunków późnej diagenetyzacji, a bezpośrednio na południe od niego mamy do czynienia z anchimetamorfizmem. W południowo-wschodniej części, w rejonie Ryszkowej Woli i Załazia, po jednej stronie mamy skały dopiero wkraczające w strefę anchimetamorfizmu, a po drugiej reprezentujące maksimum anchimetamorfizmu na antyklinorium dolnego Sanu.

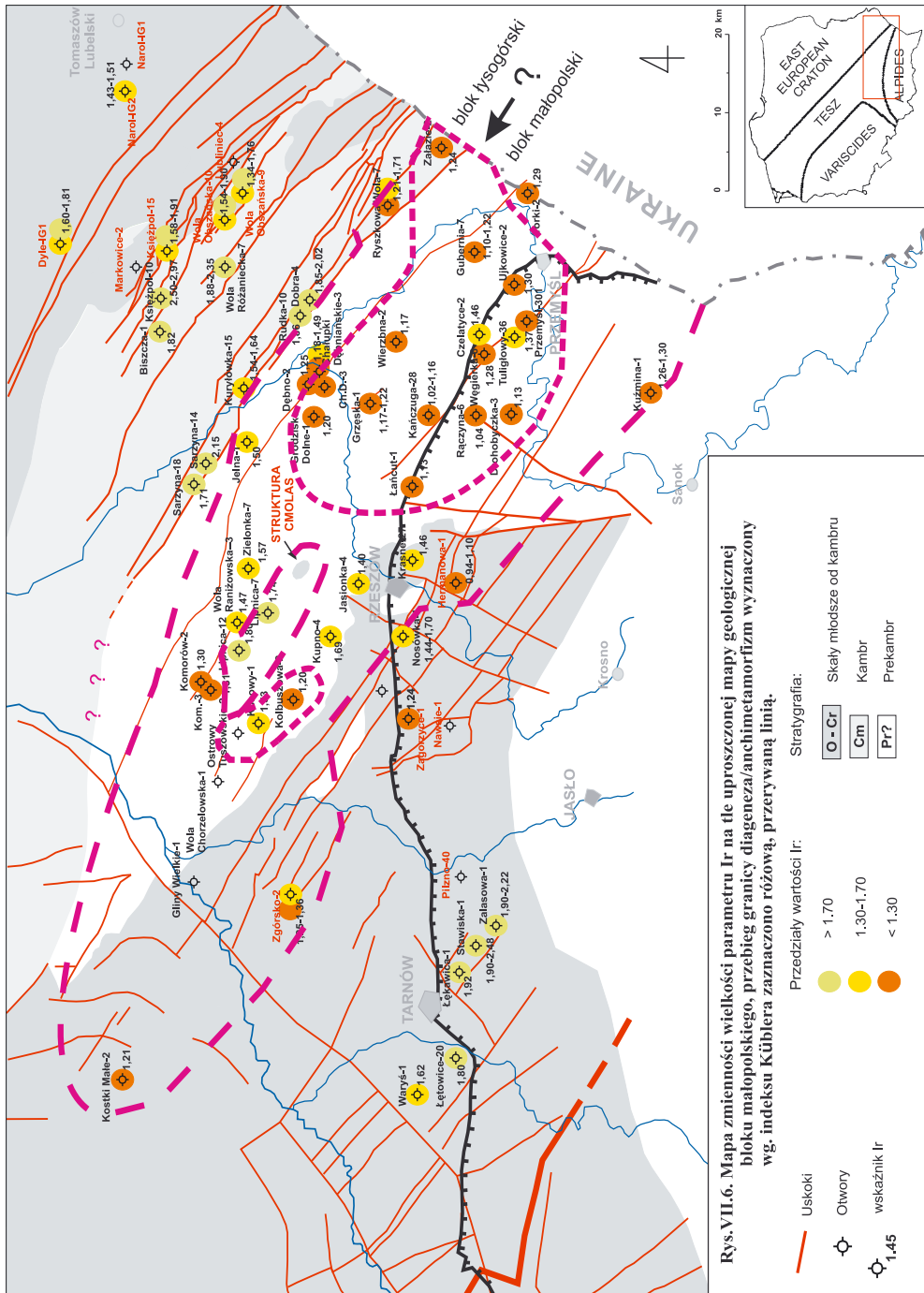
Według wstępnych danych również wiek diagenetyzacji, określony metodą K-Ar [109], po obu stronach tej strefy uskokuwej jest różny. Skały dolnokambryjskie nawiercone w otworze Załazie-2, usytuowanym na zrębie Ryszkowej Woli, uległy diagenetyzacji dopiero w karbonie (pomiędzy 360 a 274 mln lat temu). W przypadku skał ediakarskich, występujących w rejonie położonym na południe od zrębu Ryszkowej Woli, proces diagenetyzacji rozpoczął się znacznie wcześniej, najprawdopodobniej już w górnym kambrze (około 496-504 mln lat temu).

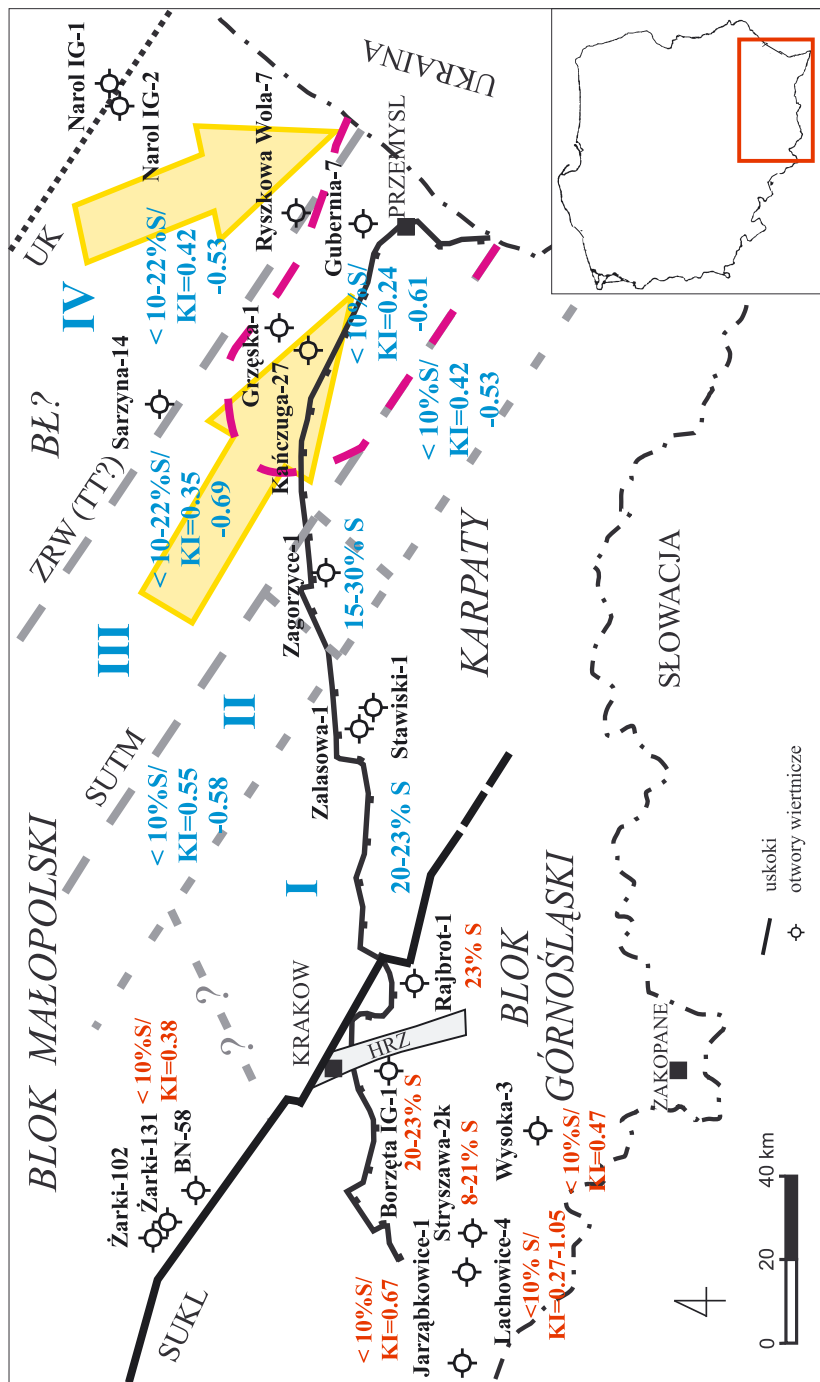


Rys. VII.4. Mapa zmienności wielkości indeksu Kiblera na tle uproszczonej mapy geologicznej bloku małopolskiego, przebieg granicy diagenetyzacji/anchimetamorfizmu zaznaczono różową, przerywaną linią. Żółta ramka - objaśnienia w tekście.



Rys. VII.5. Mapa zmienności zawartości %S w I/S na tle uproszczonej mapy geologicznej bloku małopolskiego, przebieg granicy diagenetyzacji/anchimetamorfizmu wyznaczoną wg. indeksu Kùblera zaznaczono różową, przerywaną linią.





Rys.VII.7. Strefy o specyficznych cechach diagenetycznych skał ediaekarskich i kambryjskich wydzielone w obrębie bloku małopolskiego i w rejonach przyległych. Żółtymi strzałkami zaznaczono kierunki wzrostu stopnia zaawansowania diagenety na terenie antyklinalium dolnego Sanu, różową przerywaną linią - zasięg strefy anchometamorficznej.

Objaśnienia: TT - strefa Teisseyra-Torguista, UK - uskok Kazimierza, ZRW - zrzęb Ryszkowej Woli, SUTM - strefa uskokowa Trzciana-Mielec, SUKL - strefa uskokowa Kraków-Lubliniec, HRZ - horst Rzeszotów, BŁ - blok łysogórski, pozostałe objaśnienia w tekście.

Kolejną strefą uskokową zaznaczającą się na mapie stopnia zaawansowania diagenety jest **zespół uskoków tworzących strefę uskokową Trzciana-Mielec**, której kluczowe znaczenie podkreślali już również Moryc [137] oraz Maksym i in. [124]. Uskok Trzciana-Mielec stanowi południową granicę strefy anchimetamorficznej, choć na tej linii skok diagenety nie jest tak wyraźny. Kolejna znacząca zmiana stopnia zaawansowania diagenety następuje pomiędzy linią otworów Zgórsko-Zagorzyce a Stawiska-Zalasowa. Ze względu na brak danych z tej strefy trudno na tym etapie badań stwierdzić czy zmiana ta następuje stopniowo, czy skokowo i można się tam spodziewać kolejnej strefy uskokowej o znaczeniu regionalnym.

Wyróżnione strefy uskokowe dzielą badany obszar na cztery rejony zróżnicowane pod względem stopnia zaawansowania diagenety:

- strefa I – to obszar występowania skał ediakarskich leżący na SW od antyklinorium dolnego Sanu, graniczący wzdłuż strefy uskokowej Kraków-Lubliniec z blokiem górnośląskim, o najslabiej zaawansowanych procesach diagenetycznych (większość próbek zawiera $> 20\%$ S w I/S),
- strefa II – to obszar występowania skał ediakarskich leżący na SW od strefy uskokowej Trzciana-Mielec, reprezentujący warunki późnodiagenetyczne, na granicy z anchimetamorfizmem ($< 1\%$ S w I/S, KI z przedziału $0,42-0,58 \Delta^{\circ}20$),
- strefa III – to ediakarska część antyklinorium dolnego Sanu ze strefą anchimetamorficzną w jej SE części, zakres zmian poziomu zaawansowania diagenety od ponad 20% S w I/S do $< 10\%$ S i $KI = 0,24 \Delta^{\circ}20$,
- strefa IV – to obszar występowania skał kambryjskich (część antyklinorium dolnego Sanu i jeszcze dalej na NE po rejon Narola) o pośrednim stopniu zaawansowania diagenety, od granicy anchimetamorfizmu ($KI = 0,42 \Delta^{\circ}20$) do późnej diagenety (do $< 20\%$ S w I/S).

Wyróżnione strefy o unikalnych cechach diagenetycznych przedstawiono na rysunku VII.7. Zmiany stopnia zaawansowania diagenety w obrębie poszczególnych stref wynikają zapewne z różnic w głębokości przedmiocńskiego ścięcia erozyjnego obrębie i pomiędzy poszczególnymi blokami, co wiąże się z różnicami w tempie ich wynoszenia. Dokładniejsza interpretacja uzyskanych wyników wymaga szczegółowego zbadania sytuacji geologicznej w poszczególnych rejonach na podstawie analizy przekrojów sejsmicznych, co zostanie przeprowadzone w przyszłości.

Dyskusja

Wschodnia część bloku małopolskiego jest szczególnie ciekawym obiektem badań ze względu na to, że to właśnie w tym rejonie możemy się spodziewać kontynuacji rozłamu świętokrzyskiego, będącego granicą pomiędzy strefą kielecką (blokiem małopolskim) a łysogórską, oraz linii TT, będącej granicą zasięgu platformy wschodnioeuropejskiej,

której SE przebieg nie jest precyzyjnie określony. Głębokie sondowania sejsmiczne [125] nie wykazały obecności wyraźnych stref rozłamowych w tym rejonie. Według wykonanej interpretacji blok małopolski stanowi pocienioną część platformy wschodnioeuropejskiej, wyraźna granica występuje jedynie pomiędzy blokiem górnośląskim a małopolskim.

Przebieg wyżej wspomnianych regionalnych stref uskokowych próbowali w ostatnim czasie wyznaczyć Jaworowski i Sikorska [90]. Na podstawie analizy porównawczej utworów kambryjskich występujących w rejonie Narola oraz w strefie łysogórskiej w Górach Świętokrzyskich stwierdzili oni, że przebieg strefy TT powinien być prowadzony pomiędzy otworami Narol IG-1 i Narol IG-2, zgodnie z uskokiem Kazimierza. Uskok ten stanowi również według nich granicę pomiędzy blokiem łysogórskim a platformą wschodnioeuropejską.

W ostatnim czasie została również wykonana przez zespół geologów mapa geologiczne tego rejonu [27]. Autorzy powyższej mapy opierając się na porównaniach rozwoju ordowiku stwierdzili, że dyslokacja świętokrzyska kontynuuje się od Sandomierza w kierunku Lubaczowa. Podobny pogląd wyraził wcześniej Tomczyk [197] umiejscawiając hipoteczny przebieg (kontynuację) dyslokacji świętokrzyskiej na odcinku między Sandomierzem a Uszkowcami.

W badaniach autorki tego opracowania ani uskok Kazimierza ani uskok o przebiegu Sandomierz - Lubaczów nie zaznaczyły się żadnym śladem (rysunki VII.4-6), po obu ich stronach stopień zaawansowania diagenety jest taki sam. Wyróżnia się natomiast na tym tle w omawianym rejonie, jak już wcześniej wspomniano, zrąb Ryszkowej Woli. Przebieg jego pokrywa się również ze strefą rozdzielającą obszary o różnych własnościach geofizycznych zaprezentowanych przez Królikowskiego [113] oraz Gutercha i Grada [75]. Na ich podstawie Królikowski [113] stwierdził, że linia TT przebiega raczej w tym rejonie. Zrąb Ryszkowej Woli mógłby więc być południowym przedłużeniem linii TT. Uskok ten znajduje się również na przedłużeniu dyslokacji świętokrzyskiej.

Dodać należy, że jest to jedyny uskok w okolicy czynny również współcześnie [149]. Uskok ten działa w reżimie przesuwczym. Nescieruk i in. [149] stwierdzili w obrębie skał miocenu obecność intensywnych zaburzeń tektonicznych o układzie jednoznacznie wskazującym na ich nadprzesuwczy charakter.

VII.3. Stopień zaawansowania diagenety skał kambryjskich i ediakarskich występujących w sąsiedztwie uskoku Kraków-Lubliniec i na bloku górnośląskim

Stopień zaawansowania diagenety skał kambryjskich i ediakarskich występujących w sąsiedztwie uskoku Kraków-Lubliniec i na bloku górnośląskim określono tylko wstępnie, dla porównania, na podstawie nielicznych danych uzyskanych w ramach innych prac [108] i PAP (dane nie publikowane). Uzyskany duży rozrzut wartości parametrów diagnostycznych: % S w I/S i KI (tablica VI.8), nawet w pojedynczych otworach, łączyć można z obecnością zjawisk metamorfizmu kontaktowego. Regionalne zmiany tych parametrów przedstawiono na schematycznej mapie w zestawieniu z obrazem uzyskanym dla bloku małopolskiego (rysunek VII.7).

W otworach Rajbrot-1 i Borzęta IG-1, leżących najbliżej południowej części strefy Kraków-Lubliniec, stwierdzono podobny poziom zaawansowania diagenety do tego, jaki wykazywały skały ediakarskie ze strefy I wydzielonej w obrębie bloku małopolskiego (20-23% S w I/S). Nie tylko strefa o niskim poziomie diagenety kontynuuje się po obu stronach tego uskoku, ale również występujące tam skały ediakarskie i dolnokambryjskie są bardzo podobne do siebie pod względem mineralogicznym.

Wyniki uzyskane dla otworu Stryszawa-2K wskazują na to, że najprawdopodobniej dalej na zachód stopień dojrzałości termicznej kompleksu ediakarsko-kambryjskiego też nie przekraczał poziomu 20% S w I/S bez zjawisk kontaktowych. Ze względu na wrywkowość przeprowadzonych badań powyższe postulaty powinny zostać jeszcze potwierdzone dla większej ilości próbek. Sprawą otwartą pozostaje również wzajemna relacja skał występujących po obu stronach uskoku Kraków-Lubliniec, które na bloku małopolskim w otworach Stawiska-1 i Zalasowa-1 datowane są jako najwyższy wend, a na bloku górnośląskim w otworach Rajbrot-1 i Borzęta IG-1 jako najniższy kambry dolny.

Oddzielny problem stanowi poziom zaawansowania diagenety skał ediakarskich z rejonu Żarek, leżącego w obrębie bloku małopolskiego w północnej części strefy granicznej z blokiem górnośląskim. Wykonano tu jedynie badania rekonesansowe dla kilku próbek skał ediakarskich?, dla porównania z rejonem wschodnim. Stwierdzono, że skały te uległy anchimetamorfizmowi, o czym świadczy niższa niż 10% zawartość pakietów smektytowych w I/S oraz $KI = 0,38 \Delta^{20}$, jednak powszechność występowania zjawisk metamorfizmu kontaktowego, podobnie jak w przypadku bloku górnośląskiego, nie pozwala postawić ostatecznej diagnozy.

Dyskusja

Powiązania genetyczne zmiany stopnia zaawansowania diagenetyzacji i metamorfizmu ze zjawiskami metamorfizmu kontaktowego w powyższych rejonach postulowali również Jachowicz i in. [87]. Zwrócili oni uwagę na ścisły związek stref występowania skał achi-metamorficznych na bloku górnośląskim z obecnością skał krystalicznych, których wiek określili na 565-542 Ma lat. Przejawy magmatyzmu w obrębie bloku górnośląskiego opisali szczegółowo Buła i Żaba [26]. W rejonie Żarek analizę zmian zabarwienia skał wedyjskich w zależności od stopnia zaawansowania diagenetyzacji i ich pozycji względem ciał magmowych tam występujących przedstawił Markowiak [126].

Rozdział VIII.

WNIOSKI

1)

Obecność skał z pogranicza diagenety i VLGM stwierdzono w obrębie skał ediakarskich, w antyklinorium dolnego Sanu, oraz dolnokambryjskich, w południowej części zrębu Ryszkowej Woli. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że powyższe skały osiągnęły i przekroczyły granicę anchizony (przyjmowaną jako $KI = 0,42 \Delta^{\circ}2\theta$).

2)

Nie stwierdzono korelacji przeobrażeń termicznych z wiekiem badanych skał. Nie mamy tu do czynienia z dwoma oddzielnymi kompleksami (jak wcześniej zakładano, [168, 150, 219]), ale z szeroką strefą przejściową od warunków późnodiagenetycznych do anchimetamorficznych.

3)

W obrębie dwóch powyższych stref, antyklinorium dolnego Sanu i zrębu Ryszkowej Woli, analizowane zmiany następują stopniowo od późnej diagenety (od ponad 20% S w I/S) do anchimetamorfizmu (do < 10% S w I/S i $KI < 0,30 \Delta^{\circ}2\theta$). Zakres maksymalnych paleotemperatur jakim podlegały skały to odpowiednio, 130-140° do niemal 300°C. Najwyższy poziom przeobrażeń anchimetamorficznych osiągnęły skały z rejonu położonego pomiędzy otworami Wierzbna-2 ($KI = 0,24\Delta^{\circ}2\theta$), Grzęska-1 i Gubernia-7 ($KI = 0,28\Delta^{\circ}2\theta$).

4)

Maksimum anchimetamorfizmu zlokalizowano w południowo-wschodniej części antyklinorium dolnego Sanu. Przeprowadzone badania materiału illitowego pozwoliły wyznaczyć przebieg strefy granicznej późna diagenetyzacja/anchimetamorfizm. Na tej podstawie można podejrzewać, że najintensywniejsze wynoszenie po okresie anchimetamorfizmu miało miejsce w części SE analizowanego rejonu.

5)

Analiza lateralna zmian przeobrażeń skał kompleksu ediakarsko-kambryjskiego pozwoliła stwierdzić obecność stref natury tektonicznej, gdzie zmiany stopnia zaawansowania diagenetyzacji następują skokowo. Wydzielono dwie główne tego typu strefy o znaczeniu regionalnym: strefę uskokową Trzciana-Mielec oraz strefę uskokową zrębu Ryszkowej Woli. Uskok obcinający zręb Ryszkowej Woli od południa może stanowić kontynuację linii TT oraz przedłużenie uskoku świętokrzyskiego, a strefa uskokowa Trzciana-Mielec dzieli blok małopolski na dwie części o przebiegu NW-SE. Strefa występowania skał kambryjskich (strefa IV), leżąca na NE od strefy uskokowej zrębu Ryszkowej Woli najprawdopodobniej należy do bloku łysogórskiego.

6)

Zmian poziomu zaawansowania diagenetyzacji nie stwierdzono pomiędzy otworami Narol IG-1 i Narol IG-2, na linii TT wyznaczonej przez Jaworskiego i Sikorską [90] oraz w rejonie południowej części uskoku Kraków-Lubliniec (na N od Krakowa). Ustalenie rzeczywistego poziomu zaawansowania diagenetyzacji skał ediakarskich i kambryjskich w rejonie Żarek w strefie granicznej bloku małopolskiego i górnośląskiego oraz na samym bloku górnośląskim (gdzie również stwierdzono obecność skał anchimetamorficznych) wymaga przeprowadzenia szczegółowych badań, ze względu na nakładanie się tam na siebie zjawisk regionalnych i lokalnych, czyli metamorfizmu kontaktowego, związanego z obecnością licznych ciał magmowych.

LITERATURA

1. AAGAARD P., JAHREN J.S., 1992. Diagenetic illite-chlorite assemblages in arenites: II. Their thermodynamic relations. *Clays Clay Minerals* 40: 547-554.
2. AHN J.H., BUSECK P.R., 1990. Layer-stacking sequences and structural disorder in mixed-layer illite/smectite: Image simulations and HRTEM imaging. *Am. Miner.* 75: 267-275.
3. AHN H.J., PEACOR D.R., 1986. Transmission and analytical electron microscopy of the smectite-to-illite transition. *Clays Clay Miner.* 34: 165-179.
4. ALDEGA L., BOTTI F., CORRADO S., 2007. Clay mineral assemblages and vitrinite reflectance in the Laga Basin (central Apennines, Italy): what do they record? *Clays Clay Miner.* 55: 504-518.

5. ALTANER S.P., WEISS C.A. JR., KIRKPATRIK R.J., 1988. Evidence from ^{29}Si NMR for the structure of mixed-layer illite/smectite clay minerals. *Nature* 331: 699-702.
6. ALTANER S.P., YLAGAN R.F., 1997. Comparison of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanism of smectite illitization. *Clays Clay Miner.* 45: 517-533.
7. ARKAI P., 1991. Chlorite crystallinity: an empirical approach and correlation with illite crystallinity, coal rank and mineral facies as exemplified by Palaeozoic and Mesozoic rocks of northeast Hungary. *Journal of Metamorphic Geology* 9: 723-734.
8. ARKAI, P., MERRIMAN, R.J., ROBERTS, B., PEACOR, D.R., TOTH, M., 1996. Crystallinity, crystallite size and lattice strain of illite-muscovite and chlorite: comparison of XRD and TEM data for diagenetic to epizonal pelites. *European Journal of Mineralogy* 8, 1119–1137.
9. ARKAI P., SASSI F.P., DESMONS J., 2007. A systematic nomenclature for metamorphic rocks: 2. Very low- to low-grade metamorphic rocks. Recommendations by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Metamorphic Rocks. SCMR website (www.bgs.ac.uk/SCMR).
10. AUSTIN G.S., GLASS H.D., HUGHES R.E., 1989. Resolution of the polytype structure of some illitic clay minerals that appear to be 1M d. *Clays Clay Miner* 37: 128-134.
11. BACZYŃSKI A., KOWALSKA S. I INNI, 1999. Wykorzystanie wyników badań petrofizycznych, mineralogiczno-petrograficznych i danych geofizyki wiertniczej do identyfikacji utworów podłoża miocenu autochtonicznego w części wschodniej zapadliska przedkarpackiego. *Archiwum IGNiG – Kraków*.
12. BAILEY S.W., 1980. Structures of layer silicates. In Brindley G.W. and Brown G. ed. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*. Monograph 5, Mineralogical Society, London: pp. 1-123.
13. BAILEY S.W., 1988. Chlorites; structures and crystal chemistry. In: *Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas)*. S.W. Bailey ed. *Reviews in Mineralogy* 19: 347-403
14. BAILEY S.W., BROWN B. E., 1962. Chlorite polytypism: I Regular and semirandom one-layer structures. *Amer. Mineral.* 47: 819-850.
15. BAILEY S. W., FRANK-KAMENETSKII V. A., GOLDSZTAUB S., KATO A., PABST A., SCHULZ H., TAYLOR H. F. W., FLEISCHER M., WILSON A. J. C., 1977. Report of the International Mineralogical Association (IMA)-International Union of Crystallography (IUCr) Joint Committee on Nomenclature. *Acta Crystallogr.* A33, 681-684.
16. BATTAGLIA S., 1999. Applying x-ray geothermometer diffraction to a chlorite. *Clays Clay Minerals* 47: 54-63.
17. BELKA Z., VALVERDE-VAQUERO P., DÖRR W., ARENDT H., WEMMER K., FRANKE W., SCHÄFER J., 2002. Accretion of first Gondwana-derived terranes at the margin of Baltica. In: Winchester J.A., Pharaoh T.C. and Verniers J. (eds),

- Palaeozoic Amalgamation of Central Europe. Geological Society, London, Special Publications, 201: 19-36.
18. BERTHELSEN A., 1993. Where different geological philosophies meet: the Trans-European suture zone. *Publ. Inst. Geophys., Pol. Acad. Sci., A* 20: 19– 31.
 19. BJØRLYKE K., 1985. Formation of secondary porosity: How important is it? W: *Clastic Diagenesis*. D.A. McDonald and R.C. Surdam (eds.). AAPG Memoir 37, 277-286.
 20. BRIME C., EBERL D.D., 2002. Growth mechanisms of low-grade illites based on the shapes of crystal thickness distributions. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 82, 203-209.
 21. BRINDLEY G.W., 1961. Chlorite Minerals. Pp. 242-296 in: *The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals* (G. Brown, editor). Mineralogical Society, London.
 22. BROWN B. E., BAILEY S. W., 1963. Chlorite polytypism: II. Crystal structure of a one-layer Cr-chlorite. *Amer. Mineral* 48: 42-61.
 23. BROWN G., BRINDLEY G.W., 1980. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: Brindley GW, Brown G, editors. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Monograph No. 5. London: Mineralogical Society. p 305-359.
 24. BROCHWICZ-LEWIŃSKI W., POŻARYSKI WŁ., TOMCZYK H., 1981. Wieloskalowe ruchy przesuwne wzdłuż SW brzegu platformy wschodnioeuropejskiej we wczesnym paleozoiku. *Prz. Geol.* 29: 385-397.
 25. BUŁA Z., 2000. Dolny paleozoik Górnego Śląska i Zachodniej Małopolski. *Pr. Państw. Inst. Geol.* 171: 1-63.
 26. BUŁA Z., ŻABA J., 2005. Pozycja tektoniczna Górnos Śląskiego Zagłębia Węglowego na tle prekambryjskiego i dolnopaleozoicznego podłoża. 76 Zjazd Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Rudy k/Rybnika: 14-42.
 27. BUŁA Z. I ZESPÓŁ, 2007. Opracowanie map geologiczno-strukturalnych podłoża paleozoicznego Karpat i zapadliska przedkarpackiego i określenie na ich tle prawidłowości rozprzestrzenienia złóż węglowodorów. *Archiwum PIG - Sosnowiec*, 1-88.
 28. BURCHART J., 1971. Wiek bezwzględny skał polskich (katalog oznaczeń geochronologicznych). *Rocz. PTG* 41: 241-252.
 29. BURST J.F., 1959. Postdiagenetic clay mineral environmental relationships in the Gulf Coast Eocene. *Clays Clay Miner.* 6: 327-341.
 30. CATHELINÉAU M., 1988. Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Miner.* 23: 471-485.
 31. CATHELINÉAU M., NIEVA D., 1985. A chlorite solid solution geothermometer. *Contrib. Min. Pet.* 91: 235-244.
 32. CHAMLEY H., 1989. *Clay Sedimentology*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg: 623 p.

33. CLAUER N., ŚRODOŃ J., FRANČO J., ŠUCHA V., 1997. K-Ar dating of illite fundamental particles separated from illite-smectite. *Clay Miner.* 32: 181-196.
34. COCKS L.R.M., 2002. Key Lower Palaeozoic faunas from near the Trans-European Suture Zone. In: Winchester J.A., Pharaoh T.C. and Verniers J. (eds), *Palaeozoic Amalgamation of Central Europe*. Geological Society, London, Special Publications, 201: 37-46.
35. COCKS L.R.M., TORSVIK T.H., 2005. Baltica from the late Precambrian to mid-Palaeozoic times: the gain and loss of terrane's identity. *Earth-Science Reviews* 72: 39-66.
36. COMPSTON W., SAMBRIDGE M.S., REINFRANK R.F., MOCZYDLOWSKA M., VIDAL G., CLAEISSON S., 1995. Numerical ages of volcanic rocks and the earliest faunal zone within the Late Precambrian of east Poland. *J. Geol. Soc. London* 152: 599-611.
37. DADLEZ R., GRAD M., GUTERCH A., 2005. Crustal structure below the Polish Basin: is it composed of proximal terranes derived from Baltica? *Tectonophysics* 411: 111-128.
38. DALLA TORRE M., STERN W.B., FREY M., 1994. Determination of white K-mica polytype ratio-comparison of different XRD methods. *Clay Minerals* 29, 717-726.
39. DANIELS E.J., ALTANER S.P., 1990. Clay mineral authigenesis in coal and shale from Anthracite region, Pennsylvania. *Am. Miner.* 75: 825-839.
40. DE CARITAT P., HUTCHEON I., WALSHE J. L., 1993. Chlorite geothermometry: a review. *Clays Clay Miner.* 41: 219-239.
41. DONG H., PEACOR D.R., 1996. TEM observations of coherent stacking relations in smectite, I/S and illite of shales: evidence for MacEwan crystallites and dominance of 2M₁ polytypism. *Clays Clay Miner.* 44: 257-275.
42. DRITS V.A., PLANCON B.A., SAKHAROV B.A., BESSON G., TSIPURSKY S.I., TCHOUBAR C., 1984. Diffraction effects calculated for structural models of K-saturated montmorillonite containing different types of defects. *Clay Miner.* 19: 541-561.
43. DRITS V., LINDGREEN H., SALYN A.L., 1997a. Determination of the content and distribution of fixed ammonium in illite-smectite by X-ray diffraction; application to North Sea illite-smectite. *Am. Miner.* 82: 79-87.
44. DRITS V., SAKHAROV B., LINDGREEN A.H., SALYN A., 1997b. Sequential structure transformation of illite-smectite-vermiculite during diagenesis of Upper Jurassic shales from the North Sea and Denmark. *Clay Minerals* 32: 351-371.
45. DRITS V., ŚRODOŃ J., EBERL D.D., 1997c. XRD measurement of mean crystal thickness of illite and illite/smectite: reappraisal of the Kübler index and the Scherrer equation. *Clays Clay Miner.* 45: 461-475.
46. DRITS V., EBERL D.D., ŚRODOŃ J., 1998. XRD measurement of mean thickness, thickness distribution and strain for illite and illite-smectite crystallites by the Bertaut-Warren-Averbach technique. *Clays Clay Miner.* 46: 38-50.

47. DUDEK T., 2001. Diagenetic evolution of illite/smectite in the Miocene shales from the Przemyśl area (Carpathian Foredeep). Ph.D. thesis. Instytut Nauk Geologicznych PAN, 155 pp.
48. DUDEK T., ŚRODOŃ J., 1996. Identification of illite/smectite by X-ray powder diffraction taking into account the lognormal distribution of crystal thickness. *Geol. Carpathica-Clays* 5: 21-32.
49. DUDEK T., ŚRODOŃ J., EBERL D.D., ELSASS F., UHLIK P., 2002. Thickness distribution of illite crystals in shales. I: X-ray diffraction vs. High-resolution transmission electron microscopy measurements. *Clays Clay Miner.* 50: 562-577.
50. DUNOYER DE SEGONZAC G., 1970. The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism: a review. *Sedimentology* 15: 281-346.
51. ĐUROVIČ S., DORNBERGER-SCHIFF K., WEISS Z., 1983. Chlorite polytypism. I. OD interpretation and polytype symbolism of chlorite structures. *Acta Cryst.* B39: 547-552.
52. DZIADZIO P., JACHOWICZ M., 1996: Budowa podłoża utworów mioceńskich na SW od wyniesienia Lubaczowa. *Prz. Geol.* 44: 1124-1130.
53. DZIADZIO P., MASŁOWSKI E. i PROBULSKI J., 1996: Charakterystyka geologiczna utworów kambru w obszarze Nowa Sarzyna - Księżpól – Lubaczów – Załazie (NE część zapadliska przedkarpackiego). *Arch. BG Geonafta, Gorlice.*
54. EBERL D.D., 1984. Clay mineral formation and transformation in rocks and soils: *Philosophical Transactions of The Royal Society of London A*, v. 311, p. 241-257.
55. EBERL D.D., 2003. User's Guide to Rockjock – A program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data. U.S. Geological Survey Open-File Report 03-78, 1-46.
56. EBERL D.D., HOWER J., 1976. Kinetics of illite formation. *Geol. Soc. Am. Bull.* 87: 1326-1330.
57. EBERL D.D., NUESCH R., ŠUCHA V., TSIPURSKY S., 1998. Measurement of fundamental illite particle thicknesses by X-ray diffraction using PVP-10 intercalation. *Clays Clay Miner.* 46: 89-97.
58. EHRENBERG S.N., 1993. Preservation of anomalously high porosity in deeply buried sandstones by grain-coating chlorite: Examples from the Norwegian Continental Shelf. *AAPG Bull.* 77: 1260-1286.
59. EGGLETON R. A., BAILEY S. W., 1967. Structural aspects of dioctahedral chlorite. *Amer. Mineral.* 52: 673-689.
60. ELLIOT W.C., ARONSON J.J., 1987. Alleghenian episode of K-bentonite illitization in the southern Appalachian Basin. *Geology* 15: 735 – 739.
61. ELLIOT W.C., MATISOFF G., 1996. Evaluation of kinetic models for the smectite to illite transformation. *Clays Clay Miner.* 44: 77-87.

62. ESSENE E.J., PEACOR D.R., 1995. Clay mineral thermometry: a critical perspective. *Clays Clay Miner.* 43: 540-553.
63. FOSCOLOS A.E., KODAMA H., 1974. Diagenesis of clay minerals from Lower Cretaceous shales of north eastern British Columbia. *Clays Clay Miner.* 22: 319-335.
64. FREY M., 1969. A mixed-layer paragonit/phengite of low-grade metamorphic origin. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 14: 63-65.
65. FREY M., 1987. *Low Temperature Metamorphism*. Blackie&Son Ltd., New York: 350 p.
66. FREY M., ROBINSON D., 1999. *Low-Grade Metamorphism*. Blackwell Science, Cambridge: 313 p.
67. GAWLICK H.J., KRYSSTYN L., LEIN R., 1994. Conodont colour alteration indices: Palaeotemperatures and metamorphism in the Northern Calcareous Alps – a general view. *Geol. Rundsch.* 83: 660-664.
68. GLASMANN J.R., LARTER S., BRIEDIS N.A., LUNDEGARD P.D., 1989. Shale diagenesis in the Bergen High area, North Sea. *Clays Clay Miner.* 3: 97-112.
69. GŁOWACKI E., KARNKOWSKI P., ŻAK C., 1963. Prekambr i kambr w podłożu przedgórz Karpat środkowych i w górach Świętokrzyskich. *Rocz. PTG* 33 (3): 320-335.
70. GŁUSZEK A., 1994. Skamieniałości śladowe z otworu Wola Zaleska-1. *Arch. BG Geonafra-Gorlice*.
71. GRAD M., GUTERCH A., KELLER G. R., JANIK T., HEGEDŰS E., VOZÁR J., ŚLĄCZKA A., TIIRA T., YLINIEMI J., 2006. Lithospheric structure beneath trans-Carpathian transect from Precambrian platform to Pannonian basin: CELEBRATION 2000 seismic profile CEL05. *J. Geophys. Res.*, 111.
72. GRATHOFF G.H., MOORE D.M., 1996. Illite polytype quantification using WILD-FIRE[®] calculated X-ray diffraction patterns. *Clays Clay Miner.* 44: 835-842.
73. GRATHOFF G.H., MOORE D.M., 2002. Characterization of the Waukesha Illite: A mixed-polytype illite in the Clay Mineral Society repository. *Am. Miner.* 87: 1557 - 1563.
74. GUTERCH A., GRAD M., KELLER G.R., POSGAY K., VOZAR J., ŠPIČAK A., BRÜCKL E., HAJNAL Z., THYBO H., SELVI O., 2003. CELEBRATION 2000 seismic experiment. *Stud. Geophys. Geod.* 47: 659-670.
75. GUTERCH A., GRAD M., 2006. Lithospheric structure of the TESZ in Poland based on modern seismic experiments. *Geol. Quart.* 50: 23–32.
76. GUINIER A., BOKIJ G.B., BOLL-DORNBERGER K., COWLEY J.M., DUROVIC S., JAGODZINSKI H., KRISHNA P., DE WOLFF P.M., ZVYAGIN B.B., COX D.E., GOODMAN P., HAHN T., KUCHITSU K., ABRAHAMS S.C., 1984. Nomenclature of polytype structures. Report of the International Union of Crystallography Ad-Hoc Committee on the Nomenclature of Disordered, Modulated and Polytype Structures. *Acta Crystallogr.* A40, 399-404.

77. GÜVEN N., 1991. On a definition of illite/smectite mixed-layer. *Clays Clay Miner.* 39: 661-662.
78. HAKENBEG M., 1997. Stosunek dyslokacji świętokrzyskiej do głębokości występowania powierzchni Moho. *Prz. Geol.* 45: 95-96.
79. HALL P.L., 1994. Physical and chemical aspects of the development of overpressuring in sedimentary environments. *Clay Miner.* 29: 425-438.
80. HAYES J.B., 1970. Polytypism of chlorite in sedimentary rocks. *Clays Clay Miner.* 18: 285-306.
81. HILLIER S., VELDE B., 1991. Octahedral occupancy and the chemical composition of diagenetic (low-temperature) chlorites. *Clay Miner.* 26: 149-168
82. HOWER J., ESLINGER E.V., HOWER M.E., PERRY E.A., 1976. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. *Geol. Soc. Am. Bull.* 87: 725-737.
83. HUANG W-L, LONGO J.M, PEVEAR D.R., 1993. An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer. *Clays Clay Miner.* 41: 149-162.
84. HUNZINKER J.C., FREY M., CLAUER N., FRIEDRICHSEN H., FLEHMIG W., HOCHSTRASSER K., ROGGWILER P., SCHWANDER H., 1986. The evolution of illite to muscovite: mineralogical and isotopic data from the Glarus Alps, Switzerland. *Contrib. Mineral. Petrol.* 92: 157-180.
85. INOUE A., KOHYAMA N., KITAGAWA R., WATANABE T., 1987. Chemical and morphological evidence for the conversion of smectite to illite. *Clays Clay Miner.* 35: 111-120.
86. JACHOWICZ-ZDANOWSKA M., 2011. Organic microfossil assemblages from the late Ediacaran rocks of the Małopolska Block, southeastern Poland. *Geological Quarterly*, 55 (2): 85-94.
87. JACHOWICZ M., ŻELAŻNIEWICZ A., BUŁA Z., BOBIŃSKI W., HABRYN R., MARKOWIAK M., ŻABA J., 2002. Geneza i pozycja stratygraficzna podkambryjskich i podordowickich anchimetamorficzných skał w południowej Polsce – przedpole orogenu neoproterozoicznego? *Arch. Państw. Inst. Geol., Sosnowiec.*
88. JACKSON M. L., 1969. *Soil chemical analysis - Advanced course: 2nd ED.* Published by the author. University of Wisconsin, Madison, USA.
89. JAWOR E., 1970. Wgłębna budowa geologiczna obszaru na wschód Krakowa. *Acta Geol. Pol.* 20: 709-769.
90. JAWOROWSKI K., SIKORSKA M., 2006. Łysogóry Unit (Central Poland) versus East European Craton – application of sedimentological data from Cambrian siliciclastic association. *Geol. Quart.* 50: 77-88.

91. JEANS C.V., FISHER M.J., MERRIMAN R.J., 2005. Origin of the clay mineral assemblages in the Germanic facies of the English Trias: application of the spore colour index method. *Clay Miner.* 40: 115-129.
92. JIANG W.T., PEACOR D., 1993. Formation and modification of metastable intermediate sodium potassium mica, paragonit and muscovite in hydrothermally altered metabasites from northern Wales. *Am. Mineral.* 78: 782-793.
93. JIANG W.T., PEACOR D., BUSECK P.R., 1994. Chlorite geothermometry? - Contamination and apparent octahedral vacancies. *Clays Clay Miner.* 42: 593-605.
94. JOHNS W.D., MCKALLIP T.E., 1989. Burial diagenesis and specific catalytic activity of illite-smectite clay from Vienna Basin Austria. *AAPG Bull.* 73: 472-482.
95. KARNKOWSKI P., 1963: Uwagi o budowie geologicznej wschodniej części polskich Karpat fliszowych w świetle głębokich wierceń. *Rocz. PTG* 33: 457-469.
96. KARNKOWSKI P., 1977. Wgłębne podłoże Karpat. *Przeg. Geol.* 25: 289-297.
97. KARNKOWSKI P., GŁOWACKI E., 1961. Geological structure of sub-miocene sediments of the middle Carpathian foreland (in Polish with English summary). *Kwart. Geol.*, 5 (2): 372-419.
98. KARPOVA G.V., 1969. Clay mineral post-sedimentary ranks in terrigenous rocks: *Sedimentology* 13: 5-20.
99. KICUŁA, WISER T., 1970. Osady prekambriu i lamprofiry w otworze wiertniczym Opatkowice-1. *Rocz. PTG* 40: 111-127.
100. KISH H., 1980. Incipient metamorphism of Cambro-Silurian clastic rocks from the Jämtland Supergroup, central Scandinavian Caledonides, western Sweden: illite crystallinity and "vitrinite" reflectance. *Journal of the Geological Society, London* 137: 271-288.
101. KISH H., 1980. Illite crystallinity and coal rank associated with lowest-grade metamorphism of the Tavayanne greywacke in the Helvetic zone of the Swiss Alps. *Eclogae. Geol. Helv.* 73: 753-777.
102. KISH H., 1991a. Illite crystallinity. *J. Metamorphic Geol.* 9: 665-670.
103. KISH H., 1991b. Development of slaty cleavage and degree of very low-grade metamorphism. *Journal of Metamorphic Geology* 9: 735-750.
104. KOBYŁECKA A., 1994. Diagenеза piaskowców fliszowych w wierceniu Kuźmina-1 na tle przeobrażeń skał ilastych. Praca magisterska, UJ.
105. KOTARBA M., ŚRODOŃ J., 2000. Diagenetic evolution of crystallite thickness distribution of illitic material in Carpathian shales, studied by the Bertaut-Warren-Averbach XRD method (MudMaster computer program). *Clay Miner.* 35: 383-391.
106. KOWALCZEWSKI Z., 1981. Litostratygrafia wendu w Górach Świętokrzyskich i niecce miechowskiej. *Przew. 53 Zjazdu Pol. Tow. Geol. w Kielcach:* 9-19.

107. KOWALCZEWSKI Z., 1990. Grubookruchowe skały kambru na środkowym południu Polski (litostratygrafia, tektonika, paleogeografia). Pr. Państw. Inst. Geol. 131: 1-82.
108. KOWALSKA S., 2001: The degree of diagenesis of the Cambrian and Vendian? rocks from the Małopolska Block. Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne. Zeszyt 18.
109. KOWALSKA S., 2009. Granica diagenetyzacji/anchimetamorfizmu w skałach najwyższego proterozoiku i kambru ze wschodniej części bloku małopolskiego wyznaczona na podstawie badań minerałów ilastych. Praca doktorska. Archiwum ING PAN.
110. KOWALSKA S., KRANC A., MAKSYM A. i ŚMIST P., 2000: Budowa geologiczna podłoża trzeciorzędu w północno-wschodniej części zapadliska przedkarpackiego, w rejonie Lubaczów-Biszczka. Nafta – Gaz 56 (3), 158-173.
111. KOWALSKA S. I INNI, 2000. Analiza stopnia zaawansowania diagenetyzacji w utworach podłoża miocenu na obszarze Pilzno-Sędziszów i ich korelacja z wynikami prac poszukiwawczych. Arch. IGNIG, Kraków.
112. KOZŁOWSKI K., ŁOPOT WŁ., 1989. Petrografia skał osadowych. Skrypt Uniwersytetu Śląskiego nr 440, 307 str.
113. KRÓLIKOWSKI C., 2006. Crustal-scale complexity of the contact zone between the Palaeozoic Platform and the East-European Craton in the NW Poland. Geol. Quart. 50: 33–42.
114. KÜBLER B., 1967. La cristallinité de l'illite et les zones tout à fait supérieures du métamorphisme. Étages Tectoniques, Colloque de Neuchâtel, 1966, Neuchâtel, Switzerland.
115. KÜBLER B., 1968. Evaluation quantitative du métamorphisme par la cristallinité de l'illite. Bulletin Centre Recherche Pau-SNPA 2.
116. LANSON B., CHAMPION D., 1991. The I/S-to-illite reaction in the late stage diagenesis. Am. J. Sci. 291: 473-506.
117. LEE J.H., AHN J.H., PEACOR D.R., 1985. Textures in layered silicates: progressive changes through diagenesis and low-temperature metamorphism. Journal of Sedimentary Petrology 55: 532-540.
118. LEVINSON A.A., 1955. Studies in the mica group: polytypism among illites and hydrous micas. Am Mineral 40: 41-49.
119. LI G., PEACOR D., MERRIMAN R.J., ROBERTS B., 1994. The diagenetic to low grade metamorphic evolution of matrix white micas in the system muscovite-paragonite in a mudrock from Central Wales, U.K. Clays Clay Miner. 42: 369-381.
120. LINDGREEN H., 1994. Ammonium fixation during illite-smectite diagenesis in Upper Jurassic shale, North Sea. Clay Miner. 29: 527-538.
121. LISTER J.S., BAILEY S.W., 1967. Chlorite polytypism: IV. Regular two-layer structures. Amer. Mineral. 52: 1614-1631.

122. LYNCH F. L., MACK L.E., LAND L.S., 1997. Burial diagenesis of illite/smectite in shales and the origins of authigenic quartz and secondary porosity in sandstones. *Geochimica Cosmochimica Acta* 61: 1995 - 2006.
123. ŁYDKA K., ORŁOWSKI ST., 1978. Sekwencja procesów petrograficznych osadów grupy świętokrzyskiej na tle podziałów lito- i biostratygraficznych. *Acta Geol. Pol.* 28: 537-546.
124. MAKSYM A, LISZKA B., PIETRUSIAK M., STARYSZAK G., ŚMIST P., 1998. Litostratygrafia i perspektywiczność dewonu w obszarze Bratkowice-Rzeszów. *Nafta-Gaz* 54: 289-293.
125. MALINOWSKI M., ŻELAŻNIEWICZ A., GRAD M., GUTERCH A., JANIK T., 2005. Seismic and geological structure of the crust in the transition from Baltica to Palaeozoic Europe in SE Poland – CELEBRATION 2000 experiment, profile CEL 02. *Tectonophysics* 401: 55-77.
126. MARKOWIAK M., 2004. Barwa skał wendyjskich i jej związek z metamorfizmem cz. I. *Pos. Nauk. PIG:* 31-33.
127. MAXWELL D.T., HOWER J., 1967. High-grade diagenesis and low-grade metamorphism of illite in the Precambrian Belt Series. *Am. Miner.* 52: 843-857.
128. MCDOWELL S.D., ELDERS W.A., 1980. Authigenic layer silicate minerals in borehole Elmer 1, Salton Sea geothermal field, California, U.S.A. *Contrib. Mineral. Petrol.* 74: 293–310.
129. MERRIMEN R.J., FREY M., 1999. Patterns of very low-grade metamorphism in metapelitic rocks. In: *Low-Grade Metamorphism*. M. Frey and D. Robinson (eds.). Blackwell Science, Cambridge: 61-107.
130. MERRIMEN R.J., PEACOR D.R., 1999. Very low-grade metapelites: mineralogy, microfabrics and measuring reaction progress. In: *Low-Grade Metamorphism*. M. Frey and D. Robinson (eds.). Blackwell Science, Cambridge: 10-60.
131. MERRIMEN R.J., ROBERTS B., 1985. A survey of white mica crystallinity and polytypes in pelitic rocks of Snowdonia and Llyn, North Wales. *Mineral. Mag.* 49: 305-319.
132. MERRIMAN R.J., ROBERTS B., PEACOR D.R., HIRONS S.R., 1995. Strain-related differences in the crystal growth of white mica and chlorite: a TEM and XRD study of the development of metapelite microfabrics in the Southern Uplands thrust terrane, Scotland. *Journal of Metamorphic Geology* 13: 559-576.
133. MEUNIER A., LANSON B., BEAUFORT D., 2000. Vermiculitization of smectite interfaces and illite layer growth as a possible dual model for illite-smectite illitization in diagenetic environments: a synthesis. *Clay Miner.* 35: 573-586.
134. MEUNIER A., VELDE B., 2004. *Illite*. Springer, Berlin, 1-286.
135. MOORE D.M., REYNOLDS R.C., 1997. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford, University Press, Second Edition.

136. MORYC WŁ., 1961. Budowa geologiczna rejonu Lubaczowa. *Rocz. PTG* 31: 46-79.
137. MORYC WŁ., 1992. Budowa geologiczna utworów podłoża miocenu w rejonie Sędziszów Młp. – Rzeszów i ich perspektywność. *Nafta-Gaz* 52: 205-223.
138. MORYC WŁ., 1996. Budowa Geologiczna podłoża miocenu w rejonie Pilzno-Dębica-Sędziszów Młp. *Nafta-Gaz*. 52: 521-550.
139. MORYC WŁ., 2006. Budowa geologiczna podłoża miocenu w rejonie Kraków-Pilzno. Cz. I. Prekambr i paleozoik (bez permu). *Nafta-Gaz* 5: 197-216.
140. MORYC WŁ., ŁYDKA K., 2000. Sedimentation and tectonics of the Upper Proterozoic-Lower Cambrian deposits of the southern Małopolska Massif (SE Poland). *Kwart. Geol.* 44: 47-58.
141. MYSTKOWSKI K., ŚRODOŃ J., ELSASS F., 2000. Mean thickness and thickness distribution of smectite crystallites. *Clay Miner.* 35: 545-557.
142. NADEAU P.H., 1985. The physical dimensions of fundamental clay particles. *Clay Miner.* 20: 499-514.
143. NADEAU P.H., 2000. The Sleipner Effect: a subtle relationship between the distribution of diagenetic clay, reservoir porosity, permeability, and water saturation. *Clay Miner.* 35: 185-200.
144. NADEAU P.H., TAIT J.M., MCHARDY W.J., WILSON M.J., 1984a. Interstratified XRD characteristics of physical mixtures of elementary clay particles. *Clay Miner.* 19: 67-76.
145. NADEAU P.H., WILSON M.J., MCHARDY W.J., TAIT J.M., 1984b. Interstratified clays as fundamental particles. *Science* 225: 923-925.
146. NADEAU P.H., WILSON M.J., MCHARDY W.J., TAIT J.M., 1985. The conversion of smectite to illite during diagenesis: evidence from some illitic clays from bentonites and sandstones. *Mineral. Mag.* 49: 393-400.
147. NAWROCKI J., POPRAWA P., 2006. Development of Trans-European Suture Zone in Poland: from Ediacaran rifting to early Paleozoic accretion. *Geol. Quart.* 50: 59-76.
148. NAWROCKI J., DUNLAP J., PECSKAY Z., KRZEMIŃSKI L., ŻYLIŃSKA A., FANNING M., KOZŁOWSKI W., SALWA S., SZCZEPANIK Z., TRELA W., 2007. Late Neoproterozoic to Early Palaeozoic palaeogeography of the Holy Cross Mountains (Central Europe): an integrated approach. *Journal of the Geological Society of London* 164: 405-423.
149. NESCIERUK P., WÓJCIK A., MALATA T., ALEKSANDROWSKI P., 2007. Tektoniczne struktury deformacyjne w łańcach krakowieckich sarmatu w Wylewie k. Sieniawy (zapadlisko przedkarpackie): świadectwo młodej przesuwczej aktywności podłoża miocenu. *Przegląd Geologiczny* 55: 690-698.
150. OBUCHOWICZ Z., TOKARSKI A., WDOWIARZ ST., 1958. Struktura Lubaczowa. *Nafta* 14: 1-5.

151. PEACOR D., 1992. Diagenesis and low grade metamorphism of shales and slates. In: *Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy*. P.R. Buseck (eds). Mineralogical Society of America. Reviews in Mineralogy 27: 335-380.
152. PHAROAH T.C., 1999. Palaeozoic terranes and their lithospheric boundaries within the Trans-European Suture Zone (TESZ): a review. *Tectonophysics* 314: 17-41.
153. POLLASTRO R.M., 1993. Considerations and applications of the illite/smectite geothermometer in hydrocarbon bearing rocks of Miocene to Mississippian age. *Clays Clay Miner.* 41: 119-133.
154. POLLASTRO R.M., BARKER C.H.E., 1986. Application of clay-mineral, vitrinite reflectance, and fluid inclusion studies to the thermal and burial history of the Pinedale anticline, Green River Basin, Wyoming. In: *Roles of Organic Matter in Sediment Diagenesis*. D.L. Gautir (eds.). Soc. Econ. Paleontol. Mineral. Spec. Publ. 38: 73 – 83.
155. POWERS M.C., 1967. Fluid-release mechanisms in compacting marine mudrocks and their importance in oil exploration. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* 51: 1240-1254.
156. POŻARYSKI W., 1991. The strike-slip terrane model for the North German-Polish Caledonides. *Pub. Institut. Geophys., Pol. Acad. Sc., A-19*: 3-15.
157. POŻARYSKI WŁ., VIDAL G., BROCHWICZ-LEWIŃSKI W., 1981. Some New data on the Lower Cambrian at S margin of the Holy Cross Mts. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Terre* 27: 165-174.
158. PRICE K.L., MCDOWELL S.D., 1993. Illite/smectite geothermometry of the Proterozoic Oronto Group, Midcontinent Rift System. *Clays Clay Miner.* 41: 134-147.
159. RAUSELL-COLOM J. A., WIEWIÓRA A., MATE SANZ E., 1991. Relationship between composition and d_{001} for chlorite. *American Mineralogist* 76: 1373-1379.
160. REYNOLDS R.C. Jr., 1963. Potassium-rubidium ratios and polytypism in illites and microclines from the clay size fractions of proterozoic carbonate rocks. *Geochim Cosmochim Acta* 27: 1097-1112.
161. REYNOLDS R.C. Jr., 1980. Interstratified Clay Minerals. In *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Diffraction Identification*. G.W. Brindley and G. Brown, eds., Monograph No. 5, Mineralogical Society, London, 249-304.
162. REYNOLDS R.C. Jr., 1985. NEWMOD[□] a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays. R.C Reynolds, 8 Brook Dr., Hanover, New Hampshire.
163. REYNOLDS R.C. Jr., 1992. X-ray diffraction studies of illite/smectite from rocks, <1 μ m randomly oriented powders, and <1 μ m oriented powder aggregates: the absence of laboratory-induced artifacts. *Clays Clay Miner.* 40: 387-396.
164. REYNOLDS R.C. Jr., 1994. WILDFIRE[□]: A computer program for calculation of three-dimensional X-ray diffraction patterns for mica polytypes and their disordered variations. Hanover, NH: RC Reynolds, Jr, 8 Brook Rd.

165. REYNOLDS R.C. JR., HOWER J., 1970. The nature of interlayering in mixed-layer illite-montmorillonites. *Clays Clay Miner.* 18: 25-36.
166. RYAN P.C., REYNOLDS R.C., 1996. The origin and diagenesis of grain-coating serpentine?chlorite in Tuscaloosa Formation sandstone. *Am. Miner.* 81: 213-225.
167. RYKA W., MALISZEWSKA A., 1991. Słownik petrograficzny. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa: 416 p.
168. SAMSONOWICZ J., 1955. O górnym prekambry (ryfeju) w Polsce. *Prz. Geol.* 3: 588-589.
169. SANDLER A., HARLAVAN Y., 2006. Early diagenetic illitization of illite-smectite in Cretaceous sediments (Israel): evidence from K-Ar dating. *Clay Minerals* 41: 637-658.
170. SATO T., MURAKAMI T., WATANABE T., 1996. Change in layer charge of smectites and smectite layers in illite/smectite during diagenetic alteration. *Clays Clay Miner.* 44: 460-469.
171. SCHMID R., FETTES D., HARTE B., DAVIS E., DESMONS J., MEYER-MARSILIUS H-J. and SIIVOLA J., 2007. A systematic nomenclature for metamorphic rocks: 1. How to name a metamorphic rock. Recommendations by the IUGS Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks. SCMR website (www.bgs.ac.uk/SCMR).
172. SHATA S., HESSE R., MARTIN R.F., VALI H., 2003. Expandability of anchizone illite and chlorite: Significance for crystallinity development in the transition from diagenesis to metamorphism. *Am. Mineral.* 88: 748-762.
173. SHIROZU H., BAILEY S.W., 1965. Chlorite polytypism: III. Crystal structure of an orthohexagonal iron chlorite. *Amer. Mineral.* 50: 868-885.
174. SHIROZU H., BAILEY S.W., 1966. Crystal structure of a two-layer Mg-vermiculite. *Amer. Mineral.* 51: 1124-1143.
175. SMULIKOWSKI W., DESMONES J., HARTE B., SASSI F.P. and SCHMIDT R., 2007. A systematic nomenclature for metamorphic rocks: 2. Types, grade and facies of metamorphism. Recommendations by the IUGS Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks. SCMR website (www.bgs.ac.uk/SCMR).
176. STEMULAK J., JAWOR E., 1963. Wgłębna budowa geologiczna przedgórz Karpát w obszarze na zachód od Dunajca i Wisły. *Kwart. Geol.* 7: 169-186.
177. STOCH L., 1970. Minerale ilaste. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
178. STONE P., KIMBELL G.S., HENNEY P.J., 1997. Basement control on the location of strike-slip shear in the Southern Uplands of Scotland. *Journal of the Geological Society, London* 154: 141-144.
179. SZCZEPANIK Z., 1997. Preliminary results of thermal alternations of the Cambrian acritarchs in the Holy Cross Mts. *Geol. Quart.* 41: 257-264.
180. SZCZEPANIK Z., TRELA W., SALWA S., 2004. Kambr górny we wschodniej części regionu kieleckiego Gór Świętokrzyskich - komunikat wstępny. *Prz. Geol.* 52: 895-898.

181. ŠUCHA V., KRAUS I., GERTHOFFEROVA H., PETES J., SEREKOVA M., 1993. Smectite to illite conversion in bentonites and shales of the East Slovak Basin. *Clay Miner.* 28, 243-253.
182. ŚRODOŃ J., 1980. Precise identification of illite/smectite interstratification by X-ray powder diffraction. *Clays Clay Miner.* 28: 401-411.
183. ŚRODOŃ J., 1981. X-ray identification of randomly interstratified illite/smectite in mixtures with discrete illite. *Clay Miner.* 16: 297-304.
184. ŚRODOŃ J., 1984. X-ray powder diffraction identification of illitic materials. *Clays Clay Miner.* 32: 337-349.
185. ŚRODOŃ J., 1987. Diagenetic alteration of clay minerals in Kuźmina-1 profile and the position of oil window. Unpublished report (in Polish), 1-18.
186. ŚRODOŃ J., 1995. Reconstruction of maximum paleotemperatures at present erosional surface of the Upper Silesia Basin, based on the composition of illite/smectite in shales. *Studia Geol. Pol.* 108: 9-20.
187. ŚRODOŃ J., 1996. Minerale ilaste w procesach diagenety. *Przegląd Geologiczny* 44: 604-607.
188. ŚRODOŃ J., 1999. Nature of mixed-layer clays and mechanism of their formation and alteration. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 27: 19-53.
189. ŚRODOŃ J., 2007. Illitization of smectite and history of sedimentary basins. In: *Invited Lectures of the 11th EUROCLAY Conference, Aveiro, Portugal*: 74-82.
190. ŚRODOŃ J., ANDREOLI C., ELSASS F., ROBERT M., 1990. Direct HRTEM measurement of expandability of mixed-layer illite/smectite in bentonite rock. *Clays Clay Miner.* 38: 373-379.
191. ŚRODOŃ J., KOTARBA M., BIROŃ A., SUCH P., CLAUER N., WÓJTOWICZ A., 2006. Diagenetic history of the Podhale-Orava basin and the underlying Tatra sedimentary structural units (Western Carpathians): evidence from XRD and K-Ar of illite-smectite. *Clay Minerals* 41: 747-770.
192. ŚRODOŃ J., EBERL D.D., 1984. Illite. In *Micas. Reviews in Mineralogy* 13, ed. S.W. Bailey, pp. 495-544. Washington, DC: Mineral. Soc. Am.
193. ŚRODOŃ J., EBERL D.D., DRITS V., 2000. Evolution of fundamental particle size during illitization of smectite and implications for the illitization mechanism. *Clays Clay Miner.* 48: 446-459.
194. ŚRODOŃ J., ELSASS F., MCHARDY W.J., MORGAN D.J., 1992. Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles. *Clay Miner.* 27: 137-158.
195. TETTENHORST R.T., CORBATO C.E., 1993. Quantitative analysis of mixtures of 1M and 2M1 dioctahedral micas by X-ray diffraction. *Clays Clay Miner.* 41: 45-55.

196. TOMCZYK H., 1963. Ordowik i sylur w podłożu Zapadliska Przedkarpackiego. *Rocz. PTG* 33: 289-320.
197. TOMCZYK H., 2000. Główne fazy rozwoju Gór Świętokrzyskich. *Pr. Inst. Geogr. WSP w Kielcach* 4: 67-91.
198. VELDE B., MEDHIOUB M., 1988. Approach to chemical equilibrium in diagenetic chlorite. *Contrib. Mineral Petrol* 98: 122-127.
199. VELDE B., LANSON B., 1993. Comparison of I/S transformation and maturity of organic matter at elevated temperatures. *Clays Clay Miner.* 41: 178-183.
200. VELDE B., VASSEUR G., 1992. A kinetic model of the smectite-to-illite transformation based on diagenetic mineral series. *Am. Mineral.* 77: 967-976.
201. WAKSMUNDZKA M., 1995. Wykorzystanie materiału palinologicznego do określania stopnia metamorfizmu materii organicznej metodą TAI. *Prz. Geol.* 43: 107-109.
202. WALKER J., 1989. Polytypism of chlorite in very low grade metamorphic rocks. *Am. Miner.* 74: 738-743.
203. WALKER J. R., 1993. Chlorite polytype geothermometry. *Clays Clay Miner.* 41: 260-267.
204. WALKER J. R., THOMPSON G.R., 1990. Structural variations in chlorite and illite in a diagenetic sequence from the Imperial Valley, California. *Clays and Clay Minerals* 38: 315-321.
205. WALSH J.L., 1986. A six-component chlorite solid solution model and the conditions of chlorite formation in hydro- thermal and geothermal systems. *Econ. Geol.* 81: 681-703.
206. WARR L.N., 1996. Standardized clay mineral crystallinity data from the very low-grade metamorphic facies rocks of southern New Zealand. *European Journal of Mineralogy* 8: 115-127.
207. WARR L.N., GREILING R.O., ZACHRISSON E., 1996. Thrust related very low grade metamorphism in the marginal part of an orogenic wedge, Scandinavian Caledonides. *Tectonics* 15: 1213-1229.
208. WARR L.N., PRIMMER T.J., ROBINSON D., 1991. Variscan very low-grade metamorphism in southwest England: diastathermal and thrust-related origin. *Journal of Metamorphic Geology* 9: 751-764.
209. WARR L.N., RICE A.H.N., 1994. Interlaboratory standardization and calibration of clay mineral crystallinity and crystallite size data. *J. Metamorphic Geol.* 12: 141-152.
210. WEAVER C.E., 1989. Diagenesis, metamorphism. In *Clays, Muds and Shales. Developments in Sedimentology* 44, Elsevier, Amsterdam, Oxford: 417-520.
211. WEBER K., 1981. Kinematic and metamorphic aspects of cleavage formation in very low-grade metamorphic slates. *Tectonophysics* 78: 291-306.

212. WEISS Z., 1991. Interpretation of chemical composition and X-ray diffraction patterns of chlorites. *Geologica Carpathica* 42: 93-104.
213. WEISS Z., ĐUROVIČ S., 1983. Chlorite polytypism. II. Classification and X-ray identification of trioctahedral polytypes. *Acta Cryst. B39*: 552-557.
214. WENSAAS L., SHOW H.F., GIBBONS K., AAGAARD P., DYPVIC H., 1994. Nature and causes of overpressuring in mudrocks of the Gullfaks Area, North Sea. *Clay Miner.* 29: 439-450.
215. WHITNEY G., 1990. Role of water in the smectite-to-illite reaction. *Clays Clay Miner.* 41: 219-239.
216. WHITNEY C., 1990. Role of water in the smectite-to-illite reaction. *Clays and Clay Minerals*, 38: 343-350.
217. WHITNEY G., VELDE B., 1993. Changes in particle morphology during illitization: an experimental study. *Clays Clay Miner.* 41: 209-218.
218. WIESER T., 1967. Charakterystyka petrograficzna odwiertu Cisowa IG-1. *Kwart Geol.* 11: 451-453.
219. WIESER T., 1989. Petrografia skał podłoża i pokrywy mioceńskiej z otworu wiertniczego Kuźmina-1. *Kwartalnik Geologiczny* 33: 363-364.
220. WIESER T., OLSZEWSKA B., 1988. Konsultacja i opracowanie stratygrafii i petrografii dolnego odcinka odwiertu Kuźmina-1. Unpublished report.
221. WIEWIÓRA A., WEISS Z., 1990. Crystallochemical classifications of phyllosilicates based on the unified system of projection of chemical composition: II. The chlorite group. *Clay Minerals* 25: 83-92.
222. WIEWIÓRA A., WILAMOWSKI A., 1996. The relationship between composition and b for chlorite. *Geologica Carpathica - Series Clays* 5: 79-87.
223. WIEWIÓRA A., WILAMOWSKI A., ŁĄCKA B., KUŹNIARSKI M., GRABSKA D., 1998. Chamosite from oolitic ironstones: the necessity of a combined XRD-EDX approach. *Can. Mineral.* 36: 1547-1557.
224. WINCHESTER J.A., PHARAOH T.C., VERNIERS J., 2002. Paleozoic amalgamation of Central Europe: an introduction and synthesis of new results from recent geological and geophysical investigation. In: Winchester J.A., Pharaoh T.C., Verniers J. (eds): *Palaeozoic amalgamation of Central Europe*. Geological Society, London, Special Publications, 201: 1-18.
225. YARDLEY B. W.D., 1989: *An Introduction to Metamorphic Petrology*. Longman Earth Science Series. New York.
226. YODER H.S., EUGSTER H.P., 1955. Synthetic and natural muscovites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 8: 225 - 280
227. ZANE A., SASSI R., GUIDOTTI C.V., 1998. New data on metamorphic chlorite as a petrogenetic indicator mineral, with special regard to greenschist- facies rocks. *Can. Mineral.* 36: 713-726.

227. ŻABA J., 1999. Ewolucja strukturalna utworów dolnopaleozoicznych w strefie granicznej bloków górnośląskiego i małopolskiego. Pr. Państw. Inst. Geol. 166: 1-162.
228. ŻELAŹNIEWICZ A., 1998. Rodinian-Baltican link of the Neoproterozoic orogen in southern Poland. Acta Universitatis Carolinae, Geologica 42: 509–515.