



## MIOCEŃSKIE POZIOMY TUFITOWE Z OTWORÓW WIERTNICZYCH BUSKO (MŁYNY) PIG-1 I KAZIMIERZA WIELKA (DONOSY) PIG-1

### MIOCENE TUFFITE LEVELS FROM THE BUSKO (MŁYNY) PIG-1 AND KAZIMIERZA WIELKA (DONOSY) PIG-1 BOREHOLES

KRZYSZTOF BUKOWSKI<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Szczegółowo scharakteryzowano poziomy tufitowe z mioceńskich utworów zapadliska przedkarpackiego występujących w otworach wiertniczych Busko (Młyny) PIG-1<sup>2</sup> i Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1. Badania mineralogiczno-petrograficzne tufitów wykonano pod mikroskopem optycznym i skaningowym z zastosowaniem analizy SEM-EDS. Skład chemiczny całych próbek tufitów oznaczono metodami ICP i INAA. Wyniki badań wykazały, że poszczególne poziomy tufitowe różnią się między sobą składem chemicznym szkliwa, udziałem plagioklazów zasadowych, wielkością poszczególnych składników ziarnowych i obecnością charakterystycznych minerałów skałotwórczych (np. biotyty, kwarcu piroklastycznego, skaleni potasowych). Normalna gradacja ziaren i laminacja tufitów wskazują, że utworzyły się one w wyniku sedymentacji popiołu wulkanicznego w warunkach morskich. Stopień zachowania minerałów piroklastycznych w tufitach odzwierciedla zmiany geochemiczne środowiska depozycji. Pierwszy poziom tufitowy serii nadewaporatowej jest najbardziej rozprzestrzeniony, a występujące w nim składniki piroklastyczne mają charakterystyczny skład chemiczny. Może być on stosowany do korelacji osadów zapadliska przedkarpackiego.

**Słowa kluczowe:** tufity, miocen, geochemia, zapadlisko przedkarpackie.

**Abstract.** The paper presents detailed description of the tuffite levels from the Busko (Młyny) PIG-1 and Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 boreholes (Miocene, Carpathian Foredeep). Mineral and petrographic composition of the tuffites was examined with a polarizing microscope and a scanning electron microscope (SEM-EDS). Chemical composition of whole rock samples was determined with the ICP and INAA methods. Research has shown that the tuffite levels differ in terms of the chemical composition of glass, alkaline plagioclase content, grain size of the components and content of typical rock-forming minerals (*e.g.* biotite, pyroclastic quartz and potassium feldspar). Normal gradations and lamination of the tuffites indicate that they originated as a result of sedimentation of volcanic ash in marine conditions. Degree of preservation of pyroclastic minerals in the tuffites reflects changes in the geochemical environment of deposition. The first tuffite level above the evaporites, the most widespread and with characteristic chemical composition of pyroclastic components, can be applied in the correlation of deposits in the Carpathian Foredeep.

**Key words:** tuffites, Miocene, geochemistry, Carpathian Foredeep.

<sup>1</sup> AGH Akademia Górnictwo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska, 30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30; e-mail: buk@agh.edu.pl.

<sup>2</sup> Nazwy otworów wiertniczych podano zgodnie z dokumentacją.

## WSTĘP

Utwory piroklastyczne występujące w polskiej części zapadliska przedkarpackiego to przede wszystkim tufity (Parachoniak, 1962). Termin ten został użyty po raz pierwszy przez Tokarskiego (1939) i odnosił się do materiału pochodzenia wulkanicznego, który osadzał się w basenie sedymentacyjnym. Tufit, będący skałą osadową wulkanogeniczną, może podrzędnie zawierać materiał terygeniczny (do 50%) i spoiwo (Ryka, Maliszewska, 1982). Materiał piroklastyczny w tufitach występuje najczęściej w postaci ziaren o wielkości od piasku do drobnego pelitu. W odniesieniu do utworów mioceńskich zapadliska przedkarpackiego materiał ten był roznoszony zarówno w atmosferze, przez wiatr, jak i po opadnięciu, w medium wodnym (prądy morskie i falowanie), o czym świadczą często spotykane w szklawie ubytki po pęcherzykach gazu, które utworzyły się podczas flotacji popiołu, a także normalna gradacja ziaren i laminacja charakterystyczna dla wód płynących.

Poziomy tufitów, jako produkty jednorazowej sedymentacji popiołów wulkanicznych rozpraszanych na dużym obszarze, często tworzą ciągłe horyzonty, z tego też względu znajdują one zastosowanie do korelacji utworów (tefrokro-

nologia). W przypadku gdy w utworach występuje kilka horyzontów tufitowych, ich korelacja musi być poparta wynikami szczegółowych badań petrograficznych sprawdzających się do zdefiniowania cech diagnostycznych dla poszczególnych poziomów. Cechami mającymi znaczenie w korelacji są m.in.: skład mineralno-petrograficzny tufitu, chemizm szkliwa wulkanicznego, stopień przeobrażenia wulkanoklastów i zawartość pierwiastków ziem rzadkich. W polskiej części zapadliska przedkarpackiego poziomy tufitowe z różnym skutkiem były stosowane do korelacji utworów mioceńskich (np. Parachoniak, 1962; Olewicz, 1964; Matl, Wagner, 1986; Alexandrowicz, 1997; Bukowski, 1999, 2011; Bukowski i in., 2010).

W artykule przedstawiono wyniki badań mineralno-petrograficznych i geochemicznych poziomów zawierających materiał piroklastyczny stwierdzonych w otworach wiertniczych Busko (Młyny) PIG-1 oraz Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1. Wyniki badań posłużyły jednocześnie do oceny przydatności tych poziomów do korelacji utworów mioceńskich w zapadlisku przedkarpackim.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Analizowany materiał pochodzi z rdzeni z dwóch otworów wiertniczych: Busko (Młyny) PIG-1 oraz Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1. Numeracja próbek tufitów (fig. 1) wynika z kolejności opróbowania. Dwie próbki pochodzące z otworu Busko (Młyny) PIG-1 zostały pobrane przez autora w magazynie rdzeni w Kielnikach koło Częstochowy (próbki PG1/1 i PG1/2). Kolejne próbki z tego samego otworu (PG1/3, PG1/4, PG1/5, PG1/6 i PG1/7) oraz trzy próbki z otworu Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 (D1/1 i D1/2 i D1/3) przekazał autorowi Grzegorz Czapowski.

Badania mineralogiczno-petrograficzne tufitów wykonano pod mikroskopem optycznym w świetle przechodzącym oraz z zastosowaniem mikroskopii skaningowej (SEM) z analizą składu chemicznego w mikroobszarach metodą energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej (EDS). Metodą tą badano szkliwo wulkaniczne, jak również minerały skałotwórcze – skalenie, biotyt, hornblendę, apatyt itp. Analizy SEM-EDS wykonano w Laboratorium Mikroskopii Skaningowej z Emisją Polową i Mikroanalizy w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego z wykorzystaniem mikroskopu Hitachi S-4700 z systemem mikroanalizy NORAN Vantage.

Ponieważ szkliwo wulkaniczne stosunkowo łatwo ulega dewitryfikacji, do określenia stopnia jego przeobrażenia zastosowano wskaźnik zmienności AI (*alternation index*), zgodnie z formułą, którą zaproponowali Ishikawa i in. (1976):

$$AI = \frac{K_2O + MgO}{Na_2O + K_2O + MgO + CaO} \times 100$$

Wskaźnik AI wskazuje na stopień zmian chemizmu szkliwa wywołanych np. interakcją między wodą morską a popiołem wulkanicznym (AI = 50 oznacza brak jakichkolwiek zmian chemicznych szkliwa).

W metodzie SEM-EDS nie da się oznaczyć zawartości wody krystalizacyjnej ( $H_2O^+$ ,  $H_2O^-$ ) w badanym mineralie (otrzymany metodą EDS skład chemiczny jest przeliczany na 100%) i wyników tych badań nie można bezpośrednio porównywać ze składem chemicznym uzyskanym klasycznymi metodami czy też metodami INAA (instrumentalna neutronowa analiza aktywacyjna) oraz ICP (atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem plazmowym) itp. Wyniki tych analiz mogą być porównywalne w obrębie tej samej grupy analiz, a zróżnicowanie składu chemicznego głównych składników chemicznych badanego szkliwa może być zastosowane do korelacji poszczególnych poziomów tufitowych. W celu określenia pełnego składu chemicznego pierwiastków głównych i śladowych pięć próbek tufitów pochodzących z poszczególnych poziomów piroklastycznych przeanalizowano metodami INAA oraz ICP. Badania wykonano w Activation Laboratories Ltd. (Actlabs) w Kanadzie.

## WYNIKI BADAŃ POZIOMÓW TUFITOWYCH

W profilu otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1 wyróżniono łącznie osiem wkładek tufitowych o miąższości od 2 mm do 4 cm. W profilu otworu wiertniczego Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 stwierdzono występowanie trzech cienkich wkładek tufitowych o miąższości 2–4 mm (fig. 1). Wszystkie badane tufity różniły się od pozostałych skał w rdzeniu charakterystyczną jasnokremową lub rdzawą barwą, higroskopijnością oraz brakiem reakcji z HCl.

TUFITY Z OTWORU WIERTNICZEGO  
BUSKO (MŁYNY) PIG-1

W profilu otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1 najstarszą wkładką zawierającą materiał piroklastyczny jest 4-centymetrowa smugowana warstwa utworów barwy jasnoszarej stwierdzona na głębokości 191,57 m, ok. 4 m poniżej spągu serii ewaporatowej (gipsowej). Z warstwy tej pobrano próbkę PG1/4, którą następnie poddano badaniom mineralogiczno-petrograficznym. Z obserwacji makro- i mikroskopowych wynika, że jest to bardzo drobnoziarnista skała barwy rdzawej i kremowoszarej, poprzecinana drobnymi żyłkami gipsu i że tkwią w niej większe (do 0,01 mm), rozproszone kryształki plagioklazów, pojedyncze blaszki biotyту oraz okruchy szkliska. Wyniki badań SEM wykazały obecność dobrze zachowanych kryształków plagioklazów (fig. 2A), skaleni alkalicznych, licznych blaszek biotyту, ziaren kwarcu piroklastycznego oraz pojedynczych okruców szkliska wulkanicznego. Na podstawie wyników badań metodą SEM-EDS składu chemicznego szkliska wulkanicznego można stwierdzić ryolitowy charakter tufitu (zawartość SiO<sub>2</sub> to 77,34–78,62% – tab. 1). Część szkliska jest zubożona w łatwo mobilny potas i zapewne uległa przeobrażeniu, prawdopodobnie w smektyt (wartość wskaźnika AI wynosi jedynie 12–20). Z plagioklazów najczęściej spotykany jest andezyn (tab. 2).

Następna w kolejności (od spągu otworu) wkładką zawierającą materiał piroklastyczny jest 3-centymetrowej miąższości warstewka o jasnordzawej barwie występująca na głębokości 153,6 m, ok. 3 m powyżej stropu ewaporatów. W pobranej próbce tufitu (PG1/5) nie zaobserwowano szkliska wulkanicznego, stwierdzono jedynie obecność skaleni pochodzenia piroklastycznego, tkwiących w faliście laminowanym rdzawo-szarym matriksie poprzecinanym siecią drobnych żyłek i warstewek gipsu (fig. 3A).

Najlepiej zachowany materiał wulkanoklastyczny znajduje się w następnej wkładce tufitowej (o miąższości 4 cm), na głębokości 147,7 m (próbka PG1/1). Poziom ten zalega ok. 9 m powyżej ostatniego wystąpienia ewaporatów formacji

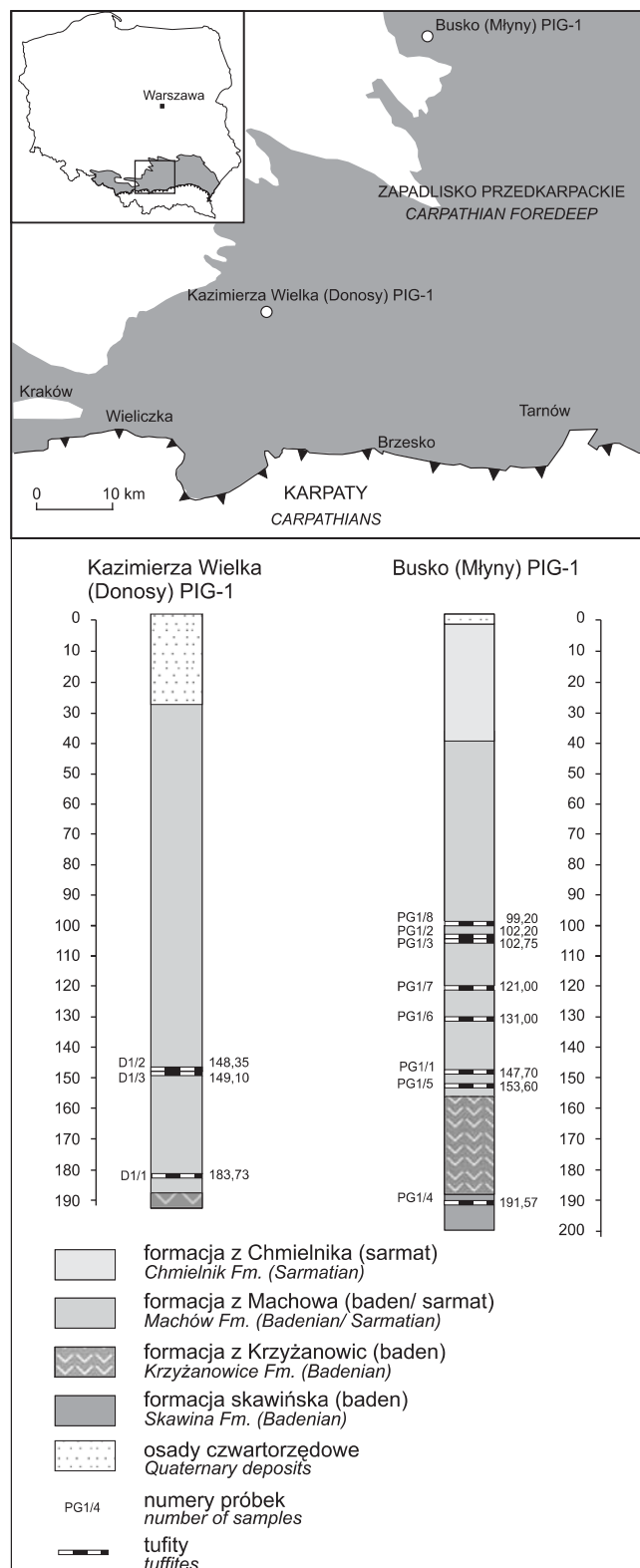
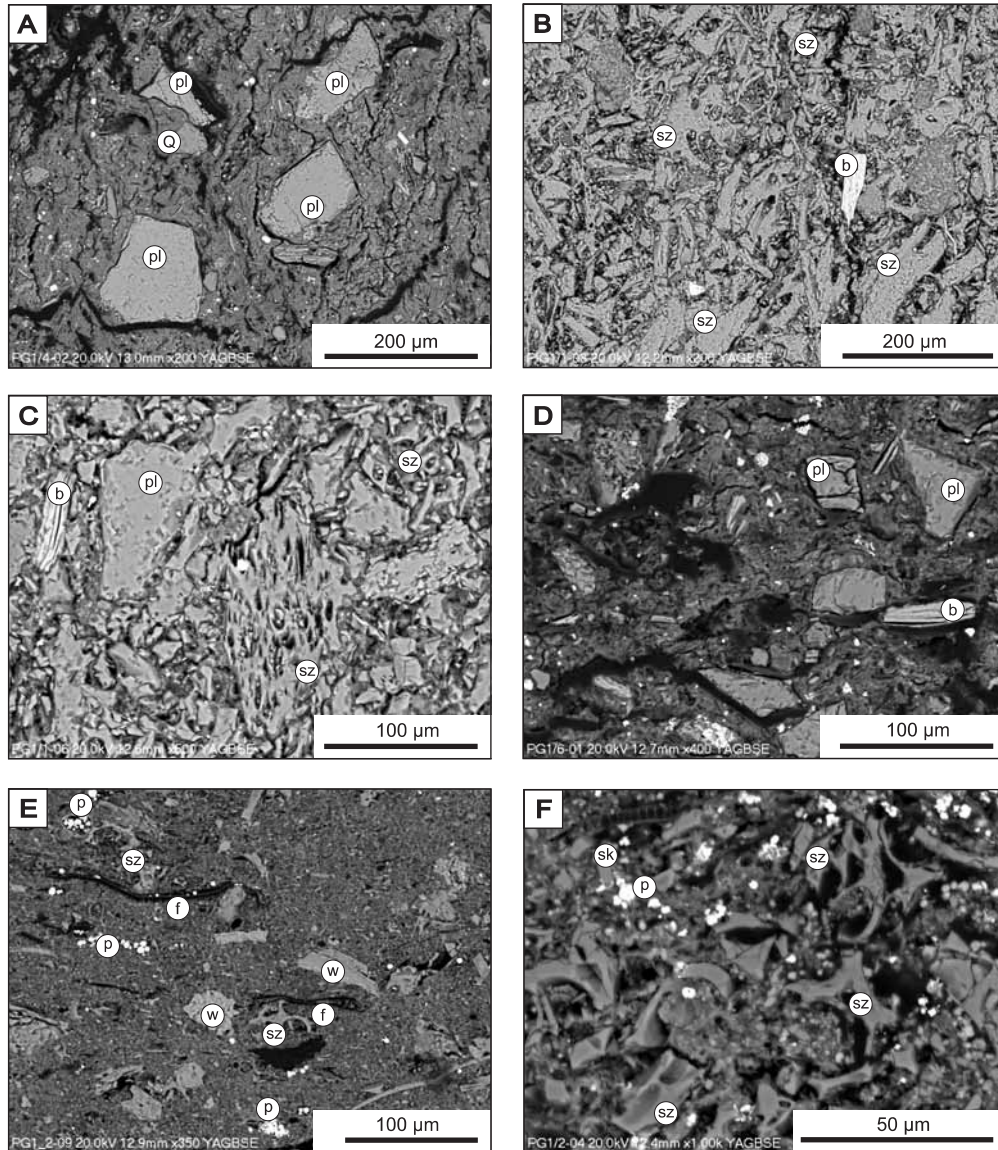


Fig. 1. Lokalizacja i schematyczne profile litostratigraficzne otworów wiertniczych Busko (Młyny) PIG-1 i Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 z zaznaczeniem poziomów tufitowych oraz opróbowaniem

Location and schematic lithostratigraphic profiles of the Busko (Młyny) PIG-1 and Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 boreholes, indicated levels of tuffites and sampling



**Fig. 2. Zdjęcia skaningowe (SEM) tufitów z otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1**

**A.** Dobrze zachowane kryształy plagioklazów w tuficie z serii podewaporatowej (próbka PG1/4, głęb. 191,57 m). **B–C.** Tufit o strukturze wtroklastycznej, widoczne okruchy szkliwa obsydianowego i pumekсового, duże kryształy plagioklazów oraz blaszki biotyту (próbka PG1/1, głęb. 147,70 m). **D.** Ziarna plagioklazów i bloczki biotyту w tuficie (próbka PG1/6, głęb. 131,00 m). **E.** Tufit z liczną fauną, ziarnami kalcytu i okruchami szkliwa pumekсового (próbka PG1/2, głęb. 102,20 m). **F.** Ten sam tufit z licznymi łukowato zakrzywionymi odłankami szkliwa (próbka PG1/2, głęb. 102,20 m). **Symbole:** pl – plagioklaz, Q – kwarc, p – piryt, sz – szkliwo, sk – skałen potasowy, b – biotyт, w – okruch skały węglanowej, kalcyт, f – fauna

Scanning microscopic image (SEM) of tuffites observed in the Busko (Młyny) PIG-1 borehole

**A.** Well preserved crystals of plagioclases within tuffite from sub-evaporitic series (sample PG1/4, depth 191.57 m). **B–C.** Vitric tuffite, fragments of obsidian and pumice glass, large crystals of plagioclases and biotite are visible (sample PG1/1, depth 147.70 m). **D.** Grains of plagioclases and blocks of biotite within tuffite (sample PG1/6, depth 131.00 m). **E.** Tuffite with numerous fauna, calcite grains and pumice glass (sample PG1/2, depth 102.20 m). **F.** The same tuffite with numerous curved shards of glass (sample PG1/2, depth 102.20 m). **Symbols:** pl – plagioclase, Q – quartz, p – pyrite, sz – glass, sk – potassium feldspar, b – biotite, w – fragment of carbonate rocks, calcite, f – fauna

z Krzyżanowic (fig. 1). Spotykane w nim okruchy szkliwa wulkanicznego mają rozmiar 0,5–0,1 mm. Tufit ten ma mało wyraźną laminację, podkreślona układającymi się równolegle wydłużonymi lamelkami pojedynczych okruchów szkliwa obsydianowego oraz blaszkami biotyту. Szkliwo obsydianowe z reguły ma ślady korozji i słabego przeobrażenia. W próbce

PG1/1 stwierdzono również występowanie szkliwa pumekсового w formie okruchów o nieregularnych kształtach. Część okruchów szkliwa pumekсового ma rurkowatą budowę, znajduje się w nich wiele kanalików lub owalnych pustek, często wypełnionych nieprzezroczystymi tlenkami i wodorotlenkami żelaza i manganu (fig. 2C). W materiale

Tabela 1

**Wyniki analiz SEM-EDS chemizmu szkliwa wulkanicznego z badanych poziomów tuffitowych**  
Results of SEM-EDS analyses of volcanic glass chemistry from the investigated tuffite levels

Nr próbki	SiO <sub>2</sub> [%]	TiO <sub>2</sub> [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	CaO [%]	Na <sub>2</sub> O [%]	K <sub>2</sub> O [%]	Al	Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O [%]
Tuffit z otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1 (głęb. 191,57 m)									
PG1/4-3a	78,62	0,29	12,71	0,36	2,16	4,89	0,96	11,99	5,85
PG1/4-4d	77,34	0	13,56	0,50	2,13	4,79	1,68	19,53	6,47
Tuffit z otworu wiertniczego Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 (głęb. 183,73 m)									
D1/1-2a	80,33	0	13,08	0,31	1,52	1,81	1,16	25,84	2,97
D1/1-2b	78,99	0,40	13,15	1,07	1,08	1,56	2,52	48,84	4,08
D1/1-3a	80,31	0,06	10,41	0	2,36	2,61	3,51	41,39	6,12
D1/1-3d	80,83	0	12,80	0,38	1,07	2,13	1,32	29,20	3,45
D1/1-5a	79,18	0	13,59	0,35	2,59	2,09	1,37	22,64	3,46
Tuffit z otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1 (głęb. 147,70 m)									
PG1/1-1a	78,61	0,05	11,99	1,20	0,76	1,83	5,12	66,41	6,95
PG1/1-1b	78,98	0,12	11,85	1,16	0,71	1,93	5,21	66,37	7,14
PG1/1-1c	79,24	0	11,87	1,15	0,83	1,94	4,97	64,21	6,91
PG1/1-2a	78,97	0,17	11,83	1,16	0,78	2,31	4,77	60,69	7,08
PG1/1-2b	79,20	0,11	12,22	1,05	0	1,74	5,49	75,93	7,23
PG1/1-2c	78,96	0	12,04	1,12	0	1,75	5,54	75,99	7,29
PG1/1-3a	78,68	0	12,10	0,85	0,82	2,08	5,21	64,24	7,29
PG1/1-3c	78,68	0,16	11,77	1,15	0,75	2,06	5,43	65,90	7,49
PG1/1-4b	78,15	0,12	11,84	0,89	0,95	2,48	5,38	61,07	7,86
PG1/1-4c	79,23	0,15	11,60	1,38	0,82	1,77	5,06	66,14	6,83
PG1/1-5b	78,59	0,01	11,65	0,81	0,67	2,35	5,74	65,53	8,09
PG1/1-5c	78,58	0,13	11,68	1,16	0,80	2,23	5,34	63,80	7,57
PG1/1-6b	79,52	0,07	12,15	1,07	0,70	1,84	4,66	64,72	6,50
PG1/1-7b	78,37	0	11,92	0,83	0,71	2,29	5,61	65,16	7,90
PG1/1-7c	78,92	0	13,90	0,21	1,69	2,05	2,85	43,25	4,90
PG1/1-7e	79,40	0,10	11,60	0,84	0,64	1,98	5,36	67,17	7,34
Tuffit z otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1 (głęb. 102,20 m)									
PG1/2-4a	75,47	0,26	13,11	2,92	1,72	2,47	3,84	47,82	6,31
PG1/2-4b	74,89	0,31	12,88	2,85	2,21	2,46	3,33	41,63	5,79
PG1/2-5a	75,79	0,31	12,84	2,82	1,98	2,58	3,40	42,71	5,98
PG1/2-5b	75,32	0,47	12,75	3,43	1,80	2,96	3,08	39,29	6,04
PG1/2-6a	75,50	0,29	13,30	3,27	1,86	2,75	2,82	37,95	5,57
PG1/2-6b	75,43	0,45	12,94	3,49	1,99	2,06	3,36	45,34	5,42
PG1/2-8a	75,36	0,34	13,15	2,77	1,92	3,12	2,84	36,04	5,96
PG1/2-8b	75,09	0,23	12,91	2,96	2,03	2,90	2,86	36,71	5,76
PG1/2-8c	76,03	0,24	13,11	2,60	2,14	2,25	3,42	43,79	5,67
PG1/2-8d	74,86	0,16	13,47	2,93	1,99	3,13	3,02	37,10	6,15
PG1/2-12a	75,81	0,26	12,85	2,68	2,31	2,84	2,86	35,71	5,70
PG1/2-12b	75,62	0,29	12,66	2,81	2,25	2,51	3,26	40,65	5,77
PG1/2-12c	76,10	0,18	12,87	2,50	2,04	2,51	3,34	42,33	5,85
PG1/2-13a	76,73	0,24	12,15	2,64	1,88	1,82	4,28	53,63	6,10
PG1/2-13b	75,85	0,31	12,63	2,61	2,24	3,14	2,88	34,87	6,02
PG1/2-13c	75,24	0,17	12,90	2,99	2,30	2,63	3,39	40,75	6,02
PG1/2-13e	75,31	0,20	12,73	2,59	2,81	2,39	3,42	39,68	5,81

Tabela 2

**Wyniki analiz SEM-EDS skaleń z badanych poziomów tufitowych**  
The results of the SEM-EDS analyses of feldspars from investigated tuffite levels

Nr próbki	Na <sub>2</sub> O [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	SiO <sub>2</sub> [%]	K <sub>2</sub> O [%]	CaO [%]	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]
Tufit z otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1 (głęb. 191,57 m)						
PG1/4-1b	4,57	27,93	55,40	0,22	11,69	0,18
PG1/4-2a	5,98	26,17	57,96	0,29	9,37	0,22
PG1/4-2b	7,19	23,14	62,90	0,63	6,14	0,10
PG1/4-2c	6,33	22,17	64,71	1,07	5,53	0,19
PG1/4-2d	6,38	24,61	60,77	0,40	7,71	0,12
PG1/4-4c	5,53	19,13	67,55	2,28	4,85	0,67
PG1/4-4e	7,16	22,38	64,31	1,25	4,64	0,26
Tufit z otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1 (głęb. 147,70 m)						
PG1/1-3b	4,82	17,83	69,87	5,68	1,58	0,21
PG1/1-6a	5,96	25,41	59,78	0,36	8,49	0,10
PG1/1-7a	1,47	17,59	66,20	14,45	0,15	0,15
PG1/1-7d	6,76	23,82	62,05	0,55	6,43	0,18
Tufit z otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1 (głęb. 121,00 m)						
PG1/7-1a	6,18	24,61	59,60	0,62	8,21	0,59
PG1/7-1b	5,58	25,65	58,83	0,47	9,05	0,41
PG1/7-1c	5,74	24,70	60,02	0,64	8,56	0,34
Tufit z otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1 (głęb. 102,20 m)						
PG1/2-6c	5,78	25,45	58,46	0,56	8,76	0,99
PG1/2-9b	2,85	22,91	51,75	0,38	20,61	1,24
PG1/2-10a	3,02	23,53	51,68	0,67	19,44	1,55
PG1/2-10c	2,31	23,20	48,86	0,60	23,74	1,29
PG1/2-13d	3,44	29,28	52,77	0,15	13,96	0,40
Tufit z otworu wiertniczego Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 (głęb. 183,73 m)						
D1/1-1a	1,10	27,55	40,92	0,10	29,85	0,10
D1/1-1b	1,60	25,11	45,47	0,45	26,81	0,56
D1/1-1c	1,99	24,67	47,02	0,22	25,46	0,65
D1/1-1d	0,61	28,22	38,29	0,12	32,76	0,10
D1/1-3b	1,80	24,66	46,94	0,22	26,38	0,10
D1/1-10c	1,71	25,92	44,53	0,34	26,86	0,64
Tufit z otworu wiertniczego Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 (głęb. 149,10 m)						
D1/3-2a	3,01	30,15	51,83	0,07	14,44	0,45
D1/3-2b	1,51	28,33	46,03	0,33	22,82	0,98
D1/3-2c	0,51	21,65	62,52	12,82	2,23	0,27
D1/3-3a	3,41	29,51	52,50	0,25	13,90	0,44
D1/3-3b	3,27	30,05	52,03	0,27	13,80	0,57
D1/3-3c	2,00	17,77	66,66	11,98	0,91	0,38
D1/3-3d	0,16	18,09	67,79	13,47	0,36	0,14
Tufit z otworu wiertniczego Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 (głęb. 148,73 m)						
D1/2-1a	7,74	22,20	63,39	1,55	5,13	0,10
D1/2-1b	3,25	28,73	52,38	0,20	14,68	0,76
D1/2-1c	4,96	27,74	55,90	0,13	10,86	0,41
D1/2-1d	3,65	27,91	53,98	0,22	12,75	1,48
D1/2-1e	8,12	22,94	63,37	0,69	4,89	0,10
D1/2-1f	5,25	25,51	57,48	0,28	9,71	1,30

okruchowym oprócz szkliwa i biotyту stwierdzono obecność rozproszonych ostrokrawędzistych ziaren kwarcu piroklastycznego, a także plagioklazów, skaleni potasowych i sporadycznie apatyту. Szkliwo i minerały skałotwórcze występowały w bardzo drobnoziarnistym matriksie, którego skład chemiczny oznaczony metodą SEM-EDS był podobny do chemizmu samego szkliwa (fig. 2B–C, 3B).

Wyniki analiz chemicznych SEM-EDS tufitu z próbki PG1/1 wykazały, że szkliwo jest typu ryolitowego o stosunkowo stałym składzie chemicznym (tab. 1): średnia zawartość  $\text{SiO}_2$  wynosi 78,88% (78,15–79,52%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 12,00% (11,60–13,90%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,00% (0,21–1,38%),  $\text{CaO}$  – 0,83% (0,64–1,69%),  $\text{Na}_2\text{O}$  – 2,04% (1,74–2,48%),  $\text{K}_2\text{O}$  – 5,10% (2,85–5,74%). Współczynnik zmienności AI waha się w granicach 43–76 (średnio 65).

Dwie kolejne kilkumilimetrowej miąższości wkładki zawierające materiał piroklastyczny występujące wyżej w profilu otworu Busko (Młyny) PIG-1 pobrano z głębokości 131,0 m (PG1/6) i 121,0 m (PG1/7). Obie próbki cechuje zaawansowana dewitryfikacja szkliwa (aż do jego całkowitego zaniku). W ich przypadku jedynie obecność plagioklazów o budowie pasowej i piroklastycznego kwarcu świadczy o wulkanicznym pochodzeniu materiału. Stopień zachowania plagioklazów, głównie andezynu i sporadycznie labradoru (tab. 2), w próbkach jest różny: od bardzo dobrze zachowanych kryształów z wyraźnymi zarysami ścian oraz rekurencyjną budową do skorodowanych i przeobrażonych ziaren (fig. 2D, 3C–D).

Najmłodszy poziom tufitowy znajduje się ok. 50 m nad stropem serii ewaporatowej. Tworzy go zespół trzech warstewek o rdzawobrunatnej barwie i grubości do 1 cm każda, występujących na głębokości 99,20–102,75 m, w wapnistym iłowcu z małżami z rodzaju *Abra* (Studencka, 2015). Z warstewek tych pobrano próbki PG1/2, PG1/3 i PG1/8. Wyniki badań mineralogiczno-petrograficznych wykazały, że są to drobnoziarniste tufity, które osadziły się w mule węglanowym bogatym w faunę. Z badań mikroskopowych wynika, że są to tufity typu mieszanego o zróżnicowanym składzie petrograficznym. W próbkach oprócz szkliwa wulkanicznego stwierdzono obecność kwarcu piroklastycznego, okruchów węglanowych (kalcyt), rozproszonego piryту, pojedynczych ziaren glaukonitu, blaszek łyszczyków i minerałów ciężkich (rutyl, apatyт; fig. 2E–F, 3E). Wśród skaleni wyróżniono bogate w wapń plagioklasy (labrador–bytownit; tab. 2). Ponadto w próbce PG1/2 występują fragmenty muszli małży (fig. 2E), pojedyncze otwornice oraz liczne, układające się zgodnie z laminacją okrzemki. Szkliwo w tym najmłodszym poziomie tufitowym (próbki PG1/2, PG1/3 i PG1/8) jest wykształcone głównie w odmianie pumeksowej i charakteryzuje się wyraźnie niższą zawartością  $\text{SiO}_2$  (74,86–76,73%) od opisywanych wcześniej tufitów. Dodatkowo w wyniku analizy SEM-EDS stwierdzono, że szkliwo zawiera nieco więcej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (12,15–13,47%) i nieco mniej składników alkalicznych ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$  ok. 6%). Współczynnik zmienności AI szkliwa oscyluje w zakresie 35–54 (tab. 1).

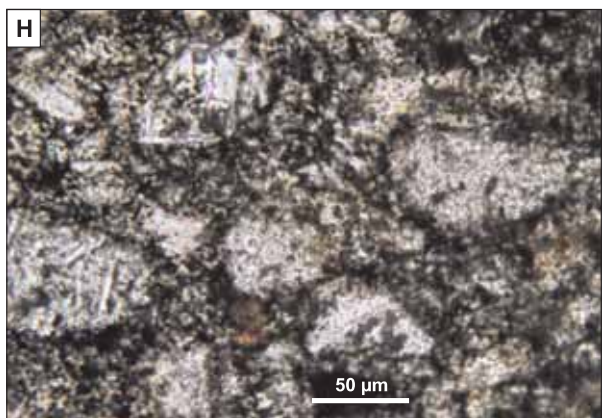
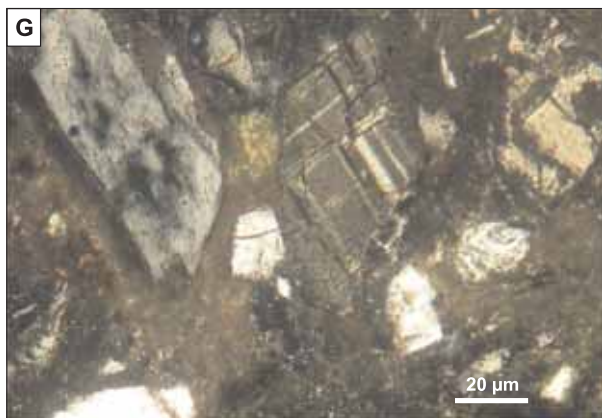
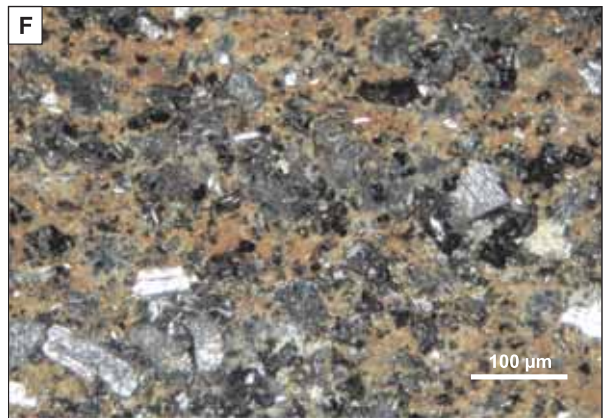
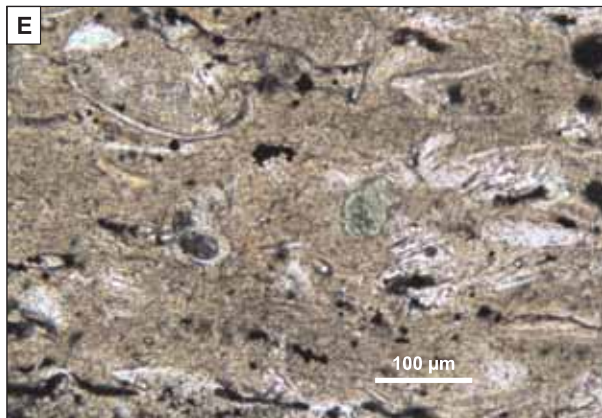
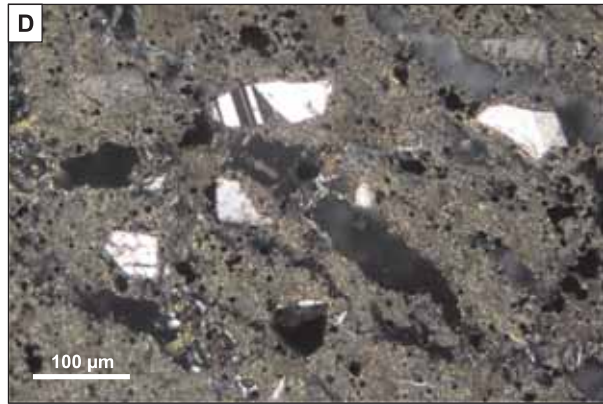
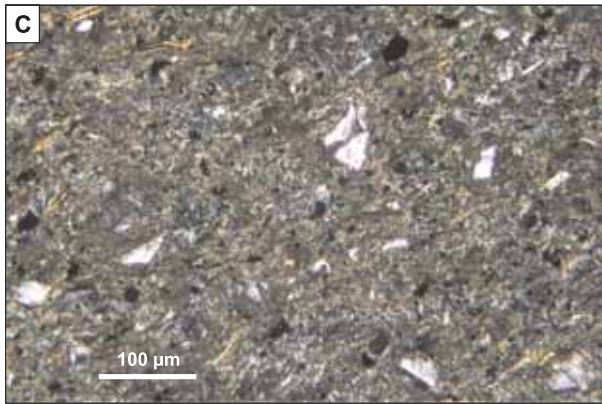
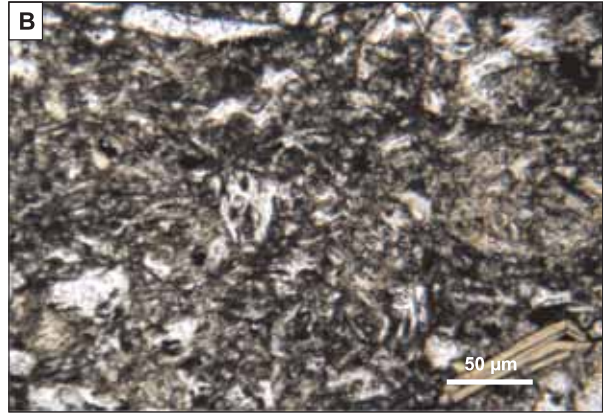
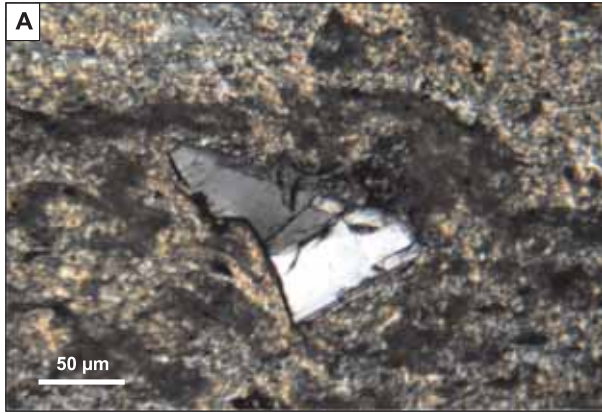
Skład chemiczny całych próbek tufitów pochodzących z rdzenia z otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1 (PG1/4, PG1/5, PG1/1, PG1/2a, PG1/2b) podano w tabeli 3. Na pod-

stawie analizy wykonanej metodą ICP oraz INAA stwierdzono zmienną i stosunkowo wysoką stratę prażenia (LOI), wynikająca głównie z utraty wody krystalizacyjnej lub ze spalania związków siarki. Strata ta jest bardzo zróżnicowana w poszczególnych próbkach i wynosi od 6,61% wag. (PG1/1) aż do 22,01% wag. (PG1/4). Jak wspomniano wcześniej, tufity są skałami mieszanymi, w których oprócz materiału piroklastycznego występuje zawsze mniejsza lub większa domieszka materiału detrytycznego niezwiązanego z nim genetycznie (Tokarski, 1939; Parachoniak, 1962). Dlatego składu chemicznego całych próbek tufitów (tab. 3) nie można bezpośrednio porównywać ze składem chemicznym zachowanego szkliwa (tab. 1). Zaniżona zawartość  $\text{SiO}_2$  (w procentach wagowych) z jednocześnie podwyższoną zawartością  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (w procentach wagowych) wynika z obecności minerałów ilastych niezwiązanych genetycznie z wulkanizmem, ale może być także efektem przeobrażenia (kaolinityzacji) szkliwa wulkanicznego. Niewątpliwie obecność siarki związanej z pirytem oraz siarczanami (gipsem) również wpłynęła na wielkość LOI. W tym drugim przypadku zaznacza się to pośrednio podwyższeniem zawartości strontu (nawet do 980 ppm).

Badane próbki tufitów z profilu otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1 wykazują korelację zawartości cyrkonu i tlenku tytanu charakterystyczną dla ryolitów (np. Floyd, Winchester, 1975). Spośród pierwiastków ziem rzadkich najwyższą zawartość lantanu, ceru i neodymu występuje w próbce PG1/5 (tufit występujący tuż powyżej serii ewaporatowej). Z kolei najwyższą zawartość terbu, iterbu i lutetu stwierdzono w najmłodszym poziomie tufitowym (próbka PG1/2).

#### TUFITY Z OTWORU WIERTNICZEGO KAZIMIERZA WIELKA (DONOSY) PIG-1

W profilu otworu wiertniczego Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 stwierdzono dwa poziomy tufitowe. Starszy (niższy) z nich znajduje się na głębokości 183,73 m, ok. 6 m powyżej ostatniego wystąpienia gipsów (próbka D1/1 – fig. 1). Tufit o miąższości 0,4 cm ma jasnoszarą barwę i tworzy wkładkę w ciemnoszarym iłowcu laminowanym, smugowanym faliście jasnym mułkiem. Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono wyraźną drobną laminację tufitu, podkreśloną drobnymi żyłkami wtórnego gipsu oraz normalną gradacją ziaren. Szkliwo wulkaniczne typu pumeksowego jest na ogół dość mocno przeobrażone i w niektórych częściach tufitu przechodzi w drobnokrystaliczny matriks. Kryształy plagioklazów i skaleni potasowych na ogół zachowały swe pierwotne zarysy, chociaż także w nich są widoczne wyraźne ślady przeobrażenia (kaolinityzacji). Część kryształów plagioklazów cechują charakterystyczne wielokrotne zbliźniczenia (fig. 3G). W tym tuficie występują również ziarna kwarcu piroklastycznego, blaszki łyszczyków, pojedyncze kryształy/ ziarna apatyту oraz liczne rozproszone drobne skupienia piryту (fig. 4A–B). Kwarc piroklastyczny ma postać charakterystycznych wydłużonych i ostrokrawędzistych kryształów.





**Fig. 3. Zdjęcia mikroskopowe (w świetle przechodzącym) tufitów z otworów wiertniczych Busko (Młyny) PIG-1 i Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1**

**A.** Duże pojedyncze ziarno skalenia (próbka PG1/5, głęb. 153,60 m, otw. Busko, pow.  $\times 20$ , NX). **B.** Tufit o strukturze wiroklastycznej, widoczne okruchy szkliwa obsydianowego i pumekowego, w prawym dolnym rogu biotyt (próbka PG1/1, głęb. 147,70 m, otw. Busko, pow.  $\times 20$ , 1N). **C.** Drobnziarnisty tufit z większymi ziarnami piroklastycznego kwarcu i skaleni (próbka PG1/6, głęb. 131,00 m, otw. Busko, pow.  $\times 10$ , 1N). **D.** Dobrze zachowane kryształy plagioklazów z budową rekurencyjną (próbka PG1/7, głęb. 121,00 m, otw. Busko, pow.  $\times 10$ , NX). **E.** Tufit z liczną fauną i okruchami szkliwa, w centrum ziarno glaukonitu (próbka PG1/2, głęb. 102,20 m, otw. Busko, pow.  $\times 10$ , 1N). **F.** Zniszczone plagioklasy tkwiące w matriksie zawierającym związki Fe (próbka PG1/3, głęb. 102,80 m, otw. Busko, pow.  $\times 20$ , NX). **G.** Tufit z dobrze zachowanymi plagioklazami (próbka D1/1, głęb. 183,73 m, otw. Kazimierza Wielka, pow.  $\times 20$ , NX). **H.** Skorodowane i przeobrażone kryształy plagioklazów (próbka D1/2, głęb. 148,35 m, otw. Kazimierza Wielka, pow.  $\times 20$ , NX)

Microscopic images (in transmitted light) of tuffites from the Busko (Młyny) PIG-1 and Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 boreholes

**A.** Large single grains of feldspar (sample PG1/5, depth 153.60 m, Busko borehole, enlargement  $\times 20$ , XPL). **B.** Vitric tuffite, fragments of obsidian and pumice glass, biotite is visible in the lower right corner (sample PG1/1, depth 147.70 m, Busko borehole, enlargement  $\times 20$ , PPL). **C.** Fine-grained tuffite with larger grains of pyroclastic quartz and feldspars (sample PG1/6, depth 131.00 m, Busko borehole, enlargement  $\times 10$ , PPL). **D.** Well-preserved crystals of plagioclase with recursive structure (sample PG1/7, depth 121.00 m, Busko borehole, enlargement  $\times 10$ , XPL). **E.** Tuffite with numerous fauna and grains of glass, in the center grain of glauconite (sample PG1/2, depth 102.20 m, Busko borehole, enlargement  $\times 10$ , PPL). **F.** Destroyed plagioclases within the matrix containing the compounds of Fe (sample PG1/3, depth 102.80 m, Busko borehole, enlargement  $\times 20$ , XPL). **G.** Tuffite with well-preserved plagioclases (sample D1/1, depth 183.73 m, Kazimierza Wielka borehole, enlargement  $\times 20$ , XPL). **H.** Corroded and transformed crystals of plagioclase (sample D1/2, depth 148.35 m, Kazimierza Wielka borehole, enlargement  $\times 20$ , XPL)

**Tabela 3**

**Skład chemiczny pierwiastków głównych i akcesorycznych w tufitach oznaczony (dla całej skały) metodą ICP i INAA. Dokładność pomiaru wynosi 0,01% dla większości pierwiastków oraz 0,05% dla  $\text{TiO}_2$ . Zawartość pierwiastków śladowych, w tym pierwiastków ziem rzadkich (REE) i aktynowców, wyrażono w ppm**

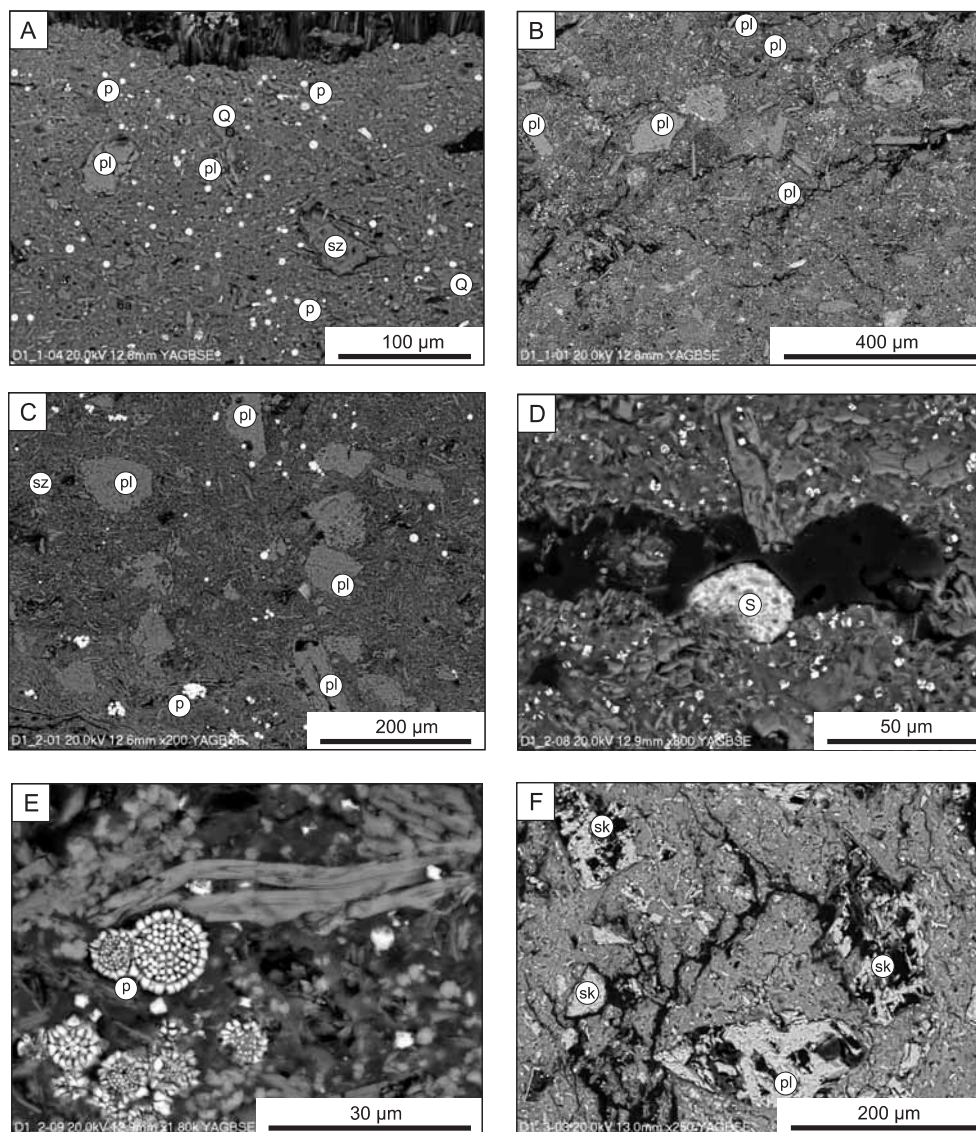
Major and minor elements chemical composition of whole samples of tuffites determined by ICP and INAA methods. Measurement accuracy is 0.01% for the majority indicated elements and 0.05% for  $\text{TiO}_2$ . The content of minor elements, including rare earth elements (REE) and actinides, expressed in ppm

Otwór wiertniczy	Busko (Młyny) PIG-1				Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1	
Nr próbki	PG1/4	PG1/5	PG1/1	PG1/2	D1/1	D1/2
Głębokość [m]	191,57	153,60	147,70	102,20	183,73	148,35
Pierwiastki główne [% wag.]						
$\text{SiO}_2$	50,75	49,14	67,37	63,86	44,82	43,66
$\text{TiO}_2$	0,145	0,158	0,110	0,327	0,697	0,674
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17,89	19,37	12,79	12,74	17,19	17,69
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3,09	2,61	1,83	4,18	7,59	7,34
CaO	1,23	1,75	1,18	2,50	5,27	6,28
$\text{Na}_2\text{O}$	0,66	0,44	1,98	2,50	1,97	2,81
$\text{K}_2\text{O}$	0,54	0,27	3,95	3,01	0,95	1,57
MgO	2,64	2,53	0,52	0,35	0,99	1,00
MnO	0,06	0,13	0,05	0,06	0,14	0,03
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,19
Strata prażenia	22,01	21,86	6,61	9,33	18,82	18,63
Suma	99,035	98,288	96,420	98,897	98,477	99,874
Pierwiastki towarzyszące [ppm]						
Ag	<0,5	0,9	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
As	7	24	8	4	23	105
Au	<5*	<5*	7*	<5*	<5*	<5*
Ba	286	1140	597	559	204	197
Be	1	<1	2	2	1	1

Tabela 3 cd.

Otwór wiertniczy	Busko (Młyny) PIG-1				Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1	
Nr próbki	PG1/4	PG1/5	PG1/1	PG1/2	D1/1	D1/2
Głębokość [m]	191,57	153,60	147,70	102,20	183,73	148,35
Bi	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Br	<1	<1	3	1	<1	1
Cd	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Ce	35	109	53	72	27	46
Co	4	3	3	5	15	22
Cr	8	<1	<1	<1	45	23
Cs	0,9	<0,5	5,8	<0,5	3,6	2,2
Cu	7	7	7	8	31	26
Eu	0,5	1	0,7	1,4	0,8	1,2
Otwór wiertniczy	Busko (Młyny) PIG-1				Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1	
Nr próbki	PG1/4	PG1/5	PG1/1	PG1/2	D1/1	D1/2
Głębokość [m]	191,57	153,60	147,70	102,20	183,73	148,35
Ga	11	9	n.o.	14	15	15
Hf	4,7	8,5	3,6	7,6	2,4	2,3
Hg	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Ir	<5*	<5*	<5*	<5*	<5*	<5*
La	11,7	41,8	31	31	12,7	17,4
Lu	<0,05	0,16	0,34	0,65	<0,05	<0,05
Mo	6	13	4	<2	5	12
Nb	3	3	n.o.	12	5	5
Nd	15	47	14	32	8	15
Ni	6	6	4	14	19	33
Pb	24	33	17	8	7	21
Rb	23	10	130	77	36	38
Sb	0,5	2,7	0,4	2	3	3
Sc	3,4	22,3	4,1	9,4	11,7	9,2
Se	<3	<3	<3	<3	<3	<3
Sn	1,9	5,5	n.o.	4,1	1,6	3
Sm	<5	<5	3,2	<5	<5	<5
Sr	430	980	136	165	209	317
Ta	1	<1	2	<1	<1	<1
Tb	<0,5	<0,5	<0,5	1	<0,5	<0,5
Th	14,1	22,5	18,1	7,3	2,8	5,7
U	3,3	7,3	4,6	2,4	<0,5	3,6
V	20	30	10	15	69	75
W	<3	<3	<3	5	<3	<3
Y	4	14	17	32	5	12
Yb	0,5	1,2	2,4	4,1	0,7	1,3
Zn	44	9	31	50	30	92
Zr	106	143	112	239	62	57

\* zawartość Au i Ir wyrażona w ppb/ content of Au, Ir expressed in ppb; n.o. – nie oznaczono/ not determined



**Fig. 4. Zdjęcia skaningowe (SEM) tuffitów z otworu wiertniczego Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 (fot. C, E, F z: Bukowski, 2011)**

A. Tuffit z pojedynczymi ziarnami plagioklazów oraz licznymi drobnymi konkrekcjami pirytu, w górnej części zdjęcia widoczna szczelina wypełniona gipsem włóknistym (próbka D1/1 głęb. 183,73 m). B. Ten sam tuffit z wyraźnie przeobrażonym szklivem, które tworzy drobnokrystaliczny matryks (próbka D1/1 głęb. 183,73 m). C. Ziarna plagioklazów zasadowych tkwiące w matryksie przypominającym czerty (próbka D1/2 głęb. 148,35 m). D. Skupienia siarki rodzimej w szczelinie w tufficie (próbka D1/2, głęb. 148,35 m). E. Charakterystyczne skupienia pirytu typu *sunflower* w tufficie (próbka D1/2, głęb. 148,35 m). F. Zniszczone ziarna plagioklazów i skaleni (próbka D1/3, głęb. 149,10 m). **Symbole:** pl – plagioklaz, Q – kwarc, p – piryt, sz – szkliwo, sk – skaleń potasowy, S – siarka rodzima

Scanning microscopic image (SEM) of tuffites from the Kazimierz Wielka (Donosy) PIG-1 borehole (phot. C, E, F from Bukowski, 2011)

A. Tuffite with single grains of plagioclase and numerous small nodules of pyrite, gap filled with fibrous gypsum is visible in upper part of picture (sample D1/1, depth 183.73 m). B. The same tuffite with transformed glass forms very fine grained matrix (sample D1/1, depth 183.73 m). C. Grains of alkaline plagioclases inherent in chert-like matrix (sample D1/2, depth 148.35 m). D. Concentration of native sulfur in the gap in tuffite (sample D1/2, depth 148.35 m). E. Characteristic concentration of pyrite (sunflower type) in tuffite (sample D1/2, depth 148.35 m). F. Destroyed grains of plagioclases and feldspars (sample D1/3, depth 149.10 m). **Symbols:** pl – plagioclase, Q – quartz, p – pyrite, sz – glass, sk – potassium feldspar, S – native sulphur

Z badań składu chemicznego szkliva wulkanicznego metodą SEM-EDS wynika, że popiół wulkaniczny pochodził z kwaśnego, ryolitowego ogniska wulkanicznego – świadczy o tym wysoka zawartość  $\text{SiO}_2$  w szklivie (78,99–80,83%). Zawartość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10,41–13,59%) i łączna zawar-

tość  $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{Na}_2\text{O}$  (2,97–6,12%) wskazują, że szkliwo odznacza się większym stopniem przeobrażenia. Potwierdza to wartość wskaźnika zmienności AI, który w tym przypadku zmienia się w zakresie 23–49 (tab. 1).

Młodszy (wyżej położony) poziom tufitowy w profilu otworu wiertniczego Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 występuje na głębokości 148,35–149,10 m. W jego skład wchodzi co najmniej dwie warstewki kilkumilimetrowej miąższości. Tufity mają barwę rdzawobrunatną i występują w ciemnym, spękanym ile. Z warstwek pobrano dwie próbki – D1/2 i D1/3. W wyniku obserwacji pod mikroskopem optycznym oraz analiz SEM-EDS nie stwierdzono w nich zachowanych okruchów szkliva, a jedynie pseudomorfozy, prawdopodobnie po szkliwie (ich zarysy są podkreślone koncentracjami pirytu), a także liczne skorodowane plagioklasy (fig. 3H, 4C). Ponadto w próbce D1/2 są obecne liczne koncentracje pirytu, przyjmujące czasami charakterystyczne formy (fig. 4E) nazywane *sunflower* (Z. Sawłowicz, 2012, inf. ustna). W tym tuficie stwierdzono wyraźny wzrost udziału gipsu występującego w postaci impregnacji wypełniających

drobne szczelinki w tuficie. Zawartość gipsu oznaczona metodą ICP i INAA dochodzi do 26,6% wag. próbki. W szczelinach zaobserwowano również niewielkie koncentracje siarki rodzimej (fig. 4D).

W składzie chemicznym całych próbek tufitów (D1/1 oraz D1/2) z otworu wiertniczego Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 zawartość  $\text{SiO}_2$  jest wyraźnie niższa niż w tufitach z otworu Busko (Młyny) PIG-1, za to nieco wyższa jest zawartość  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , podobnie jak w próbkach PG1/4, PG1/5 z otworu Busko (Młyny) PIG-1. Strata prażenia wyniosła 18,63–18,82% wag. (tab. 3). Zawartość pierwiastków ziem rzadkich, szczególnie lantanu, lutetu i iterbu, w obu próbkach była niższa niż w tufitach z serii nadewaporatowej z otworu Busko (Młyny) PIG-1. Skład chemiczny próbek tufitów D1/1 i D1/2 oznaczony metodą ICP oraz INAA jest zbliżony (tab. 3).

## INTERPRETACJA

W profilach otworów wiertniczych Busko (Młyny) PIG-1 i Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 stwierdzono co najmniej trzy poziomy tufitów: poziom tufitowy podewaporatowy, I poziom tufitowy nadewaporatowy oraz II poziom tufitowy nadewaporatowy. W niektórych próbkach (D1/1, PG1/1, PG1/2, PG1/4) występuje dość dobrze zachowany materiał piroklastyczny, w tym szklivo wulkaniczne. Próbki te wykorzystano do oznaczenia składu chemicznego szkliva (fig. 5). W wielu innych próbkach pochodzących z profili obu otworów (D1/2, D1/3, PG1/5, PG1/6, PG1/7, PG1/8) stwierdzono zaawansowaną dewitryfikację szkliva, aż do jego całkowitego zaniku w warstwie popiołu wulkanicznego. W takich przypadkach o wulkanicznym pochodzeniu materiału świadczy jedynie obecność plagioklazów o budowie pasowej i ziaren piroklastycznego kwarcu. We wszystkich badanych tufitach II poziomu nadewaporatowego zaobserwowano najbardziej zaawansowaną przemianę szkliva wulkanicznego oraz największe przeobrażenie skaleni (fig. 3F, 4F).

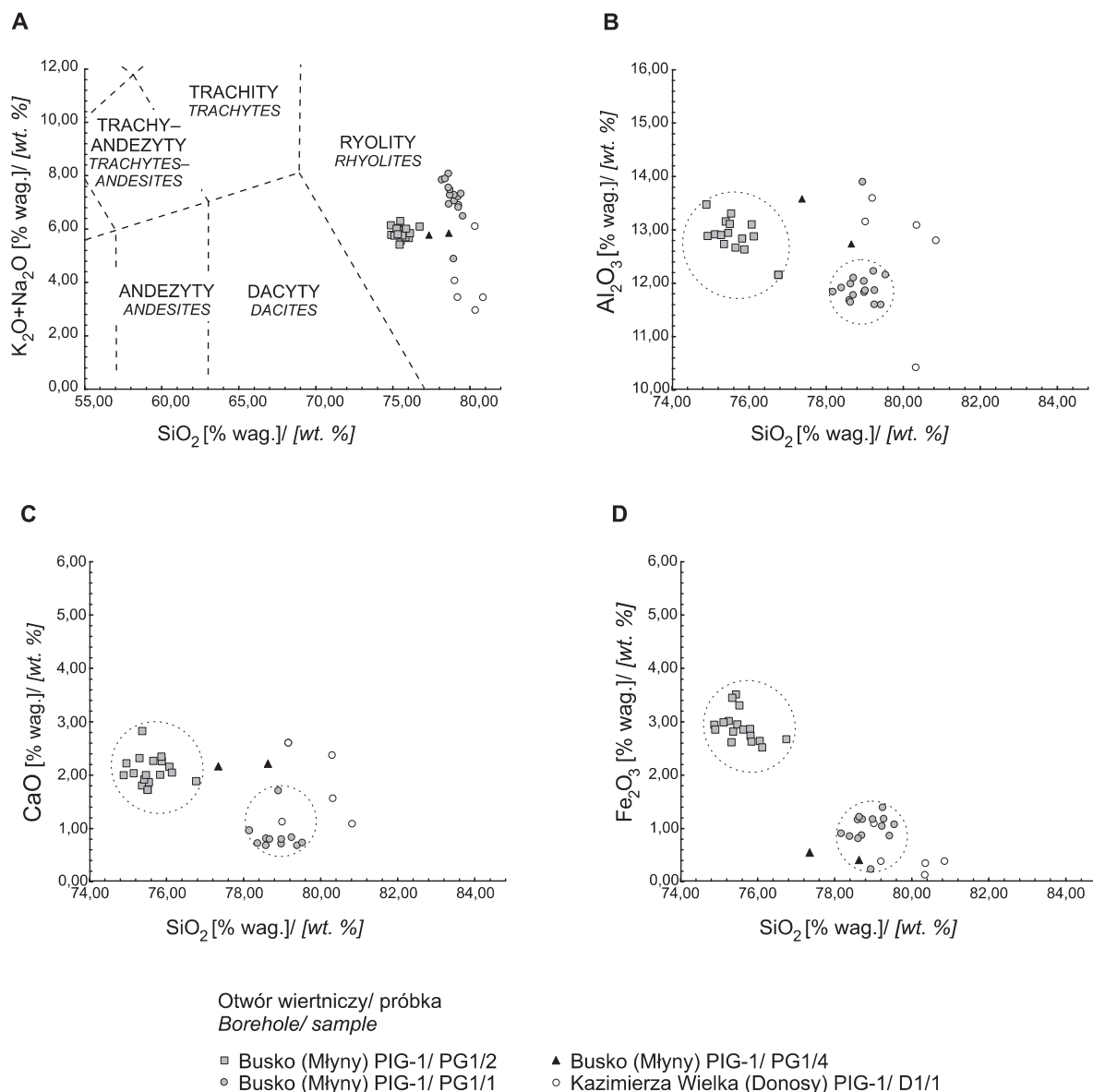
Dewitryfikacja we wstępnym etapie przemian oznacza migrację składników alkalicznych na zewnątrz ziarna, a następnie przekształcenie pozostałej masy szkliva w minerały ilaste (smektyty), zeolity lub minerały krzemionkowe. W wyniku tego procesu powstaje tekstura mikrokrystaliczna, która przypomina teksturę czertów osadowych. Często wskutek takiej przemiany tworzy się dużo autigenicznego matriksu ilastego (tzw. pseudomatriks według Boggsa, 2009). Tego typu teksturę stwierdzono w cienkich wkładkach tufitowych z otworu wiertniczego Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 (fig. 4B–C).

Wyniki badań wskazują na trzy epizody generacji materiału wulkanicznego o różnej genezie w czasie sedimentacji serii utworów badawczych w zapadlisku przedkarpackim.

**Tufit z serii podewaporatowej.** Tufit ten występuje w profilu otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1 ok. 4 m poniżej serii gipsowej (PG1/4), w smugowanym ile. Jest to tufit typu ryolitowego (zawartość  $\text{SiO}_2$  w szkliwie wynosi

ok. 77–79%). Poziom ten jest znany z polskiej części zapadliska przedkarpackiego (Bukowski, 2011 wraz z literaturą), a jego charakterystyczna pozycja stratygraficzna (kilka metrów poniżej ewaporatów) pozwala korelować go ze znanymi odsłonięciami na Ponidziu (Dudek, Bukowski, 2004), w rejonie zatoki gdowskiej (Bukowski i in., 2010) oraz na Górnym Śląsku (np. Parachoniak, 1962). Wiek radiometryczny szkliva z analogicznego poziomu tufitu z odsłonięcia zlokalizowanego w Wiatowicach koło Gdowa określono na  $13,76 \pm 0,08$  Ma (Bukowski i in., 2010). W przypadku otworu Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 brakuje danych na temat występowania tego poziomu, ponieważ nie przewiercono całej serii ewaporatowej.

**I poziom tufitu z serii nadewaporatowej.** Tufit ten występuje kilka metrów powyżej stropu ewaporatów w profilu otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1. Jest to skała o strukturze wiotkryształicznej mająca dobrze zachowane szklivo oraz kryształy skaleni, biotyty, kwarcu i sporadycznie apatyty (PG1/1). Prawdopodobnie do tego samego poziomu należy zaliczyć występujący w profilu otworu Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 niższy poziom tufitu (D1/1). Tworzące go utwory są bardziej drobnoziarniste i zawierają szklivo oraz skalenie, które uległy częściowemu przeobrażeniu. Wyniki badań składu chemicznego szkliva z tufitów z profili obu badanych otworów wiertniczych wykazały, że popioły wulkaniczne I poziomu tufitu z serii nadewaporatowej pochodziły z kwaśnego, ryolitowego ogniska wulkanicznego, o czym świadczy wysoka zawartość  $\text{SiO}_2$  (ok. 78–81%). Na podstawie wyników badań magnetostratygraficznych wykonanych w otworze Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 stwierdzono, że poziom ten można wiązać z magnetochroną C5AAn, czyli zgodnie z globalną skalą polaryzacji magnetycznej (Global Polarity Time Scale – GPTS) jego wiek bezwzględny mieści się w przedziale 13,01–13,18 Ma (Sant i in., 2015). W podobnej pozycji stratygraficznej (3,4 m powyżej stropu serii gipsowej) stwierdzono występowanie



**Fig. 5. Wyniki oznaczeń składu chemicznego szkliva z badanych tufitów**

**A.** Fragment diagramu TAS (Le Maitre, 2002) z zaznaczeniem wszystkich badanych szkliv wulkanicznych. **B.** Zależność między zawartością  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  w szklivie wulkanicznym. **C.** Zależność między zawartością  $\text{CaO}$  i  $\text{SiO}_2$  w szklivie wulkanicznym. **D.** Zależność między zawartością  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$  w szklivie wulkanicznym

Results of analyses of chemical composition of glass from investigated samples of tuffites

**A.** Fragment of TAS diagram (Le Maitre, 2002), indicating all the studied volcanic glasses. **B.** The relationship between the content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  in the volcanic glass. **C.** The relationship between the content of  $\text{CaO}$  and  $\text{SiO}_2$  in the volcanic glass. **D.** The relationship between the content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  in the volcanic glass

ryolitowego tufitu w otworze Babczyn 2 w północno-wschodniej części zapadliska przedkarpacciego (Nejbert i in., 2010). Tufit ten, o strukturze wiotkryształicznej, zawiera okruchy (ponad 90%) dobrze zachowanego szkliva wulkanicznego, a także biotyt, skalenie alkaliczne, plagioklasy, apatyt i tlenki żelaza i tytanu. Szklivo jest typu ryolitowego, zawiera ono 73,4–75,7% wag.  $\text{SiO}_2$ , 11,7–12,3% wag.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,8–2,2% wag.  $\text{Na}_2\text{O}$  i 2,5–4,0% wag.  $\text{K}_2\text{O}$  (Nejbert i in., 2010). W wy-

niku datowań radiometrycznych wiek tego poziomu określono na  $13,06 \pm 0,11$  Ma (Śliwiński i in., 2012), co jest zgodne z wnioskami wynikającymi z danych magnetostratygraficznych (Sant i in., 2015).

**II poziom tufitu z serii nadewaporatowej.** Poziom ten występuje ok. 50 m powyżej stropu ewaporatów, w laminowanym wapnistym iłowcu z liczną fauną w profilu otworu wiertniczego Busko (Młyny) PIG-1 i w podobnym położeniu –

ok. 40 m powyżej ewaporatów – w ciemnym (euksynicznym) laminowanym ile z licznymi impregnacjami siarczków żelaza w profilu otworu Kazimierza (Donosy) PIG-1. Charakteryzuje się on nieco innym składem chemicznym szkliwa wulkanicznego (fig. 5B–D). Pod względem genetycznym materiał piroklastyczny z tego poziomu pochodził z lawy mniej kwaśnej od materiału źródłowego dla I poziomu tufitowego z serii nadewaporatowej, zbliżonej do lawy typu dacytowo-ryolitowego. Położenie stratygraficzne II poziomu tufitu z serii nadewaporatowej w profilach otworów wiertniczych Busko (Młyny) PIG-1 i Kazimierza (Donosy) PIG-1 (kilkadziesiąt metrów powyżej I poziomu tufitowego) potwierdzono na podstawie wyników badań otworów wiertniczych wy-

konanych w zachodniej części zapadliska przedkarpackiego (np. otwory Kłaj 1, 2, Bochnia E oraz Stanisławice D). Znaczenie stratygraficzne tego poziomu polega na tym, że występuje on blisko faunistycznej granicy baden/ sarmat (Paruch-Kulczycka, 2015; Studencka, 2015). Dodatkowo poniżej tego poziomu tufitowego stwierdzono granicę między odwróconą i nałożoną współczesną polaryzacją magnetyczną (Sant i in., 2015). Dlatego też II poziom tufitu z serii nadewaporatowej ma wyjątkowe znaczenie dla korelacji regionalnej. Jego pozycja w profilu utworów mioceńskich wymaga jednak dodatkowych badań na większym obszarze zapadliska przedkarpackiego.

## DYSKUSJA

Produkty poszczególnych etapów aktywności wulkanicznej różnią się zwykle składem chemicznym materiału piroklastycznego – szkliwa, udziałem plagioklazów zasadowych oraz wielkością poszczególnych składników ziarnowych. Różnice te są na tyle wyraźne, że można je wykorzystać do korelacji poziomów tufitowych z różnych części basenów sedymentacyjnych. W odniesieniu do basenu zapadliska przedkarpackiego za najbardziej charakterystyczny, tj. najlepiej nadający się do korelacji stratygraficznej, należy uznać I poziom tufitowy z serii nadewaporatowej. Chemizm szkliwa wulkanicznego, zbliżony skład mineralogiczno-petrograficzny i pozycja stratygraficzna tego tufitu wskazują, że prawdopodobnie mamy do czynienia z tym samym produktem opadu pyłu wulkanicznego, który stwierdzono na rozległym obszarze zapadliska przedkarpackiego. Podobny pod tym względem jest poziom tufitowy znany z rejonu Podkarpacia, który stwierdzono w kilku odsłonięciach (Sułków, Chełm nad Rabą, Moszczenica, Chodenice) oraz w licznych otworach wiertniczych (Bukowski, 2011). Na Górnym Śląsku poziom taki jest znany m.in. z otworu wiertniczego Ochojec P-20 (Alexandrowicz, Pawlikowski, 1980). Warto podkreślić, że odległość dzieląca wymienione stanowiska tufitu wynosi nawet ponad 300 km. Popiół tworzący omawiany poziom prawdopodobnie był transportowany w troposferze (na wysokości 5–12 km), gdyż tylko wtedy mógł pozostawić relatywnie cienką warstwę materiału piroklastycznego o dobrym wysortowaniu ziaren (poniżej 0,05 mm; Lisitzin, 1996). Tufit z I poziomu z serii nadewaporatowej charakteryzuje się wybitnie kwaśnym, ryolitowym chemizmem szkliwa wulkanicznego. Ze względu na rozprzestrzenienie może być z powodzeniem stosowany do korelacji stratygraficznej utworów z polskiej części zapadliska przedkarpackiego z utworami z jego ukraińskiej części lub nawet z zakarpackiego fragmentu basenu Paratetydy (np. Parachoniak, 1962; Alexandrowicz, 1997).

O ile chemizm szkliwa wulkanicznego stosunkowo dobrze nadaje się do korelacji poszczególnych poziomów tufitowych, o tyle znacznie trudniejszy do interpretacji jest skład chemiczny całego tufitu. Jak wspomniano we wstępie, tufity zawie-

rają zarówno materiał pochodzenia wulkanicznego, jak i materiał terygeniczny deponowany w basenie sedymentacyjnym. Po pierwsze nie jest możliwe bezpośrednie porównanie składu chemicznego szkliwa wulkanicznego ze składem chemicznym całego tufitu. Wynika to z obecności materiału niewulkanicznego, przeobrażenia szkliwa oraz wysokich strat prażenia. Po drugie, jeśli założyć, że wynikająca z analizy zawartość pierwiastków śladowych odpowiada składowi źródła materiału wulkanicznego, to obserwuje się bardzo wyraźną różnicę w składzie chemicznym całych próbek tufitów z obu profili serii nadewaporatowej. Dotyczy to przede wszystkim zawartości  $\text{TiO}_2$  i Zr (często stosowane wskaźniki pochodzenia materiału wulkanicznego) oraz pierwiastków ziem rzadkich. Dodatkowo w próbkach pochodzących z rdzenia z otworu wiertniczego Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 skład chemiczny całych próbek tufitów był bardzo zbliżony. Jest to dość trudne do wytłumaczenia, zważywszy, że poziomy tufitowe (I i II z serii nadewaporatowej) nawiercone w tym otworze dzielą ponad 30-metrowej miąższości utwory oraz że należą one do różnych pięter biostratygraficznych (D1/1 – baden górny; D1/2 – sarmat dolny, por. Paruch-Kulczycka, 2015). Dodatkową trudność w interpretacji genetycznej obu poziomów stanowi sam chemizm próbek. Mianowicie korelacja zawartości tlenu tytanu i cyrkonu w tych tufitach może wskazywać, że pył wulkaniczny pochodził z magmy znacznie mniej kwaśnej i zbliżonej chemizmem do magm wulkanizmu andezytowego. Na obecnym etapie badań tufitów zapadliska przedkarpackiego trudno jest stwierdzić, czy mamy do czynienia z błędem wynikającym z metodyki badań (np. błąd laboratoryjny), czy też wyniki te należy interpretować jako sygnał odmiennych środowisk sedymentacji w różnych częściach basenu zapadliska przedkarpackiego lub też innego źródła materiału wulkanicznego. Brak szkliwa wulkanicznego w II poziomie tufitu z serii nadewaporatowej (D1/2) oraz zaawansowany stopień przeobrażenia obu poziomów tufitowych występujących w profilu otworu Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 dodatkowo utrudniają jednoznaczną interpretację.

## WNIOSKI

W efekcie wzrostu aktywności wulkanicznej w basenach sedymentacyjnych często dochodzi do depozycji tufitów. Poziomy tufitowe z profili otworów wiertniczych Busko (Młyny) PIG-1 i Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 różnią się składem chemicznym szkliwa, udziałem plagioklazów zasadowych, wielkością poszczególnych składników ziarnowych i obecnością charakterystycznych minerałów skałotwórczych (np. biotyty, kwarcu piroklastycznego, skaleni potasowych). Normalna gradacja ziaren i laminacja tufitów wskazują, że powstały one wskutek sedymentacji popiołu wulkanicznego w warunkach morskich. W wyniku obserwacji pod mikroskopem skaningowym SEM-EDS i analiz chemicznych wykazano, że próbki pochodzące z badanych poziomów tufitowych różnią się stopniem zachowania pierwotnych minerałów. Przeobrażenie materiału piroklastycznego prawdopodobnie odzwierciedla zmiany geochemiczne środowiska depozycji.

W profilach otworów wiertniczych Busko (Młyny) PIG-1 oraz Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 można wydzielić najniższy poziom tufitowy występujący w serii podewaporatowej oraz dwa poziomy w serii nadewaporatowej, odpowiadające trzem głównym etapom aktywności wulkanicznej, które zapisały się w miocennych osadach w polskiej części zapadliska przedkarpackiego. Na podstawie nowych wyników badań przedstawionych w tym tomie (Paruch-Kulczycka, 2015; Sant

i in., 2015; Studencka, 2015) dwa pierwsze etapy aktywności wulkanicznej przypadły na baden, a trzeci, najmłodszy etap (II poziom tufitowy z serii nadewaporatowej) – już na sarmat. Ze względu na znaczne rozprzestrzenienie i charakterystyczny skład chemiczny składników piroklastycznych I poziom tufitowy z serii nadewaporatowej może być z powodzeniem stosowany do korelacji utworów w polskiej części zapadliska przedkarpackiego, a po wykonaniu dalszych badań i porównaniu składu chemicznego również do ich korelacji z utworami z ukraińskiej części zapadliska przedkarpackiego.

**Podziękowania.** Serdecznie dziękuję Annie Łatkiewicz (ING UJ) za pomoc podczas prowadzenia badań skaningowych SEM-EDS i interpretacji ich wyników, a także głównym realizatorom projektu za zaproszenie do badań.

*Badania skaningowe sfinansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego przeznaczonych na działalność statutową Akademii Górniczo-Hutniczej (projekt nr 11.11.140.320). Opracowanie wykonano na zamówienie ministra środowiska za środki finansowe wypłacone przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej oraz ze środków statutowych PIG-PIB (projekt nr 6.94.0005.00.0).*

## LITERATURA

- ALEXANDROWICZ S.W., 1997 — Lithostratigraphy of the Miocene deposits in the Gliwice area (Upper Silesia, Poland). *Bull. Pol. Acad. Earth Sc.*, **45**: 167–179.
- ALEXANDROWICZ S.W., PAWLIKOWSKI M., 1980 — Policykliczny poziom tufitowy w miocenie okolic Gliwic. *Kwart. Geol.*, **24**: 663–678.
- BOGGS S. Jr., 2009 — Petrology of sedimentary rocks. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- BUKOWSKI K., 1999 — Porównanie badeńskiej serii solonośnej z Wieliczki i Bochni w świetle nowych danych. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **168**: 43–56.
- BUKOWSKI K., 2011 — Badeńska sedymentacja salinarna na obszarze między Rybnikiem a Dębicą w świetle badań geochemicznych, izotopowych i radiometrycznych. *Rozpr. Monogr. AGH*, **236**: 1–183.
- BUKOWSKI K., de LEEUW A., GONERA M., KUIPER K.F., KRZYWIEC P., PERYT D., 2010 — Badenian tuffite levels within the Carpathian orogenic front (Gdów–Bochnia area, Southern Poland): radio-isotopic dating and stratigraphic position. *Geol. Quart.*, **54**: 449–464.
- DUDEK K., BUKOWSKI K., 2004 — Badenian pyroclastic level from Gacki in Nida Valley, Carpathian Foredeep, Poland. *Pr. Spec. Min. Soc. Pol.*, **24**: 141–144.
- FLOYD P.A., WINCHESTER J.A., 1975 — Magma type and tectonic setting discrimination using immobile trace elements. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **27**: 211–218.
- ISHIKAWA Y., SAWAGUCHI T., IWAYA S., HORIUCHI M., 1976 — Delineation of prospecting targets for Kuroko deposits based on modes of volcanism of underlying dacite and alteration halos. *Min. Geol.*, **26**: 105–117.
- Le MAITRE R.W. (red.), 2002 — Igneous rocks. A classification and glossary of terms, recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommission of the Systematics of Igneous Rocks. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- LISITZIN A.P., 1996 — Oceanic sedimentation: lithology and geochemistry. Amer. Geophys. Union, Washington D.C.
- MATL K., WAGNER M., 1986 — The occurrence of tuffaceous horizons in the Tertiary of the Polish Lowland and the Carpathian Foredeep. *Zesz. Nauk. AGH, 1077, Geologia*, **12**, 3: 63–78.
- NEJBERT K., ŚLIWIŃSKI M.G., LAYER P., OLSZEWSKA-NEJBERT D., BĄBEL M., GAŚIEWICZ A., SCHREIBER B.C., 2010 —  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of a Badenian tuff from the Babczyn-2 core (near Lubaczów, Polish Carpathian Foredeep) and its palaeogeographic and stratigraphic significance. *Miner. Slov.*, **42**, 4: 515.
- OLEWICZ Z.R., 1964 — Geologia przedkarpackiego obszaru między Wieliczką a Bochnią [praca doktorska]. Arch. AGH, Kraków.
- PARACHONIAK W., 1962 — Miocenne utwory piroklastyczne przedgórze Karpat polskich. *Pr. Geol. Kom. Nauk Geol. PAN, Oddz. w Krakowie*, **11**: 1–77.
- PARUCH-KULCZYCKA J., 2015 — Biostratygrafia osadów miocenu z otworów wiertniczych Busko (Młyny) PIG-1 i Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 na podstawie otwornicy (północna część zapadliska przedkarpackiego). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **461**: 115–132.

- RYKA W., MALISZEWSKA A., 1982 — Słownik petrograficzny. Wyd. Geologiczne, Warszawa.
- SANT K., de LEEUW A., CHANG L., CZAPOWSKI G., GAŚIEWICZ A., KRIJGSMAN W., 2015 — Paleomagnetic analyses on Badenian–Sarmatian drill cores from the North Carpathian Foredeep (Middle Miocene, Poland). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **461**: 179–192.
- STUDENCKA B., 2015 — Małże z osadów środkowego miocenu zapadliska przedkarpacciego: otwory wiertnicze Busko (Młyny) PIG-1 i Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 – stratygrafia i taksonomia. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **461**: 95–114.
- ŚLIWIŃSKI M., BĄBEL M., NEJBERT K., OLSZEWSKA-NEJBERT D., GAŚIEWICZ A., SCHREIBER B.Ch., BENOWITZ J.A., LAYER P., 2012 — Badenian–Sarmatian chronostratigraphy in the Polish Carpathian Foredeep. *Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol.*, **326–328**: 12–29.
- TOKARSKI J., 1939 — Aus der Petrographie der tuffogenen Elemente der subkarpatischen Saltzformation in Polen. *Bull. Intern. Acad. Pol. Sci. Lett., Cl. Sci. Math. Nat., Ser. A*: 83–100.

## SUMMARY

Pyroclastic deposits from the Polish Carpathian Foredeep are represented mainly by tuffites. Tuffites composed of both pyroclastic and detrital (terrigenous) material (up to 50%), often contain a cement. Tuffs and tuffites as the products of single deposition events of volcanic ash were dispersed over a wide area and often form continuous horizons. Therefore, they are used for correlation of deposits (tephrochronology). The aim of this paper is to present results of research on tuffite levels from the Busko (Młyny) PIG-1 and Kazimierza Wielka (Donosy) PIG-1 boreholes. These boreholes are located in the northern part of the Carpathian Foredeep (Fig. 1). Mineral and petrographic composition of the tuffites was examined in a polarizing microscope and in a scanning electron microscope (SEM-EDS; Tables 1, 2). Chemical composition of whole rock samples was determined by the ICP and INAA methods (Table 3).

At least three tuffite levels were observed in both boreholes: (1) sub-evaporitic tuffite, (2) first tuffite level overlying evaporites, and (3) second tuffite level overlying evaporites. The sub-evaporitic tuffite was deposited just before the chemical sedimentation of evaporates, about 4 metres below the gypsum series in the Busko (Młyny) PIG-1 borehole. It is rhyolitic tuffite ( $\text{SiO}_2$  content in glass ranges from about 77 to 79% – Table 1). The first tuffite level above evaporites

was found in both boreholes, a few metres above the top of the evaporites (Fig. 1). These are vitroclastic tuffites with well-preserved grains of glass, feldspars, biotite, pyroclastic quartz, and occasional apatite (Figs. 2–4). SEM-EDS analysis has revealed that the chemical composition of glass ranges from about 78 to 81% (Table 1). The second tuffite level above the evaporites was deposited about 40 metres above. As compared to the first tuffite level, pyroclastic material originated from less acidic lava ( $\text{SiO}_2$  content in glass ranges from about 75 to 77% – Table 1).

Research has shown that the tuffite levels differ in terms of the chemical composition of glass, alkaline plagioclase contents, grain size of the individual components, and the content of typical rock-forming minerals (e.g. biotite, pyroclastic quartz, and potassium feldspars, Figs. 2–5). Normal gradation and lamination of the tuffites indicate that they originated as a result of sedimentation of volcanic ash in marine conditions. The degree of preservation of pyroclastic minerals in the tuffites reflects changes in the geochemical environment of deposition (Tables 1–3, Fig. 5). The first tuffite level located above the evaporites is the most widespread and has a characteristic chemical composition of pyroclastic components. It can be applied in the correlation of deposits in the Carpathian Foredeep.