

Maja Mroczkowska-Szerszeń, Sylwia Kowalska, Anna Przelaskowska
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Zastosowanie analizy spektroskopowej w podczerwieni w badaniach skał z pogranicza diagenety i anchimetamorfizmu

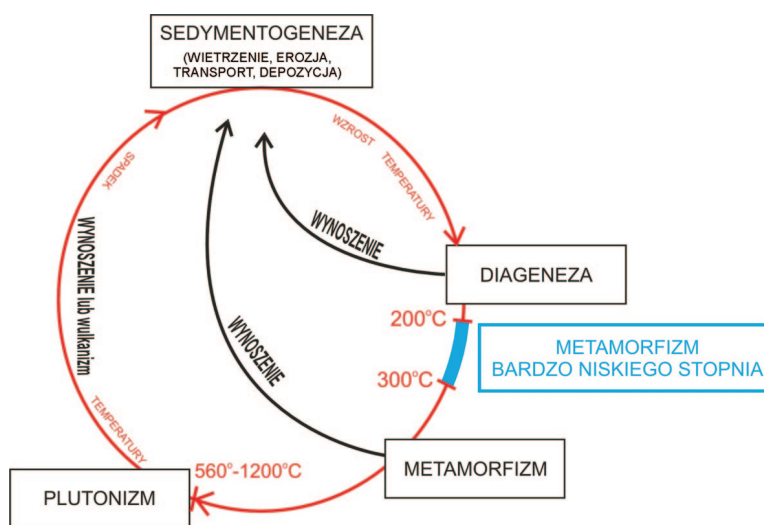
Wstęp

Luźne osady w miarę wzrostu ich pograżania pod naciskiem kolejnych warstw i związanego z tym wzrostu temperatury podlegają całemu szeregowi procesów, zarówno mechanicznych, jak i chemicznych, które przekształcają je w skały. W niższym zakresie temperatur proces ten określany jest mianem diagenety, w wyższym – metamorfizmu.

Przejęcie 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** (w skrócie VLGM, ang. *very low grade of metamorphism*). Temperatura początkowa metamorfizmu bardzo niskiego stopnia jest różna dla skał o odmiennej litologii [1]. Dla skał pelitycznych strefa przejściowa diagenety/metamorfizm mieści się w przybliżeniu w przedziale temperatur $200\div 300^{\circ}\text{C}$ i ciśnieniu $2\div 3$ kbar (rysunek 1) [6, 7].

W skałach pelitycznych, w strefie przejściowej pomiędzy późną diagenetą a metamorfizmem niskiego stopnia, brak jest makroskopowych oznak postępujących przeobrażeń termicznych, jakie stosowane są jako diagnostyczne przy klasyfikacji typowych skał metamorficznych [13]. Obserwuje się w nich natomiast stopniową transformację właściwości tzw. materiału illitowego stanowiącego mieszaninę drobnokrystalicznego materiału detrytycznego i diagenetycznego.

Zaproponowano kilka parametrów pozwalających określać stopień przeobrażeń termicznych w oparciu o badania instrumentalne materiału illitowego [7]. Większość z nich bazowała na pomiarach rentgenowskich, np.: indeks Weavera [17], indeks Küblera [11] czy indeks Webera [18]. Najczęściej stosowanym parametrem stał się indeks Küblera [6], wyznaczany jako szerokość połówkowa refleksu 001 illitu, na dyfraktogramie rentgenowskim frakcji $< 2\ \mu\text{m}$. W oparciu o indeks Küblera pomiędzy diagenetą i metamorfizmem wydziela się strefę przejściową nazwaną anchimetamorfizmem albo anchizoną, przyjmując wartości graniczne 0,42 i $0,25\ \Delta 2\theta$ [1]. W 1994 roku Warr i Rice [16] wprowadzili wzorce CIS (ang. *Crystallinity*



Rys. 1. Diagenety i metamorfizm jako etapy jednego cyklu diastroficzno-sedymentacyjnego ([10], według [4] zmodyfikowane)

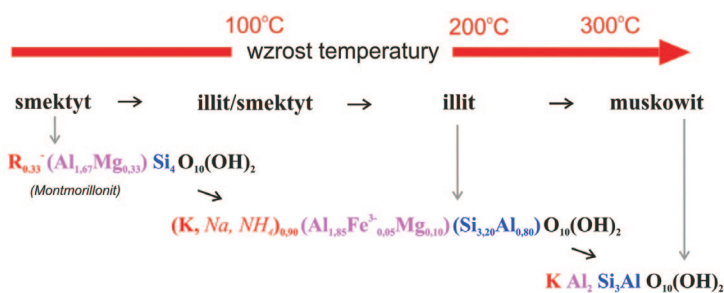
Index Standards) pozwalające na kalibrację danych uzyskiwanych w poszczególnych laboratoriach badawczych do oryginalnej skali Küblera.

W późniejszym czasie Flehmig [5] opracował również parametr oparty o badania spektroskopowe w podczerwieni, tzw. indeks Flehmiga. Indeks ten stanowi stosunek względnej intensywności pasm opisujących drgania: wiązań (Al-O-Si), których maksimum leży około 750 cm^{-1} do pasm pochodzących od wiązań grup hydroksylowych (O-H) z maksimum w częstotliwości około 3630 cm^{-1} . Nie zyskał on

jednak, jak dotąd, zbyt wielu zwolenników. Dobrą korelację pomiędzy indeksem Flehmiga a indeksem Küblera uzyskali Hunziker i in. [8]. W ostatnim czasie zastosowali go też z powodzeniem Bayan i Hower [2]. Ze względu na znaczne postępy w technice pomiarowej w podczerwieni uznano, że warto jednak wrócić do tego parametru. Celem wykonanych badań była kalibracja indeksu Flehmiga z wykorzystaniem wzorców stosowanych do kalibracji indeksu Küblera, Warra i Rice'a [16] oraz analiza ograniczeń stosowalności obu parametrów.

Proces illityzacji smektytu jako paleotermometr

Głównymi składnikami materiału illitowego są minerały z grupy illitu. W procesie illityzacji smektytu, pod wpływem temperatury, smektyt ulega stopniowo przeobrażeniu w illit, poprzez minerał mieszanopakietowy illit/smektyt, a w zakresie temperatur $200\text{--}300^\circ\text{C}$ illit ulega rekryształizacji w muskowit (rysunek 2). Kolejne powstające fazy charakteryzują się rosnącym stopniem uporządkowania struktury.



Rys. 2. Kolejne stadia procesu illityzacji smektytu

W trakcie procesu illityzacji smektytu przeobrażeniom strukturalnym towarzyszy gruntowna przebudowa krystalochemiczna materiału illitowego. Wybrane wzory chemiczne faz skrajnych i przejściowych powyższego procesu

w celu zobrazowania zmian, jakie muszą zajść w składzie chemicznym w trakcie transformacji materiału illitowego wraz ze wzrostem temperatury, podano na rysunku 2. Wzór montmorillonitu zaczerpnięto z opracowania Moore'a i Reynoldsa [12], a wzór illitu z publikacji Środonia i in. [15]. Literą *R* w powyższych wzorach oznaczono kationy wymienne mogące występować w przestrzeni międzypakietowej smektytów. Kolorami wyróżniono kolejno: czerwony – kationy występujące w przestrzeni międzypakietowej, różowy – kationy warstwy oktaedrycznej, niebieski – kationy warstwy tetraedrycznej, czarny – tlen i woda.

Indeks Küblera „widzi” stopniowy zanik pakietów pęczniejących i wzrost wielkości krystalitów illitu prowadzący w końcu do jego rekryształizacji w muskowit, co daje efekt zmniejszania się szerokości połówkowej refleksy 001 illitu. Indeks Flehmiga wykorzystuje fakt, że w trakcie postępu procesu illityzacji smektytu i rekryształizacji illitu w muskowit obserwuje się stopniowy wzrost ilości podstawień krzemu przez glin w warstwie tetraedrycznej, a równolegle – spadek ilości jonów hydroksylowych w warstwie oktaedrycznej.

Materiał badawczy

Badania wykonano dla trzech grup próbek:

- wzorców CIS (ang. *Crystallinity Index Standards*) – otrzymanych od Warra i Rice'a [18], SW-1, SW-2, SW-4 i SW-6 we frakcji $< 2\ \mu\text{m}$ – w celu korelacji uzyskanych wyników ze skalą Küblera,
- czystego materiału diagenetycznego – dla bentonitów sylurskich; cztery próbki we frakcji $< 0,2\ \mu\text{m}$ – w celu sprawdzenia powtarzalności wyników dla stosunkowo najbardziej jednorodnego materiału badawczego,
- próbek testowych ze skał z rejonu, gdzie stwierdzono

obecność strefy anchimetamorficznej [10]: 10 próbek iłowców i metaiłowców ediakarskich we frakcji $< 2\ \mu\text{m}$.

Badania XRD wzorców i kalibracja metod

Do kalibracji indeksu Flehmiga względem indeksu Küblera użyto czterech próbek standardowych. Standardy krystaliczności SW1, SW2, SW4 i SW6 zostały wprowadzone przez Warra i Rice'a [16] w celu kalibracji pomiarów wykonywanych w różnych laboratoriach do oryginalnej

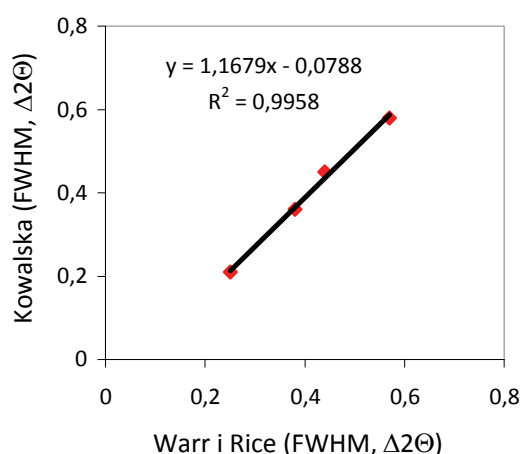
Tablica 1. Wyniki pomiarów wskaźnika krystaliczności illitu dla wzorców CIS otrzymanych przez Kowalską [10] oraz Warra i Rice'a [16]; AD – dla preparatów w stanie powietrznosuchym, GY – dla preparatów glikolowanych

CIS standards	SW1		SW2		SW4		SW6	
	AD	GY	AD	GY	AD	GY	AD	GY
Illit – refleks 10 Å, Kowalska [10]								
FWHM (°Δ2Θ)	0,62	0,58	0,49	0,45	0,38	0,36	0,23	0,21
Illit – refleks 10 Å, Warr i Rice [16]								
FWHM (°Δ2Θ)	0,63	0,57	0,47	0,44	0,38	0,38	0,25	0,25

skali Küblera, co umożliwia bezpośrednie porównywanie uzyskiwanych wyników. Próbkę otrzymano w stanie surowym. Frakcje ziarnowe < 2 μm i < 0,2 μm zostały z nich wydzielone zgodnie z zalecaną procedurą standaryzacyjną. Próbki te 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 (bibliografia podana w pracy Warra i Rice'a [16]).

Wyniki pomiarów XRD wskaźnika krystaliczności uzyskane przez autorów prezentowanego artykułu nie różnią się znacząco od wyników autorów procedury kalibracyjnej (tablica 1). Świadczą o tym wysokie współczynniki ich korelacji wyliczone przy użyciu programu Excel (rysunek 3). Podane na wykresach równania regresji wykorzystywane są do kalibracji wyników do skali CIS. Na tej podstawie można też określić błąd pomiarowy metody na $\pm 0,02^\circ\Delta 2\Theta$.



Rys. 3. Wykres korelacyjny wartości indeksu Küblera dla wzorców CIS (FWHM) uzyskanych przez Warra i Rice'a [16] oraz Kowalską [10] dla refleksu 10 Å illitu, dla preparatów glikolowanych – GY

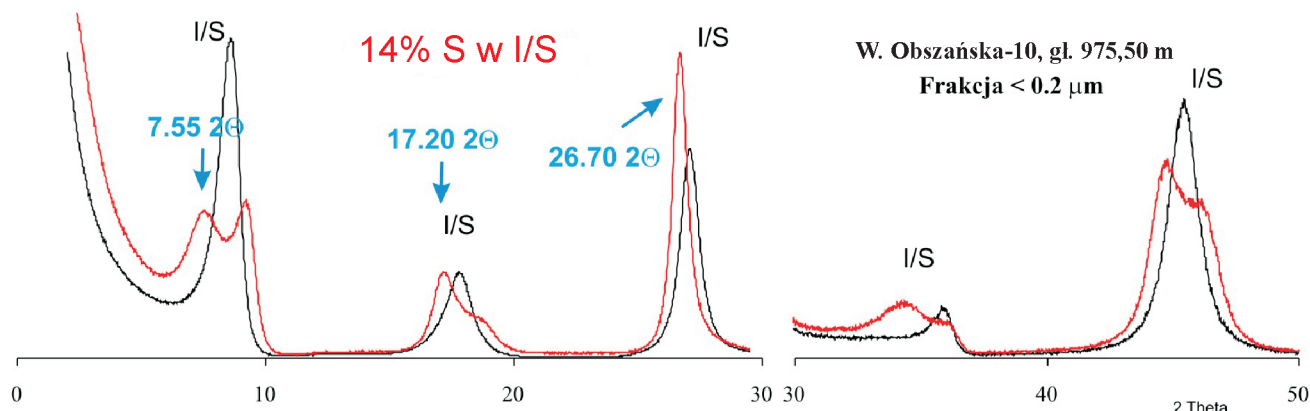
Badania XRD bentonitów sylurskich

Wykorzystane bentonity pochodzą z otworu wiertniczego z okolic Woli Obszańskiej. Miąższość warstewek bentonitowych nie przekraczała 1,5 cm. Próbki te reprezentują warunki późnodiagenetyczne. Charakterystykę występującego w nich materiału illitowego przedstawiono w tablicy 2. Bentonity te odznaczają się wyjątkową czystością i zawierają prawie wyłącznie materiał diagenetyczny (rysunek 4). Obecność niewielkiej domieszki materiału

Tablica 2. Charakterystyka rentgenowska materiału illitowego występującego w próbkach bentonitów, analiza wykonana dla frakcji < 0,2 μm

Nazwa próbki	Położenie refleksów – preparaty glikolowane f < 0,2 μm [2Θ]						Ir	%S w I/S	Typ materiału illitowego	
	(6÷7)	(8÷9)	(16÷17)	(> 26)	(32÷35)	(44÷47)				
ben-1	7,54	9,22	17,20	26,69	34,35	44,67	46,31	2,89	14	R 2/R 3
ben-2	7,55	9,21	17,20	26,70	34,32	44,71	46,39	3,00	14	R 2/R 3
ben-3	7,70	9,16	17,22	26,70	34,52	44,72	46,20	2,90	14	R 2/R 3
ben-4	7,65	9,03	17,29	26,68	34,42	44,73	46,33	2,93	12	R 2/R 3

Objaśnienia: %S w I/S – zawartość procentowa pakietów smektytowych w mineralu mieszanopakietowym illit/smektyt; Ir – parametr, który pozwala na wykrywanie nawet niewielkiej domieszki pakietów pęczniejących w materiale illitowym [14]; tłustym drukiem zaznaczono refleksy diagnostyczne wykorzystane przy oznaczaniu zawartości %S w I/S.



Rys. 4. Przykładowy dyfraktogram rentgenowski frakcji < 0,2 μm próbki bentonitowej ben-2 (linia czarna – AD, linia czerwona – GY)

detrytycznego stwierdzono jedynie w próbce nr 4, co potwierdziły również wyniki datowania metodą K-Ar [10].

Badania XRD ilowców wendyjskich

Jako materiał testowy posłużyły skały ediakaru bloku małopolskiego, w których strefa przejściowa od diagenety do anchimetamorfizmu została dobrze udokumentowana w oparciu o indeks Küblera i inne parametry rentgenograficzne materiału illitowego, w ramach pracy doktorskiej Sylwii Kowalskiej [10]. W badaniach rentgenowskich

zastosowano równolegle dwie techniki pomiaru stopnia zaawansowania procesu illityzacji smektytu, wyznaczając zarówno %S w I/S techniką Środonia [15, 3] oraz indeks Küblera [11]. Pomierzone wartości indeksu Küblera zostały wykalibrowane do skali CIS według metodyki Warra i Rice’a [16]. Charakterystykę rentgenograficzną próbek wytypowanych do badań testowych w podczerwieni zaprezentowano w tabelicy 3. W zakresie temperatur 200÷300°C, charakterystycznych dla VLGGM, zawartość pakietów smektytowych nie przekracza 10% i obserwuje się proces rekrytalizacji illitu w muskowit.

Tablica 3. Charakterystyka rentgenowska materiału illitowego występującego w próbkach ilowców i metalowców, analiza wykonana dla frakcji < 0,2 μm

Nr próbki	Położenie refleksów – preparaty glikolowane f < 0,2 [2θ]						Ir	%S w I/S	KI	Typ materiału illitowego
	(6÷7)	(8÷9)	(16÷17)	(> 26)	(32÷35)	(44÷45)				
8463	sh	8,85	17,73	26,71	(1) -	45,33	1,30	< 10	0,46	R > 3
8372	-	8,81	17,72	26,72	(2) -	45,35	1,20	< 10	0,35	R > 3
1762	-	8,81	17,72	26,72	(1) -	45,35	1,40	< 10	0,49	R > 3
8365	-	8,82	17,73	26,73	(2) -	45,33	1,21	< 10	0,28	R > 3
133	-	8,81	17,74	26,74	(2) -	45,34	1,22	< 10	0,34	R > 3
8459	-	8,82	17,73	26,70	(2) -	45,33	1,02*	< 10	0,37	R > 3
7844	-	8,84	17,75	26,73	(2) -	45,37	1,13*	< 10	0,37	R > 3
8373	-	8,80	17,77	26,76	(1) -	45,40	1,04	< 10	0,32	R > 3
8359	sh	8,81	17,72	26,72	(1) -	45,32	1,26	< 10	0,45	R > 3
54	-	8,84	17,72	26,72	(1) -	45,31	1,49	< 10	0,61	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°Δ2θ; tłustym drukiem zaznaczono refleksy diagnostyczne wykorzystane przy oznaczaniu zawartości %S w I/S.

Metodyka badań spektroskopowych w podczerwieni

Do wyznaczenia stopnia krystaliczności metodami spektroskopowymi zastosowano metodykę obliczeniową

zaproponowaną przez Flehmiga [5]. Analiza materiału skalnego poprzez indeks Flehmiga wiąże się z pośrednim

oznaczeniem stopnia krystaliczności ilitu badanych próbek poprzez wykorzystanie tabletkowej metody transmisyjnej spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Oznaczenia opierają się na analizie względnej intensywności pasm opisujących drgania: wiązań (Al-O-Si) w stosunku do pasm pochodzących od wiązań grup hydroksylowych (O-H), a zależność ta opisana jest równaniem:

$$IF = \frac{E_{Al-O-Si}}{E_{(O-H)}} \quad (1)$$

gdzie E oznacza ekstynkcję odpowiedniego pasma.

Zgodnie z definicją podaną przez Flehmiga [5], im wyższa wartość stosunku współczynników ekstynkcji tych pasm, tym bardziej krystaliczna oznaczana próbka, a więc mniej uwodniona, bardziej uporządkowana pod względem strukturalnym i o większej wielkości krystalitów illitu/muskowitu. Takie różnice intensywności można interpretować w ujęciu statystycznym, zakładając, że silniejsze pasmo świadczy o statystycznej przewadze ilościowej wiązań jednego typu w stosunku do wiązań drugiego typu.

Interpretacja taka będzie słuszna przy założeniu, że wartości intensywności tych pasm są niezależne od innych fizycznych zjawisk mogących wpływać na intensywność oraz że nie są one superpozycją pasm drgań innych wiązań leżących w tym samym zakresie spektralnym.

W badaniach spektroskopowych korzystano z tych samych próbek, które używane były do badań rentgenowskich po rozdzieleniu na frakcje ziarnowe metodą opisaną w pracy M. L. Jacksona [9]. Następnie próbki przygotowywano zgodnie z potrzebami technik spektroskopowych. Dla techniki transmisyjnej stosowano metodę tabletkową z użyciem ręcznej prasy hydraulicznej firmy Specac. Każdorazowo odważano 300 mg spektralnie czystego bromku potasu oraz 0,4 mg próbki. Tak przygotowany jednorodny proszek prasowano w ciśnieniu ok. 90 kN przez 15 min w celu otrzymania przezroczystej tabletki. W ten sam sposób przygotowywano tabletkę do wykonania tła – o tej samej masie całkowitej, jednak bez zawartości substancji badanej. Każda próbka niezwłocznie po wykonaniu pomiaru tła poddawana była pomiarowi transmisyjnemu FTIR.

Wyniki

Badania FTIR wzorców i kalibracja metod

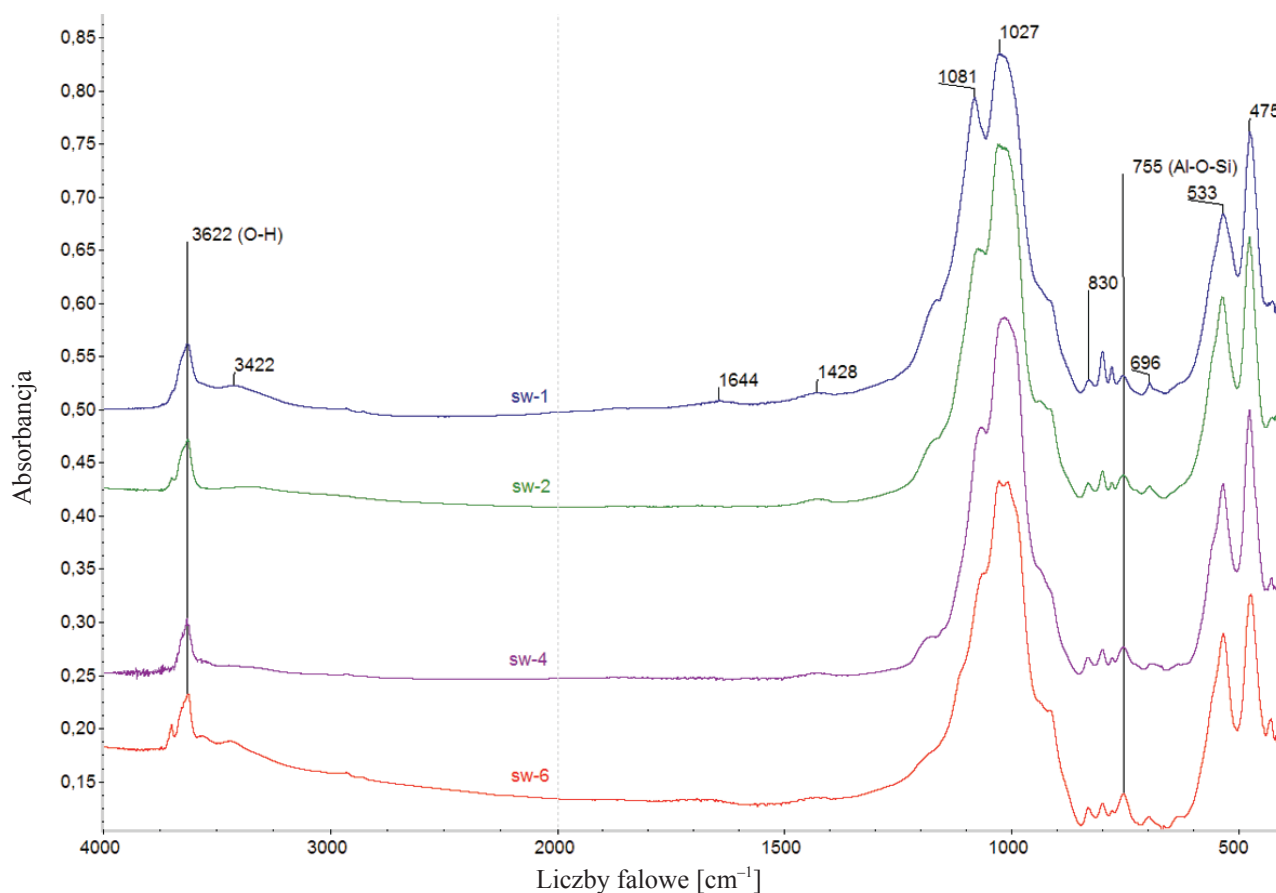
Na rysunku 5 przedstawione są wyniki badań wzorców CIS w technice transmisyjnej FTIR, natomiast w tabelicy 4 – wyniki obliczeń indeksu Flehmiga dla tych wzorców. Zamieszczone w tabelicy 4 wyniki są wartościami uśrednionymi poprzez wyciągnięcie średniej arytmetycznej z minimum 3 niezależnych serii pomiarowych dla każdego z wzorców. Poszczególne wartości ekstynkcji oraz intensywności pasm wyznaczano stosując narzędzia pakietu do obróbki danych spektroskopowych oraz obliczeń spektralnych Omnic 7.3. W szczególności do otrzymania wartości koniecznych do obliczeń zamieszczonych w tabelach używano funkcji „miernik wysokości pików”, zawartej w oprogramowaniu.

Narzędzie to pozwalało na otrzymanie wartości ekstynkcji wybranych pasm z uwzględnieniem korekcji linii bazowej poszczególnych widm. Pomiaru wykonano z dokładnością 4 cm^{-1} , przy 64 powtórzeniach. Indeks Flehmiga wyznaczano ściśle zgodnie z jego definicją zawartą w oryginalnej publikacji Flehmiga [5], a więc na podstawie stosunku wartości ekstynkcji odpowiednich pasm oraz z danych pomiarowych w reprezentacji transmisyjnej. Na koniec dla przejrzystości i spójności z innymi współczesnymi publikacjami, wszystkie widma przeliczono do absorbancji, przedstawiając je na zbiorczych wykresach kolejnych rysunków.

Tę samą metodykę stosowano także w celu wyznaczenia wartości ekstynkcji pozostałych badanych i prezentowanych w artykule próbek.

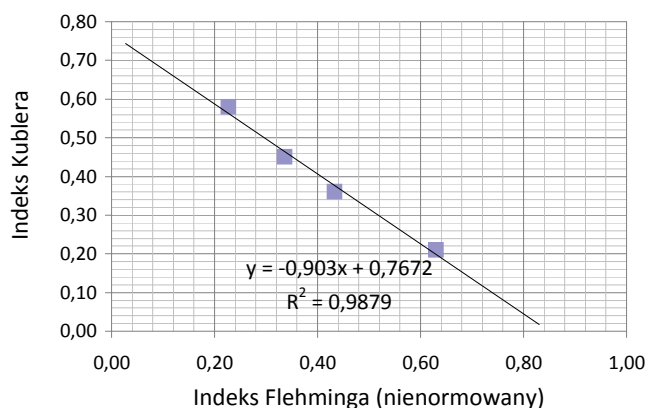
Tabela 4. Obliczenia wartości indeksu Flehmiga na podstawie wyników dla wzorców z metody transmisyjnej FTIR

Nazwa wzorca frakcji < 2 μm	Położenie maksimum pasma drgań Al-O-Si	Wartość uśredniona ekstynkcji pasma $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$	Położenie maksimum pasma drgań OH	Wartość uśredniona ekstynkcji pasma $\sim 3630 \text{ cm}^{-1}$	Indeks Flehmiga $E_{Al-O-Si} / E_{OH}$ (wartości przed normowaniem do 10)	Indeks Küblera (Warr & Rice 1994) (pomiar Kowalska 2009)	Indeks Flehmiga po normowaniu do 10 (10-wzorzec SW6)
sw1	755	2,161	3628	9,527	0,23	0,58	3,60
sw2	754	6,201	3627	18,447	0,34	0,45	5,33
sw4	755	4,328	3630	9,981	0,43	0,36	6,88
sw6	755	3,673	3622	5,829	0,63	0,21	10,00



Rys. 5. Widma transmisyjne FTIR (tabletką KBr) dla wzorców CIS (SW1, SW2, SW4, SW6) frakcji < 2 μm przedstawione w reprezentacji absorbancji

Wykorzystywane do obliczeń pasma zostały oznaczone na rysunkach, a skalę wykresów podzielono, rozciągając ją poniżej 2000 cm^{-1} w celu lepszego zobrazowania zakresu niskoczęstotliwościowego zawierającego szereg istotnych pasm.



Rys. 6. Krzywa korelacji dla metod: FTIR (indeks Flehmiga) oraz metody XRD (indeks Küblera) z wykorzystaniem techniki tabletkowej transmisyjnej oraz standardów CIS < 2 μm SW1, SW2, SW4, SW6, wraz z krzywą regresji oraz równaniem regresji i współczynnikiem korelacji

Na rysunku 6 zamieszczono wykres pokazujący, jak układają się wartości indeksów Küblera oraz Flehmiga względem siebie. Obydwa wskaźniki, jeśli prawidłowo opisują wybrane i skorelowane cechy próbek, powinny tworzyć zależność liniową dla tego samego zestawu wzorców. Oczywiście należałoby wykonać takie odwzorowanie dla większej ilości wzorców lub zestawiając większą ilość wyników. Ponieważ jednak wzorce geologiczne, w szczególności dla minerałów ilastych, są trudno dostępne, a dla wybranej metody to jedyne oficjalnie stosowane wzorce, zdecydowano się zaprezentować wyniki dla serii 4 próbek oznaczonych symbolami: SW1, SW2, SW4, SW6 we frakcji < 2 μm (frakcja zalecana do pomiaru indeksu Küblera).

Pomimo ograniczonej ilości zamieszczonych na wykresie punktów widać, że indeksy korelują z bardzo wysokim współczynnikiem korelacji 0,99. Można więc powiedzieć, że indeksy te w rozważanym przypadku są od siebie liniowo zależne. Indeks Flehmiga, czerpiący informację o stopniu illityzacji badanego materiału z badań spektroskopowych (FTIR), określa więc krystaliczność wybranych próbek w sposób analogiczny do metody Küblera, wykorzystującej dyfraktometrię XRD.

Badania FTIR próbek testowych

Rysunki 7 i 8 przedstawiają widma transmisyjne FTIR w reprezentacji absorbancji próbek testowych bentonitów oraz łąwców i metałąwców, a zamieszczone pod nimi tablice 5 i 6 zawierają wartości indeksu Flehmiga oraz Küblera wyznaczone dla tych próbek wraz z parametrami pasm analitycznych FTIR.

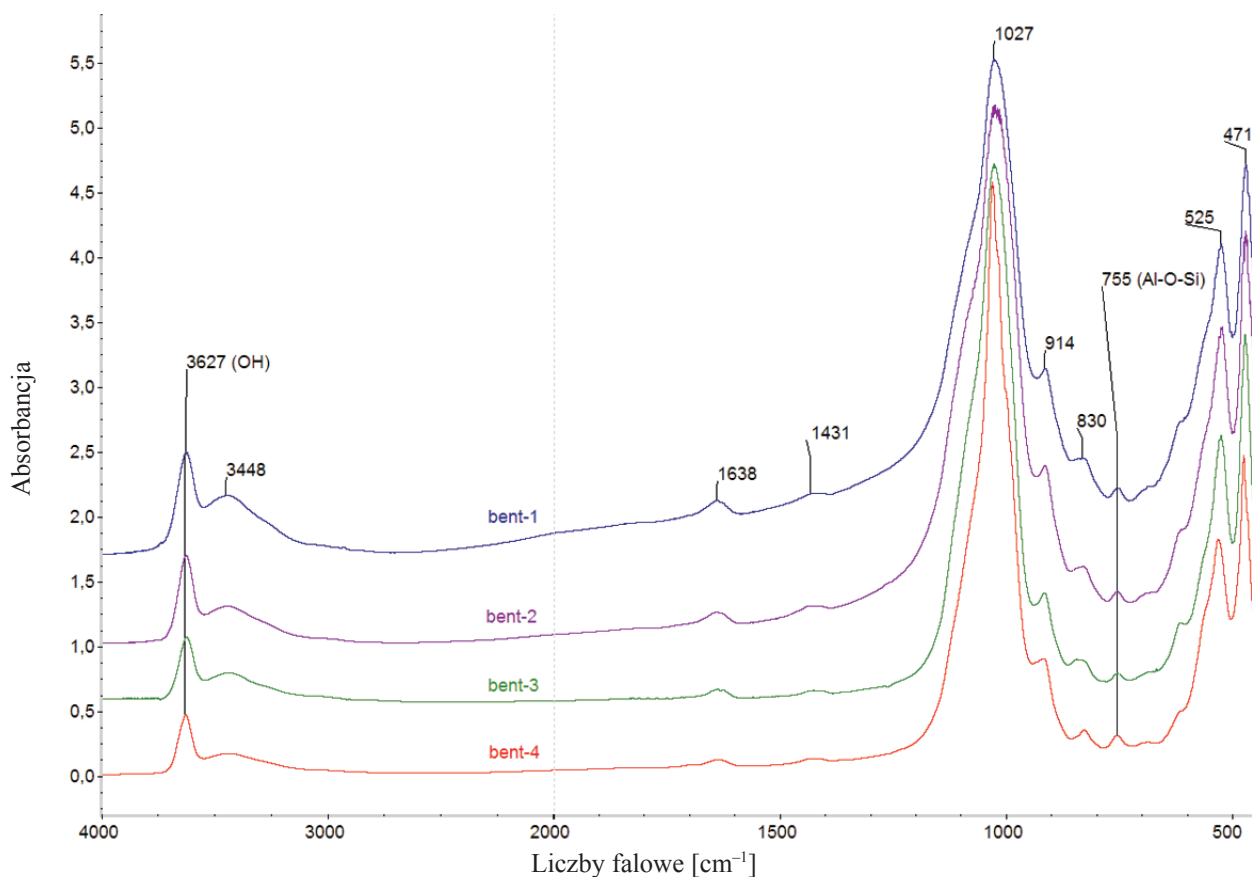
Jak wynika z wykresu zamieszczonego na rysunku 9, dane z przeprowadzonych pomiarów układają się w sposób zbliżony do wyników otrzymywanych metodą rentgenow-

ską (indeks Küblera). Może to świadczyć o tym, iż metoda spektroskopowa (transmisyjna FTIR, badania prowadzone zgodnie z procedurą Flehmiga [5]) w prawidłowy sposób szereguje dobrze wyselekcjonowane próbki ze względu na stopień ich krystaliczności. Jedynie próbki o znacznej ilości domieszek takich minerałów jak kaolinit czy kwarc będą próbkami odstającymi (na wykresie ich etykiety oznaczono na czerwono).

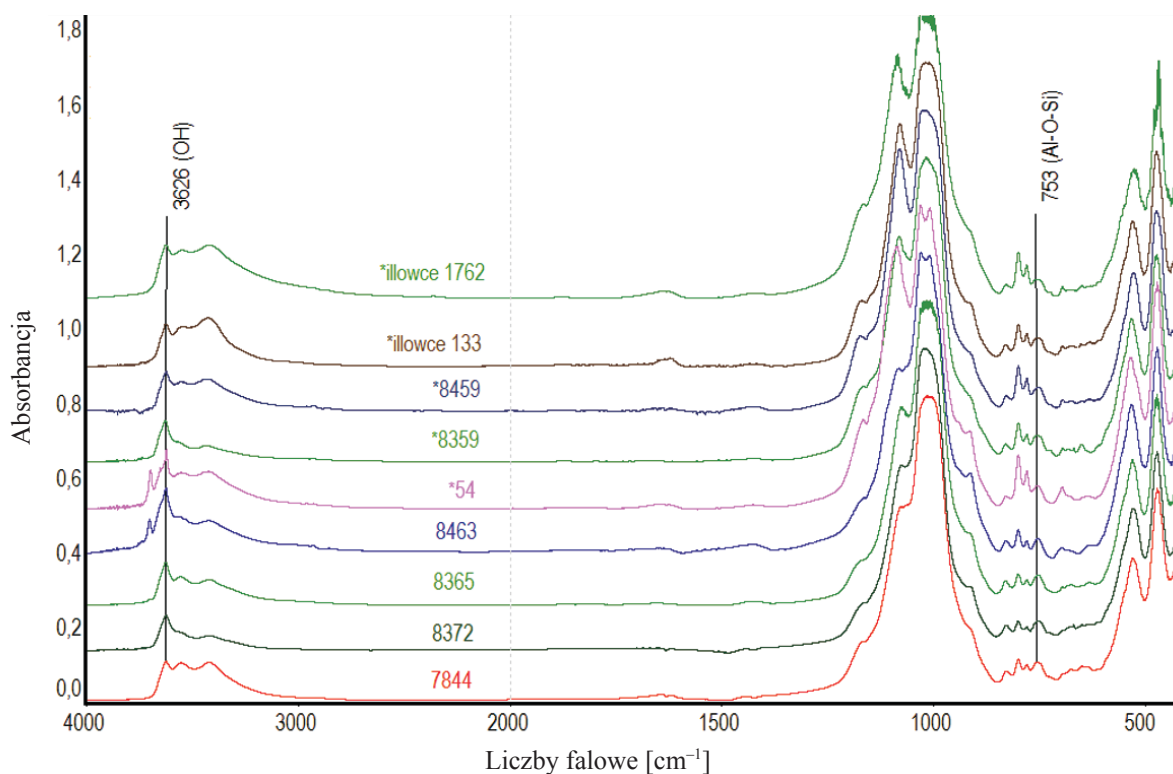
Wybrane próbki bentonitów, jak potwierdzają przeprowadzone wcześniej analizy rentgenowskie składu mineralnego, nie zawierają znaczącej domieszki materiału

Tablica 5. Obliczenia indeksu Flehmiga (IF) dla próbek bentonitów oznaczonych ben-1 do ben-4 frakcja < 2 µm. Wyniki z danych uzyskanych techniką transmisyjną FTIR

Nazwa próbki frakcji < 2 µm	Położenie maksimum pasma drgań (Al-O-Si)	Wartości uśrednione ekstynkcji pasma ~750 cm ⁻¹	Położenie maksimum pasma drgań (OH)	Wartości uśrednione ekstynkcji pasma ~3630 cm ⁻¹	Indeks Flehmiga $E_{Al-O-Si}/E_{OH}$ wartości przed normowaniem do 10	Indeks Flehmiga po normowaniu do 10 (10 – wzorzec SW6)
ben-1	755	2,197	3626	14,418	0,153	2,43
ben-2	755	4,874	3626	32,636	0,149	2,37
ben-3	753	2,361	3625	15,188	0,156	2,47
ben-4	755	11,792	3628	48,357	0,244	3,87



Rys. 7. Widma transmisyjne FTIR (tabletką KBr) dla bentonitów frakcji < 2 µm oznaczonych ben-1, ben-2, ben-3, ben-4 – przedstawione w reprezentacji absorbancji



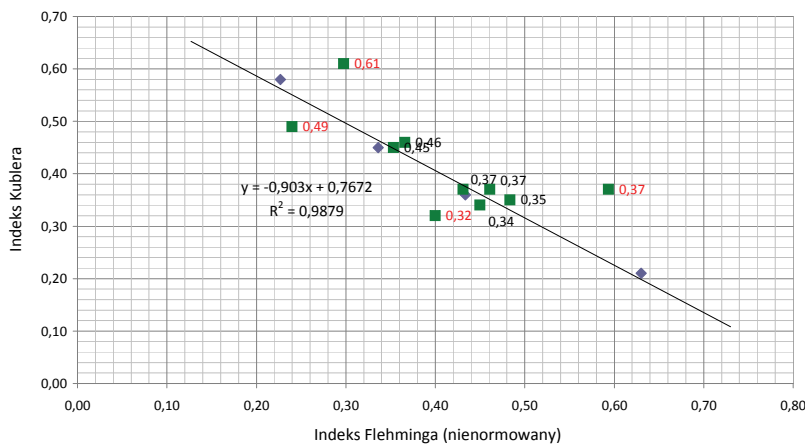
Rys. 8. Widma transmisyjne FTIR (tabletki KBr) dla próbek testowych frakcji $< 2 \mu\text{m}$ przedstawione w reprezentacji absorbancji. Na widmach oznaczono pasma analityczne. Należy wyróżnić próbki o znaczącej ilości materiału detrytycznego. Dla kwarcu wprowadzono gwiazdki, natomiast próbki o widocznych pasmach kaolinitu to próbki o numerach 54 i 8463. Ich widma zawierają charakterystyczne dla kaolinitu pasmo z maksimum około 3700 cm^{-1} .

detrytycznego, dlatego należy uważać, iż ich widma w interesującym nas zakresie badawczym nie są zaburzone poprzez efekty nakładania się pasm pochodzących

od tych domieszek. Wyjątek stanowi próbka o nazwie ben-4 (tablica 5), dla której wartość indeksu Flehmiga jest zawyżona.

Tablica 6. Obliczenia indeksu Flehmiga (IF) na podstawie danych z techniki transmisyjnej FTIR dla próbek iłowców i metalowców, frakcja $< 2 \mu\text{m}$.

Nazwa próbki frakcji $< 2 \mu\text{m}$ wartość uśredniona	Położenie maksimum pasma drgań Al-O-Si	Wartość ekstynkcji pasma $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$	Położenie maksimum pasma drgań OH	Wartość ekstynkcji pasma $\sim 3630 \text{ cm}^{-1}$	Indeks Flehmiga EAl-O-Si/EOH wartości przed normowaniem do 10	Indeks Küblera dla tych samych wzorców (Warr & Rice 1994)	Indeks Flehmiga po normowaniu do 10 na wzorcu CIS SW-6 frakcji $< 2 \mu\text{m}$
8365	753	9,575	3625	22,028	0,43	0,37	6,87
7844	755	4,973	3626	8,436	0,59	0,37	9,42
8372	754	5,018	3623	10,382	0,48	0,35	7,67
8359	754	6,745	3628	19,168	0,35	0,45	5,61
8463	753	2,263	3629	6,204	0,37	0,46	5,81
8459	751	2,506	3624	5,455	0,46	0,37	7,32
54	753	5,114	3620	1,358	0,30	0,61	4,72
8373	753	1,405	3624	3,545	0,40	0,32	6,35
133	751	2,928	3624	6,494	0,45	0,34	7,17
1762	753	4,905	3625	20,359	0,24	0,49	3,82



Rys. 9. Krzywa korelacji dla metod: FTIR (indeks Flehmiga) z wykorzystaniem techniki tabletkowej transmisyjnej oraz XRD (indeks Küblera) dla próbek testowych oraz standardów CIS <math>< 2 \mu\text{m}</math> SW1, SW2, SW4, SW6. Punkty oznaczone zostały etykietami indeksów Küblera. Na czerwono zaznaczono etykiety punktów odstających, obarczone znacznymi niepewnościami wynikającymi przede wszystkim ze składu mineralnego.

Dyskusja wyników

Jak wynika z analizy widm, dla metody FTIR próbki zawierające kaolinit są nieodpowiednie do wyznaczania stopnia krystaliczności illitu z powodu nakładania się pasm illitu i kaolinitu w zakresie badawczym istotnym dla indeksu Flehmiga (około 750 cm^{-1}). Badane próbki (określane w tekście jako próbki testowe), jak wynika z ich widm, tylko w niektórych przypadkach zawierają istotne ilości tego minerału. Należy jednak pamiętać, że każdy składnik materiału detrytycznego, którego widmo posiada maksima pasm w pobliżu wartości wykorzystywanych w metodzie indeksu Flehmiga, może wpływać na określanie jego wartości, istotne jest więc staranne wydzielenie frakcji oraz odpowiednia statystyka i selekcja próbek.

Wykorzystane w tym badaniu bentonity pochodzą z tej samej warstwy, jednak z różnych otworów wiertniczych,

a zatem wartości indeksu Flehmiga określane dla nich powinny być zbliżone. Na przykładzie bentonitów (tablica 4) można stwierdzić, jaki może być rozrzut wartości dla próbek skał dobranych w ten sposób. Okazuje się, że wykazują one dużą spójność wyników. Dla tych próbek metoda Flehmiga nadal pozwala na wyznaczenie indeksu stopnia illityzacji w przeciwieństwie do metody rentgenowskiej. Próbki te znajdują się poza granicą stosowności indeksu Küblera, mają wartości szerokości połówkowych powyżej 1 [10] i reprezentują warunki późnodiagenetyczne. Analiza wyników indeksu Flehmiga dla bentonitów wskazuje wyraźnie, że próbka o nazwie ben-4 odstaje (ma wartości zawyżone) od pozostałych próbek: ben-1 do ben-3. Wyjaśnieniem w tym przypadku może być również obecność domieszki materiału detrytycznego w składzie próbki.

Podsumowanie

Z przeprowadzonych analiz wynika, że stosując metody spektroskopii FTIR, można określić stopień illityzacji badanych próbek. Indeks Flehmiga w sposób prawidłowy szereguje skały ze względu na zawartość pakietów illitowych, co jest znaczącym krokiem w kierunku wypracowania szybkiego spektroskopowego paleotermometru do badań *screeningowych* dla skał z pogranicza diagenety i anchimetamorfizmu. Najlepszą korelację wartości indeksu Küblera oraz Flehmiga uzyskano dla wazorców CIS Warra i Rice'a [16].

Dla próbek iłowców i metalówców otrzymano znacznie większe rozbieżności wyników. Przyczyną tego jest najprawdopodobniej większe zróżnicowanie składu mineralogicznego tych próbek. Dla metody FTIR błędy wynikają z obecności kaolinitu i kwarcu, których pasma koincydują z pasmami analitycznymi, wykorzystywanymi przy ob-

liczaniu indeksu Flehmiga. Ważne są również proporcje materiału detrytycznego i diagenetycznego. Dla XRD błędy wynikają ze zbyt małego udziału materiału diagenetycznego w próbce w stosunku do illitu detrytycznego. Uzyskuje się wtedy zawyżone wartości indeksu Küblera. Niepewność pomiarowa obu metod jest stosunkowo niska, natomiast przy badaniu próbek skalnych trudno jest oszacować dokładnie błąd związany z różnicami w składzie mineralnym.

Pomimo pewnych ograniczeń, wynikających ze składu mineralogicznego badanych próbek, zdecydowanym atutem metody FTIR jest fakt, że pozwala ona na pomiar indeksu Flehmiga w sposób ciągły: od późnej diagenety do anchimetamorfizmu. Indeks Küblera można mierzyć przy zawartości mniejszej niż 10÷12%S w I/S, kiedy refleksy illitu i illitu/smektytu leżą wystarczająco blisko, by można było je traktować jako jedną całość. Eksperyment

przeprowadzony dla bentonitów sylurskich wykazał również dużą spójność uzyskiwanych wyników w przypadku

niezależnych próbek wykazujących ten sam stopień illityzacji smektytu.

Literatura

- [1] Arkai P., Sassi F. P., Desmons J.: *A systematic nomenclature for metamorphic rocks: 2. Very low- to low-grade metamorphic rocks. Recommendations by the IUGS Subcommission on the Systematics of Metamorphic Rocks*. SCMR website, 2007, www.bgs.ac.uk/SCMR.
- [2] Bayan M. R., Hower J. C.: *Illite crystallinity and coal metamorphism for selected central Appalachian coals and shales*. „International Journal of Coal Geology” 2011, nr 94, s. 167–172.
- [3] Dudek T., Środoń J.: *Identification of illite/smectite by X-ray powder diffraction taking into account the lognormal distribution of crystal thickness*. „Geol. Carpathica-Clays” 1996, nr 5, s. 21–32.
- [4] Eberl D. D.: *Clay mineral formation and transformation in rocks and soils*. „Philosophical Transactions of The Royal Society of London A” 1984, vol. 311, s. 241–257.
- [5] Flehmig V. W.: *Kristallinität und Infrarotspektroskopie natürlicher dioktaedrischer dioktaedrischer illite*. „Neues Jahrbuch für Mineralogie” 1973.
- [6] Frey M., Robinson D.: *Low-Grade Metamorphism*. Blackwell Science, Cambridge: 313 p, 1999.
- [7] Frey M.: *Low Temperature Metamorphism*. Blackie & Son Ltd. New York 1987, s. 350.
- [8] Hunziker J. C., Frey M., Clauer N., Friedrichsen H., Flehmig W., Hochstrasser K., Roggwiler P., Schwander H.: *The evolution of illite to muscovite: mineralogical and isotopic data from the Glarus Alps*. „Switzerland. Contrib. Mineral. Petrol.” 1986, nr 92, s. 157–180.
- [9] Jackson M. L.: *Soil chemical analysis – Advanced course: 2nd ED*. Published by the author. University of Wisconsin, Madison, USA, 1969.
- [10] Kowalska S.: *Granica diagenetyzacji/anchimetamorfizmu w skałach górnego proterozoiku i kambriu ze wschodniej części bloku małopolskiego wyznaczona na podstawie badań minerałów ilastych*. Praca doktorska. Instytut Nauk Geologicznych PAN, 2009.
- [11] Kübler B.: *Evaluation Quantitative du Métamorphisme par la Crystallinité de l'illite*. Bulletin Centre Recherche 12-SNPA 2, 1968.
- [12] Moore D. M., Reynolds R. C.: *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford, University Press, Second Edition, 1997.
- [13] Schmid R., Fettes D., Harte B., Davis E., Desmons J., Meyer-Marsilius H-J., Siivola J.: *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, 2007, www.bgs.ac.uk/SCMR.
- [14] Środoń J., Elsass F., McHardy W. J., Morgan D. J.: *Chemistry of illite-smectite inferred from TEM measurements of fundamental particles*. „Clay Minerals” 1992, nr 27, s. 137–158.
- [15] Środoń J.: *X-ray powder diffraction identification of illitic materials*. „Clays Clay Minerals” 1984, nr 32, s. 337–349.
- [16] Warr L. N., Rice A. H. N.: *Interlaboratory standardization and calibration of clay mineral crystallinity and crystallite size data*. „J. Metamorphic Geol.” 1994, nr 12, s. 141–152.
- [17] Weaver C. E.: *Possible uses of clay minerals in search for oil*. „American Association of Petroleum Geologists Bulletin” 1960, nr 44, s. 1515–1518.
- [18] Weber K.: *Note on the determination of illite crystallinity*. „Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte”, nr 6, s. 267–276.



Dr inż. MAJA MROCKOWSKA-SZERSZEŃ – absolwentka Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej. Adiunkt w Zakładzie Geologii i Geochemii Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Autorka i współautorka publikacji krajowych i zagranicznych. Specjalizuje się w badaniach strukturalnych oraz badaniach własności elektrycznych ciał stałych, z zastosowaniem technik spektroskopowych.



Dr Sylwia KOWALSKA – ukończyła studia na wydziale Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytetu Jagiellońskiego, na kierunku Geologia, specjalizacji Mineralogia i Geochemia. W Instytucie Nafty i Gazu w Krakowie zajmuje się analizą rentgenowską składu mineralnego skał, ze szczególnym uwzględnieniem identyfikacji minerałów ilastych, oraz badaniem własności petrofizycznych skał.



Mgr Anna PRZELASKOWSKA – ukończyła studia na wydziale Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytetu Jagiellońskiego, na kierunku Geologia, specjalizacji Mineralogia i Geochemia. W Instytucie Nafty i Gazu w Krakowie zajmuje się analizą rentgenowską składu mineralnego skał oraz badaniem własności petrofizycznych, w tym pomiarach przewodności cieplnej.