



Określanie zmienności mineralogicznej utworów kajpru za pomocą metod petromagnetycznych

Kamil Kobylński¹

Determination of mineralogical variability of Keuper deposits using rock magnetic methods. *Prz. Geol.*, 70: 221–229; doi: 10.7306/2022.10

Abstract. Measurements of the magnetic susceptibility (MS) in sedimentary sequences can quickly provide information on the variability of their mineral composition. A typical application of MS is the reconstruction of the supply of terrigenous material in carbonate rocks or the variability of the ratio of ferromagnetic to paramagnetic / diamagnetic minerals in clastic rocks. The article discusses the practical aspects of using the Bartington's portable apparatus for magnetic susceptibility probing along with the correlation of these results with the mineral composition obtained from X-ray diffraction tests. The analysed rock material was red and green clays from the vicinity of Częstochowa, assigned to the mud-evaporite Ozimek Member, Grabowa Formation (Keuper facies, Upper Triassic). The obtained results indicate the possibility of a correlation between the MS and the composition of rock-forming minerals in the studied sediments, where in green clays the magnetite/maghemite with pyrrhotite(?) does not substantially affect the MS, and para- and/or diamagnetic minerals have a decisive role. In the red clays the dominant MS carrier is the hematite.

Keywords: Magnetic susceptibility, X-ray diffraction, Keuper, Bartington, magnetic minerals

Badanie podatności magnetycznej jest precyzyjnym narzędziem stosowanym coraz częściej do określenia zmienności składu mineralnego w obrębie badanych warstw skalnych, a szczególnie subtelnych zmian wynikających z fluktuacji dostarczanego do basenu materiału oraz wahań chemizmu środowiska. Za jej pomocą można określać interwały skalne, z jakich należy pobrać materiał, aby wykazać różnice mineralne w danych profilu (Gubbins, Herrero-Bervera, 2007).

Celem pracy jest eksperymentalne sprawdzenie czy podatność magnetyczna jest odpowiednią metodą do udokumentowania zmian minerałów skałotwórczych w utworach kajpru okolic Częstochowy, a także praktyczny test sprzętu oraz oprogramowania firmy *Bartington Instruments* – MS2/MS3 Magnetic Susceptibility System. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki analiz składu mineralnego uzyskanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i porównano je z wynikami metod magnetycznych.

BUDOWA GEOLOGICZNA OBSZARU BADAŃ I MATERIAŁ DO BADAŃ

Badany materiał skalny pozyskano z otworu o numerze WD-402, wykonanego w ramach badań geoinżynierskich pod budowę obwodnicy Częstochowy. Otwór znajduje się na obszarze północno-wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (na południe od miejscowości Woźniki). Występują tam osady kajpru (ryc. 1), będące pod niewielkim nadkładem utworów czwartorzędowych. Pobrany materiał stanowi wyższe ogniwo formacji bolesławskiej (ogniwo z Kluczy) (Bilan, 1976), określane w nowszych opracowaniach jako formacja z Grabowej – ogniwo mułowcowo-ewaporatowe z Ozimka (ryc. 1) (Szulc, Racki, 2015).

Ogniwo stanowi zespół iłowców i mułowców wapienistych o pstrych barwach z wkładkami wapieni mikrytowych, których miąższość waha się od kilku do 30 m. Dolną granicę wyznacza strop osadów iłowcowo-mułowcowych, z wkładkami piaskowców, wapieni oraz margli o szarej barwie (ogniwo iłowców z Błędowa), a górną powierzchnia erozyjną związaną z ruchami pionowymi z pogranicza kajpru i retyku (Bilan, 1976).

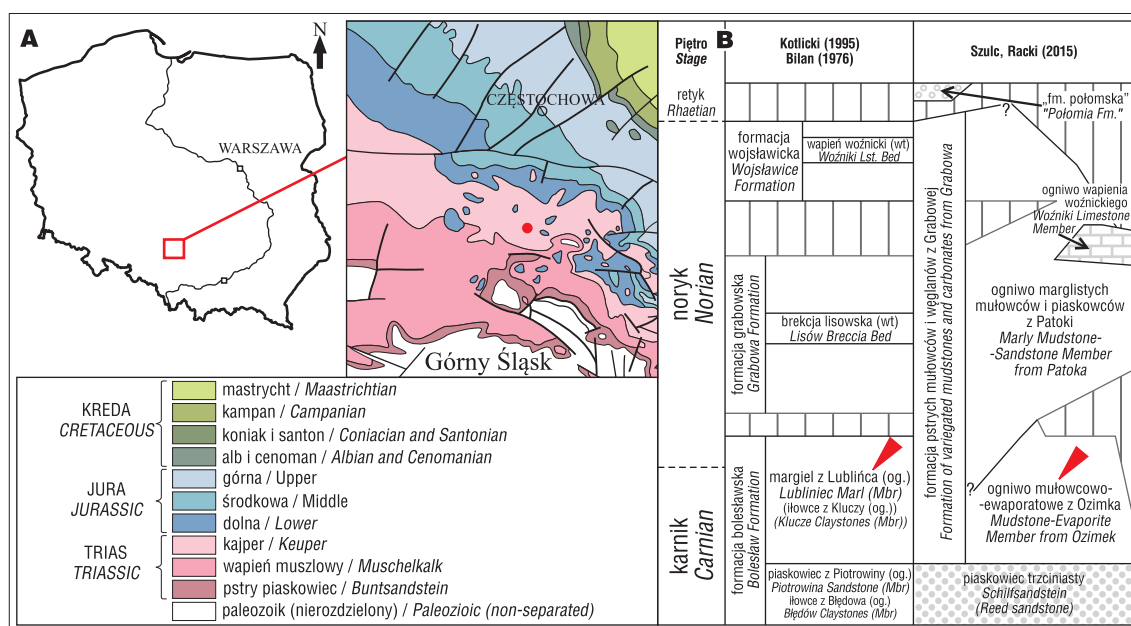
W czasie sedymentacji ogniwa obserwuje się niewielką cykliczność warunków sedymentacji, o czym świadczy skład litologiczny oraz zespół skamieniałości, charakterystyczne dla spokojnych, izolowanych i płytkich zbiorników morskich. Izolację zbiornika potwierdza również niewielka rozciągłość pozioma osadów (okolice Siewierza, Olkusza, Sławkowa i Zawiercia). Zapoczątkowana w ogniwie iłowców z Błędowa i kontynuowana w ogniwie iłowców z Kluczy zmiana kolorów osadów z szarych na pstry oraz zespołów skamieniałości jest związana ze zmianą klimatu z wilgotnego na suchy (Bilan, 1976).

Do badań wybrano fragment rdzenia WD-402 o długości 180 cm. Są to ility o szarzielonym i czerwonym zabarwieniu, wśród których występują drobne (do kilku mm średnicy) kongrecje węglanowe.

BADANIA MAGNETYCZNE KAJPRU W BASENIE POLSKIM

W rejonie badań zbadano pod kątem petromagnetycznym dwa otwory wiertnicze: Woźniki K1 oraz Patoka 1, których osady wchodzi w skład formacji z Grabowej (ogniwo z Ozimka, z Patoki). W otworze Woźniki K1 stwierdzono obecność hematytu oraz magnetytu. W profilu Patoka 1 zidentyfikowano getyt, hematyt oraz siarczki żelaza (Nawrocki i in., 2015).

¹ Wydział Geologii Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; kamil.kobylinski@student.uw.edu.pl



Ryc. 1. Lokalizacja geograficzno-geologiczna: **A** – miejsce pobrania rdzenia na tle mapy kraju oraz wycinka mapy geologicznej (za Dadlezem i in., 2000), czerwonym punktem oznaczono obszar poboru rdzenia (o współrzędnych 50°33'13.7"N 19°03'32.7"E), **B** – zestawienie wybranych podziałów litostratygraficznych sukcesji górnego triasu w basenie polskim (Szulc, Racki, 2015; zmienione)

Fig. 1. Geographic and geological location: **A** – the location of the core collection against the background of the map of Poland and the geological map (after Dadlez et al., 2000), the core drilling site in red (at coordinates 50°33'13.7"N 19°03'32.7"E), **B** – a list of selected lithostratigraphic divisions of the Upper Triassic succession in the Polish Basin (Szulc, Racki, 2015; modified)

W rejonie Gór Świętokrzyskich (obszar Wolicy oraz Brzezin) określonymi nośnikami ferromagnetycznymi były magnetyt oraz hematyt w postaci pigmentu oraz ziaren większej frakcji (Wójcik i in., 2017).

METODY PETROMAGNETYCZNE

Podatność magnetyczna

Podatność magnetyczna (MS od ang. *magnetic susceptibility*) jest ilościową miarą stopnia namagnesowania materiału w stosunku do przyłożonego pola magnetycznego. Wynik stanowi sumę wszystkich indywidualnych podatności różnych minerałów magnetycznych obecnych w próbce. Pomiar MS stanowią szybką i prostą metodę laboratoryjną, w ramach której można mierzyć próbki o różnych kształtach i stanach skupienia. Badanie podatności służy do szybkiego określania zmian mineralogicznych w profilu (Gubbins, Herrero-Bervera, 2007), korelacji stratygraficznych lub jako narzędzie paleośrodowiskowe i paleoklimatyczne (Ellwood i in., 2001, 2004). Pochodzenie minerałów magnetycznych odpowiedzialnych za zmiany MS mogą być powiązane z różnymi zjawiskami, takimi jak napływ materiału detrytycznego do basenu, pedogeneza, działalność bakteryjna lub diagenetyzacja, a nawet zmiany poziomu morza bądź klimatu (Da Silva i in., 2015).

Badania MS oraz dyfrakcji rentgenowskiej wykorzystuje się w celu lokalizacji anomalii podatności magnetycznej oraz ich scharakteryzowania pod kątem mineralogicznym. W Indonezji za pomocą MS i XRD określono występowanie anomalii związanej z dystrybucją pyłów wulkanicznych do osadów jeziornych. Podwyższone wartości MS były związane z występowaniem hematytu oraz magnetytu (Afriyeni i in., 2020).

W Iranie (Ayoubi, Adman, 2019) oraz Brazylii (Cervi i in., 2014) wykazano pozytywną korelację między MS skał macierzystych a MS wykształconych na nich glebach. W Iranie analizami stwierdzono najwyższe i najniższe wartości podatności w glebach wytworzonych odpowiednio na skałach ultrazasadowych i wapiennych, natomiast w Brazylii wykazano dodatnie korelacje między MS a Cu, Fe i Mn, które są związane ze skałą macierzystą, wzbogaconą w tlenki żelaza. Wyniki XRD wykazały obecność hematytu, magnetytu i/lub maghemitu, które kontrolują wartości MS w glebach.

W badaniach podatności magnetycznej użyto sprzętu firmy *Bartington Instruments* – MS2/MS3 Magnetic Susceptibility System, składającego się z miernika podatności magnetycznej MS3 oraz czujnika MS2E (Bartington Instruments Ltd., 2020a).

Opis aparatury oraz oprogramowania firmy Bartington Instruments. Miernik MS3 (ryc. 2) jest używany z serią czujników MS2 do pomiaru MS wielu typów materiałów: gleb, skał, proszków i cieczy. Wybrany czujnik MS2E służy do profilowania płaskich powierzchni z maksymalną możliwą rozdzielczością ok. 4 mm, za jego pomocą wykonujemy punktowe i ciągłe pomiary wzdłuż płaskich powierzchni o chropowatości mniejszej niż 1 mm, ponieważ odnotowuje się szybki spadek czułości wraz z odległością (nawet do 90% w przypadku oddalenia o 3,5 mm). Obszar czujnika rejestrujący pomiar MS ma postać trójkąta o wymiarach 3,8 × 10,5 mm. Eksperyment polega na umieszczeniu czujnika na wyrównanej powierzchni badanego materiału. Czujnik może być wykorzystywany do badań laboratoryjnych i terenowych (Bartington Instruments Ltd., 2020a)



Ryc. 2. Fragment badanego rdzenia wraz z czujnikiem MS2E
Fig. 2. Piece of tested core with MS2E sensor

Opis oprogramowania. Bartsoft jest przeznaczony do pozyskiwania, prezentacji i obróbki uzyskanych danych oraz umożliwia operatorowi określenie protokołów pomiaru, zapewniając półautomatyczny proces akwizycji (Bartington Instruments Ltd., 2020b).

Przy użyciu MS2E program Bartsoft oferuje kilka wariantów pomiarów:

- *Individual sample study* – stosowane do badań punktowych z pomiarem tła zarówno przed, jak i po pomiarze próbki;
- *Core and down-hole survey* – służy do badań próbek rozmieszczonych liniowo. Pomiar tła wykonujemy dwukrotnie: przed wszystkimi pomiarami oraz po nich;
- *Drift Check* – określa czy środowisko czujnika jest pozbawione zakłóceń magnetycznych. Za jego pomocą możliwe jest wykonywanie badań ciągłych bez odrywania czujnika od badanej powierzchni. Polega na jednostajnym przesuwaniu czujnikiem po badanym profilu. Domyślnie wykonujemy tylko jeden pomiar tła na początku badania (Bartington Instruments Ltd., 2020b).

Użyta aparatura charakteryzuje się dryfem urządzenia (do 5%), tzn. stopniową zmianą pomiarów instrumentu dla tła lub badanej próbki (Dearing, 1999).

Aby wyeliminować dryf wykonuje się jeden lub kilka pomiarów powietrza, z dala od próby oraz urządzeń, mogących zakłócać pole magnetyczne (ok. 20–30 cm). Najczęstszą przyczyną dryfu jest zmiana temperatury. Aby uwzględnić jej wpływ na eksperymenty, wykonuje się pomiar powietrza przed jak i po zbadaniu próbki/punktu. Zmiany temperatury można uznać za liniowe w krótkim okresie czasu, a błąd w pomiarach podatności można oszacować i skorygować, wykorzystując zmierzoną rozbieżność pomiędzy pierwszym i ostatnim pomiarem powietrza (Bartington Instruments Ltd., 2020a).

Przed pomiarami podatności magnetycznej ucięto wierzchnią warstwę rdzenia, następnie wygładzono papierem ściernym i odpylono, w celu uzyskania gładkiej powierzchni o szerokości większej niż średnica miernika aparatury (25,4 mm), aby czujnik całkowicie przylegał do rdzenia w trakcie pomiaru (ryc. 2). W sumie wyznaczono 150 punktów pomiarowych co 1 cm, które zmierzono każdym trybem (w sumie po 4 pomiary w każdym punkcie).

Pomiaru podatności magnetycznej dokonano czterokrotnie, stosując trzy opcje pomiarowe:

- *Individual sample study* – dwa typy pomiarów: 3 pomiary po 5 sek. W jednym punkcie pomiarowych

(skrót ISS 5 na ryc. 3) oraz 3 pomiary po 10 sek. (skrót ISS 10 na ryc. 3),

- *Core and down-hole survey* (skrót CDS na ryc. 3) – przy domyślnym czasie pomiaru 2×1 s,
- *Drift Check* (skrót DC na ryc. 3) – przy domyślnym czasie pomiaru dryfu (0,1 s).

Zastosowanie kilku trybów pomiarowych miało na celu eksperymentalne określenie najlepszej opcji dla danego kształtu próbki.

Test Lowrie'go oraz nakładanie izotermicznej pozostałości magnetycznej (IRM)

Na wybranych próbach wykonano tzw. test Lowrie'go (1990), w celu scharakteryzowania minerałów ferromagnetycznych, na podstawie różnic ich koercji i temperatur odblokowujących. Próbki namagnesowano w następujących polach i osiach: oś X – 3 T, oś Y – 0,4 T, oś Z – 0,12 T (Lowrie, 1990).

Dodatkowo wykonano stopniowe nakładanie izotermicznej pozostałości magnetycznej (*stepwise isothermal remanent magnetization acquisition*), służące rozpoznaniu minerałów ferromagnetycznych, za pomocą określenia pola magnetycznego w jakim dany minerał w pełni się namagnesował (Gubbins, Herrero-Bervera, 2007).

W pracy zastosowano kolejno następujące pola (mT): 30, 50, 70, 100, 130, 160, 260, 400, 720, 1000, 1500, 2000, 3000 oraz temperatury (°C): 20, 125, 250, 300, 375, 450, 525, 600, 650.

S-ratio

Parametr S stosuje się w celu opisanego względnego udziału faz magnetycznych o wysokiej i niskiej koercji w badanych utworach. Parametr S obliczono jako stosunek natężenia IRM uzyskanej w polu 1,6T oraz 300mT, nałożonej w przeciwnym kierunku. Po uzyskaniu obu wyników, zostają one podstawione do wzoru: $-(IRM_{300mT}/IRM_{1,6T})$. Wyniki blisko 1 wskazują na dominację minerałów o niskich polach nasycenia (np. magnetyt), a wyniki ok. 0 do -1, obrazują przewagę minerałów o wysokich polach nasycenia, np. hematyt lub getyt (Liu i in., 2007).

Stosunek ARM/IRM_{1T}

Stosowany jest do określenia wielkości ziarna magnetycznego (Jovane i in., 2007), jak również do przybliżonego szacowania udziału minerałów niskokoercyjnych do wysokokoercyjnych w badanych osadach (Grabowski i in., 2019). Sam stosunek stanowi iloraz ARM do IRM uzyskanej w polu 1T.

Bezhisterezową pozostałość magnetyczną (ARM, *anhysteretic remanent magnetization*) uzyskuje się laboratoryjnie w wyniku działania na daną próbkę zmiennego pola o stopniowo malejącej amplitudzie o stałym spadku i jednocześnie ze stałym, jednokierunkowym polem prądu stałego (Gubbins, Herrero-Bervera, 2007).

W celu uzyskania dwóch powyższych parametrów pobrano z rdzenia 30 próbek okruchowych co 5 cm.

Badania petromagnetyczne wykonano w Europejskim Centrum Edukacji Geologicznej Wydziału Geologii UW w Chęcinach, za pomocą magneśnicy impulsowej MMPM10

(Magnetic Measurements) (test Lowrie'go, IRM, S-ratio, stosunek ARM/IRM_{1T}), pieca niemagnetycznego do termicznego rozmagnesowywania próbek w temperaturze do 800°C MMTD-80 (Magnetic Measurements) (test Lowrie'go), magnetometru rotacyjnego JR6a (Agico) (test Lowrie'go, IRM, S-ratio, stosunek ARM/IRM_{1T}), urządzenia do rozmagnesowania prób polemiem zmiennym i nakładania bezhisterezowej pozostałości magnetycznej LDA5/PAM1 (pole zmienne wynosiło maksymalnie 100 mT, a pole stałe 0,1 mT) (stosunek ARM/IRM_{1T}).

METODY MINERALOGICZNE

Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

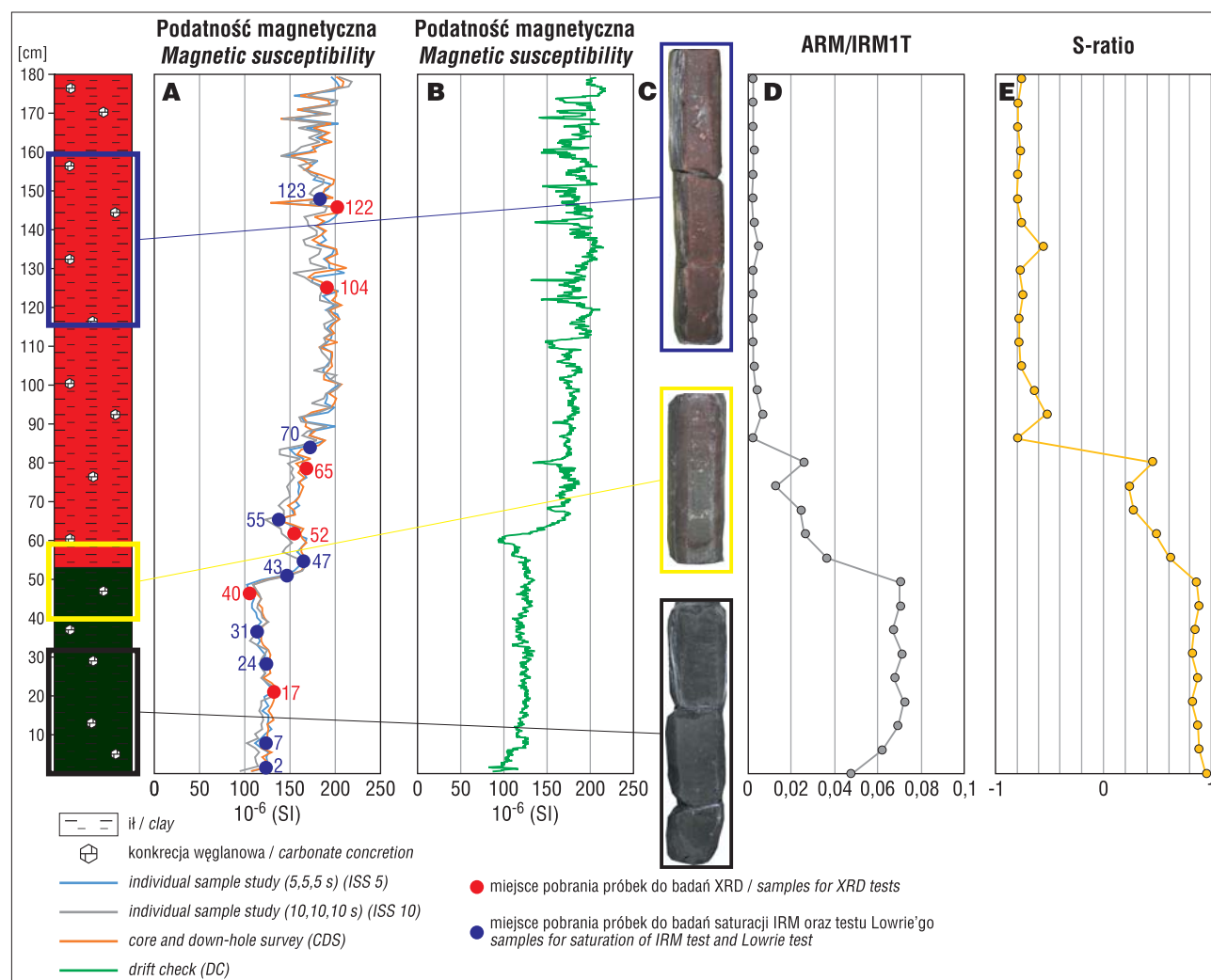
Metoda analityczna służąca do identyfikacji struktury krystalicznej, składu chemicznego i właściwości fizycznych badanego materiału. Polega na obserwacji rozproszonego natężenia monochromatycznej wiązki promieni rentgenowskich ugiętych pod określonymi kątami z każde-

go zestawu płaszczyzn sieci w próbce, której produktem są piki dyfrakcyjne. Dyfraktogram rentgenowski jest zbiorem charakterystycznych układów atomowych w danym materiale (Guinier, 1963; Bunaciu i in., 2015).

Badanie XRD wykonano w pracowni rentgenowskiej w Katedrze Geochemii, Mineralogii i Petrologii Wydziału Geologii UW, dysponująca proszkowym dyfraktometrem rentgenowskim X'Pert PRO MPD (producent PANalytical B.V. – Holandia) o geometrii Bragg-Brentano w układzie θ - 2θ .

Na podstawie zmian wartości podatności magnetycznej wybrano 6 punktów (ryc. 3A), z których pobrano materiał i przygotowano po 6 preparatów: powietrznie suchych, nasyconych glikolem etylowym, wyprażonych przez 3 h w temp. 500°C, do badań dyfraktometrem rentgenowskim.

Preparaty orientowane rejestrowano w zakresach: 3,8–78°2 θ (powietrznie suche), 3,8–56°2 θ (nasycone glikolem etylenowym), 3,8–45°2 θ (wyprażone w 500°C). Krok 0,026°2 θ , promieniowanie CoK α filtrowane (filtr



Ryc. 3. Uzyskane krzywe podatności magnetycznej (MS) zestawione z profilem rdzenia wiertniczego. **A** – ISS 5, ISS 10 oraz CDS; **B** – DC; **C** – wybrane zdjęcia poszczególnych fragmentów rdzenia – zaznaczone odpowiednim kolorem prostokąta na syntetycznym profilu, po lewej stronie; **D** – krzywa ARM/IRM_{1T}; **E** – krzywa S-ratio

Fig. 3. The obtained magnetic susceptibility curves juxtaposed with the drill core profile. **A** – ISS 5, ISS 10 and CDS; **B** – DC; **C** – selected photos of individual profile intervals – marked with the appropriate colour of the rectangle on the synthetic profile which is on the left; **D** – ARM/IRM_{1T} curve; **E** – S-ratio curve

Fe) o parametrach prądowych 30 mA i 40 kV. Detekcja promieniowania – szybki detektor liniowy PIXcel.

W celu określenia względnych zawartości chlorytu, kwarcu, kaolinitu oraz minerału mieszano pakietowego w badanych próbkach zastosowano metodę zaproponowaną przez Chung'a, zakładającą porównanie interesujących nas minerałów bez zastosowania wzorca wewnętrzznego oraz krzywych referencyjnych (Chung, 1974a, b).

WYNIKI BADAŃ

Podatność magnetyczna

Zapis MS wykazał dwudzielność badanego fragmentu rdzenia. Wydzielenia odpowiadają zmianom barwy osadu. Iły o szarzielonym kolorze wykazują mniejszą podatność magnetyczną (rzędu $100\text{--}120 \times 10^{-6}$ SI) niż iły o czerwonej barwie (rzędu $150\text{--}200 \times 10^{-6}$ SI) (ryc. 3).

Po wykonaniu pomiarów za pomocą opcji ISS 5 i ISS 10 oraz CDS (ryc. 2A) stwierdzono bardzo dużą zbieżność uzyskanych wyników oraz ich powtarzalność. Przy CDS widoczne są największe odchylenia, występujące nieliczne i punktowo, nie zaburzając głównego trendu. Wskazuje to na występowanie chwilowych zakłóceń tła pomiaru i przemawia raczej za wykorzystaniem opcji ISS.

Uzyskana krzywa pomiarowa przy opcji DC wykazuje niedokładności rzędnej pomiarowej w stosunku do pozostałych krzywych (nawet do 15 cm). Niedokładność wynika z niejednostajnego przesuwania czujnika wzdłuż badanego profilu i jest różna w zależności od operatora. Plusem tej opcji jest największa rozdzielczość pomiaru, ponieważ urządzenie wykonuje pomiar ciągły (ponad 1000 zarejestrowanych pomiarów). Sam kształt i trend krzywej jest prawie identyczny jak na rycinie 3A (ryc. 3B).

XRD

Za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej stwierdzono występowanie kwarcu, kaolinitu, śladowej ilości chlorytu oraz minerału mieszano pakietowego, którego na tym etapie badań nie można zidentyfikować. Zaobserwowano zróżnicowanie w składzie samego minerału mieszano-pakietowego, widoczne w próbkach 65 i 122 (ryc. 4C) oraz 40 i 65 (ryc. 4B), związane z mniejszą zawartością fazy pęcznej.

Wybrano kilka charakterystycznych refleksów aby określić zawartość kaolinitu, minerału mieszanopakietowego oraz kaolinitu z chlorytem (refleksy dwóch ostatnich nakładają się na siebie, więc będą rozpatrywane razem). Wartości natężenia zostały zmierzone od góry odbicia do poziomu śladu tła interpolowanego liniowo.

Badanymi stosunkami są minerał mieszanopakietowy/kwarc (M/Q) ($6\text{--}8^\circ$ i $30,5\text{--}31,5^\circ$), kaolinit z chlorytem/kwarc ((Kt+Cl)/Q) ($13\text{--}16^\circ$ i $30,5\text{--}31,5^\circ$) oraz kaolinit/kwarc (Kt/Q) ($21\text{--}23^\circ$ i $30,5\text{--}31,5^\circ$). Podane stosunki liczone z dyfraktogramów uzyskanych metodą powietrzno-suchą (ryc. 4A).

Po przeliczeniu wyżej wymienionych stosunków stwierdzono mineralogiczną dwudzielność profilu. W dolnej części profilu (próbki 17,40, 52, 65) widoczna jest odwrotna korelacja zmian mineralogicznych w stosunku do podatności magnetycznej (widoczna w dwóch wskaźni-

kach mineralogicznych: Kt+Cl/Q oraz M/Q), natomiast w górnej części profilu (próbki 104, 122) jest ona nieobecna (ryc. 5A).

Test Lowrie'go oraz nakładanie IRM

Do badań wytypowano 9 próbek. (ryc. 3). Na rycinie 6 przedstawiono wyniki analiz z dwóch reprezentatywnych próbek dla każdej części profilu.

W dolnej części profilu, o niższych wartościach MS (ryc. 6A–C), widoczna jest przewaga minerałów niskokoercyjnych (ryc. 6A, próbki są prawie nasycone w polu $200\text{--}300$ mT). W górnej części profilu, o wyższych wartościach MS (ryc. 6D–F), obserwuje się przewagę wysoko-koercyjnej frakcji (próbki nie osiągają nasycenia w polu 2 T).

Dobrze widoczna jest różnica natężeń IRM_{3T} pomiędzy dwiema częściami profilu. W czerwonych ilach o wysokim MS natężenie (IRM_{3T}) jest ok. $16 \times$ większe (ryc. 6E,F – 3 A/m) niż w osadach o szarzielonej barwie i niskiej podatności (ryc. 6B, C – 0,16 A/m). Jest to związane z większą zawartością frakcji ferromagnetycznej w górnej części profilu. Próbki z czerwonych ilów mają zdecydowanie wyższe magnetyzacje i wyższe podatności magnetyczne (ryc. 5B, czerwony okrąg) niż próbki z ilów o szarzielonej barwie (ryc. 5B, zielony okrąg). Widoczna jest również strefa pośrednia obrazująca przejście ilów z szarzielonej do czerwonej barwy (ryc. 5B, żółty okrąg).

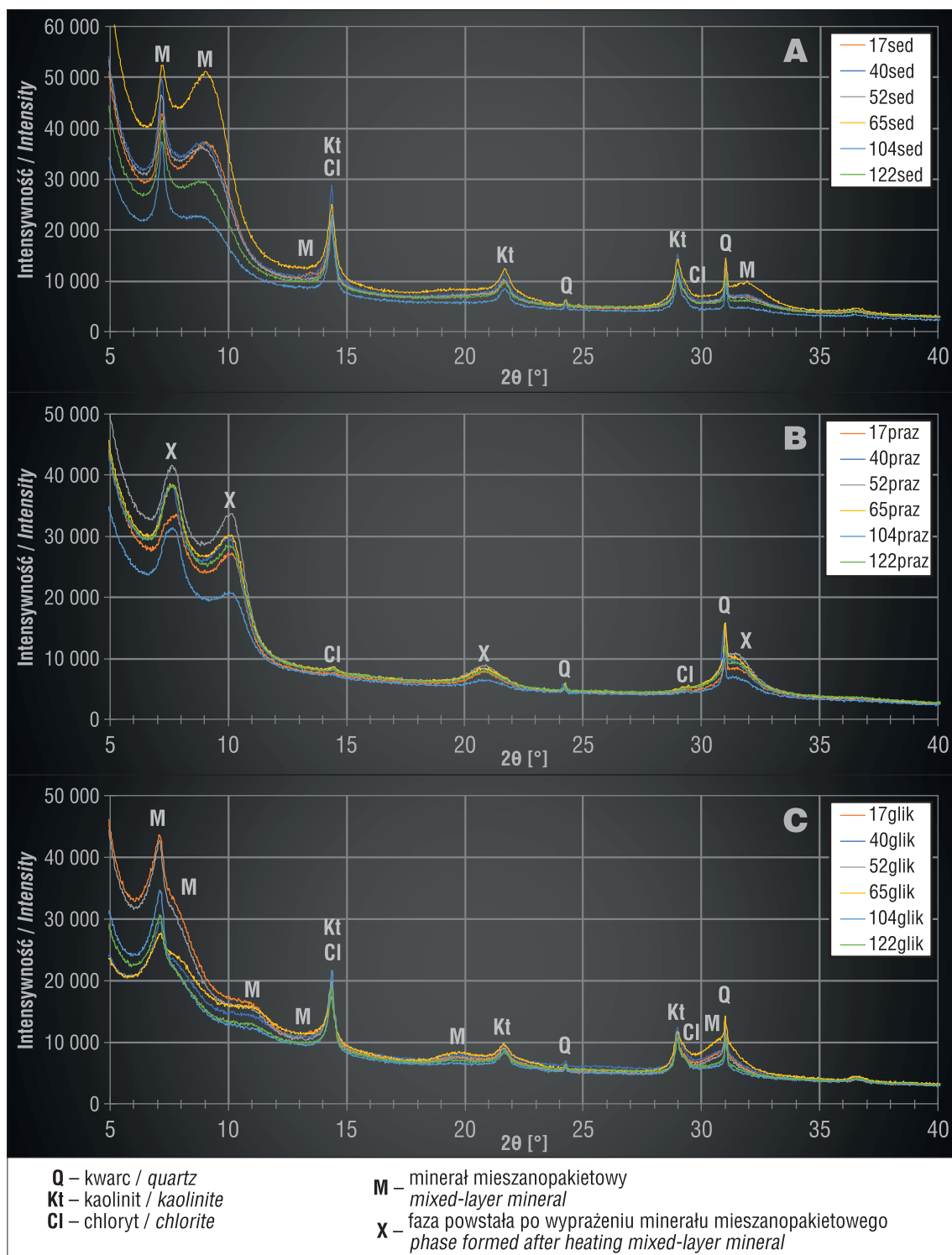
S-ratio oraz ARM/ IRM_{1T}

Na uzyskanych krzywych S-ratio oraz ARM/ IRM_{1T} (ryc. 3D, E), tak jak w przypadku korelacji pomiędzy MS a IRM_{3T} , jest widoczna trójdzielność profilu, która jest pośrednio związana ze zmianą barw osadu. W dolnej części profilu (0–50 cm profilu) zaobserwowano wysokie dodatnie wartości parametru S oraz stosunkowo wysokie wartości ARM/ IRM_{1T} , w strefie przejściowej (50–85 cm). Oba parametry wykazują duże odchylenia w zależności od miejsca pobrania próbki, aczkolwiek są one pośrednie w porównaniu do dwóch pozostałych części badanego profilu. Najwyższa część profilu (85–180 cm) charakteryzuje się najniższymi wartościami parametru S oraz ARM/ IRM_{1T} .

INTERPRETACJA WYNIKÓW

Uzyskanie wartości podatności magnetycznej (MS) są mniejsze niż 500×10^{-6} SI (ryc. 3), co jest typowe dla skał osadowych, w których dominują minerały paramagnetyczne (Tarling, Hrouda, 1993).

W świetle przeprowadzonych badań XRD oraz frakcji ferromagnetycznych zmiana wartości MS tylko częściowo koreluje się ze zmianą składu mineralogicznego osadu. W dolnej części profilu istnieje korelacja pomiędzy niektórymi wskaźnikami mineralogicznymi a wartościami MS. Dlatego też należy sądzić, że głównymi nośnikami MS są minerały para- i diamagnetyczne (SIRM do MS; ryc. 5B). Zaobserwowana odwrotna korelacja we wskaźnikach kaolinit + chloryt do kwarcu ((Kt+Cl)/Q) oraz minerał mieszanopakietowy do kwarcu (M/Q) może świadczyć o zmianie środowiska sedymentacji, którą w danych utworach zaobserwował Bilan (Bilan, 1976). Przy takim uzasadnie-



Ryc. 4. Dyfraktogramy uzyskane dla 6 badanych próbek: **A** – preparaty powietrzno-suche; **B** – preparaty wyprażone w temperaturze 500°C; **C** – preparaty nasycone glikolem etylowym

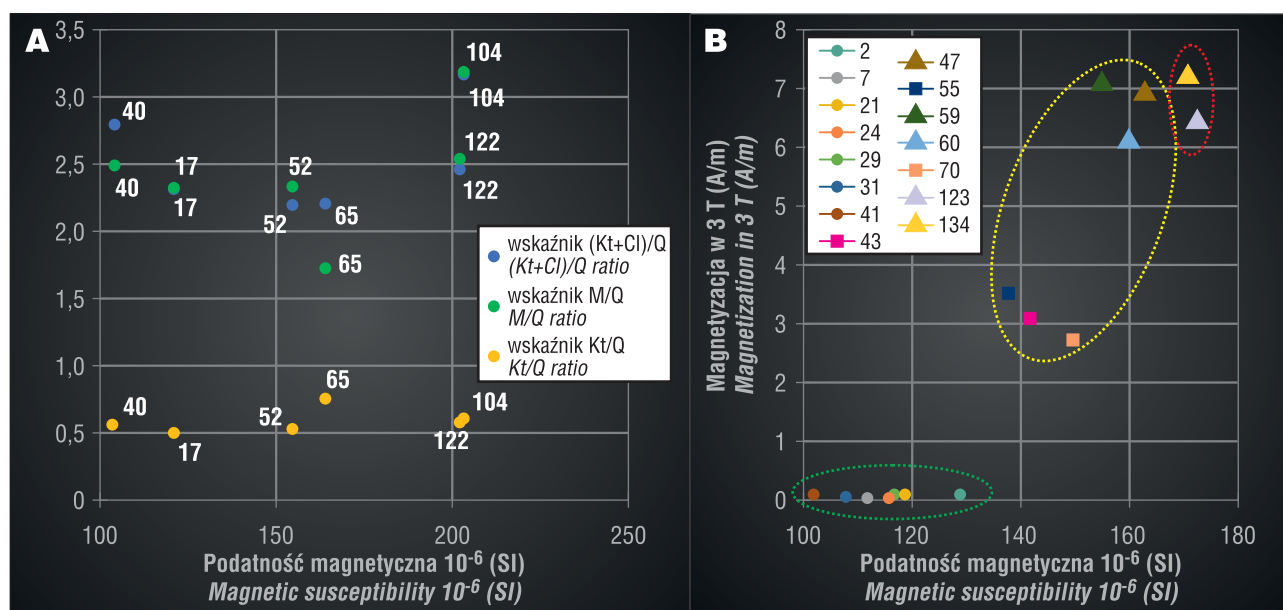
Fig. 4. Diffractograms obtained for 6 tested samples: **A** – air-dry preparations; **B** – preparations roasted at 500°C; **C** – preparations impregnated with ethyl glycol

niu ciężko zdefiniować brak takiej korelacji przy wskaźniku kaolinit do kwarcu (Kt/Q).

Ze względu na brak korelacji wyżej wymienionych wskaźników w górnej części profilu stwierdza się, że MS jest kontrolowana przez frakcję ferromagnetyczną.

W dolnej części profilu o niższych wartościach MS występuje magnetyt, charakteryzujący się saturacją w polu ok. 160 mT (ryc. 6A) (Dunlop, 1972), który w trakcie grza-

nia prawdopodobnie utlenił się do maghemitu, na co wskazuje jego rozmagnesowanie powyżej 600°C (ryc. 6B,C, krzywa 0,12 T) (Dunlop, Özdemir, 1997). Magnetyt oraz maghemit wykazują podobną wartość saturacji (magnetyt 90–93 A m²/kg, maghemit 80–85 A m²/kg;) oraz MS (magnetyt 5,78 × 10⁻⁶ SI/kg; maghemit 5 × 10⁻⁶ SI/kg) (Tarling, Hrouda, 1993). Magnetyt/maghemit jest głównym komponentem magnetycznym w niższej części profi-



Ryc. 5. A – wskaźniki kaolinitu z chlorytem do kwarcu $((Kt+Cl)/Q)$, minerał mieszanopakietowy do kwarcu (M/Q) oraz kaolinitu do kwarcu (Kt/Q) obliczone dla sześciu próbek skalnych, na których wykonano badania XRD; **B** – korelacja saturacji magnetycznej (SIRM) do podatności magnetycznej (MS) wybranych próbek. Kolorowymi okręgami zaznaczono poszczególne części profilu: zielony – najniższa część, żółty – strefa przejściowa, czerwony – najwyższa część profilu

Fig. 5. A – ratios of kaolinite with chlorite to quartz $((Kt+Cl)/Q)$, mixed-layer mineral to quartz (M/Q) and kaolinite to quartz (Kt/Q) calculated for six rock samples for which XRD tests were performed; **B** – correlation between saturation remanence (SIRM) and magnetic susceptibility (MS) of selected samples. Individual parts of the profile are marked with coloured circles: green – the lowest part, yellow – transition zone, red – the uppermost part of the profile

lu. Zaobserwowano również prawdopodobne występowanie pirotytynu, którego namagnesowanie zaszło w polu ok. 400 mT (ryc. 6A) (Dekkers, 1988), a temperatura odblokowująca wynosi ok. 320/325°C (ryc. 6B, C) (Dekkers, 1989).

W osadach o wyższych wartościach MS dominującym minerałem magnetycznym jest hematyt, charakteryzujący się saturacją magnetyczną powyżej 3 T (ryc. 6D) (France, Oldfield, 2000), a temperatura odblokowująca wynosi powyżej 650°C (ryc. 6E, F, krzywa 3 T) (O'Reilly, 1984).

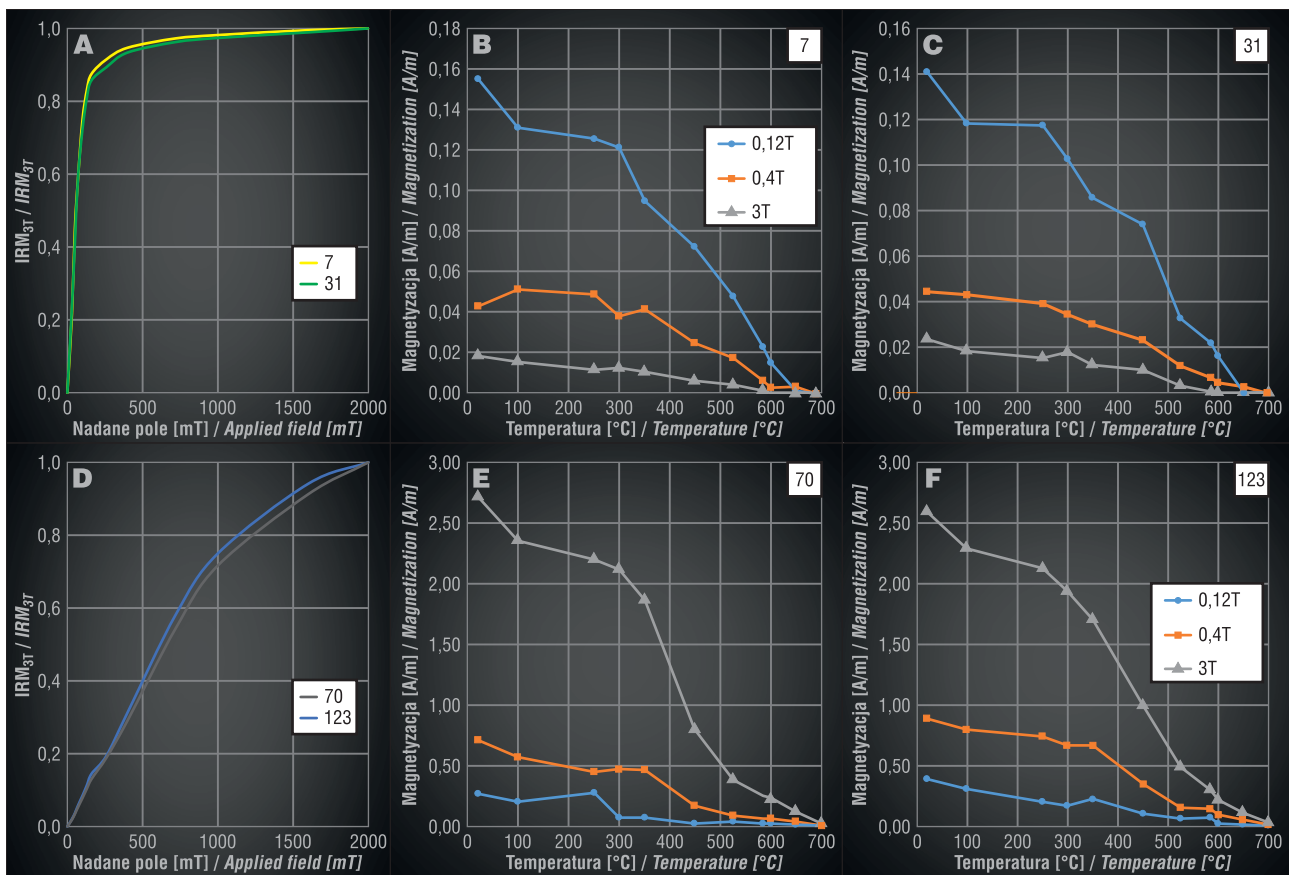
Parametr S obrazuje złożony skład frakcji ferromagnetycznej w danych osadach. Zmiany te z minerałów nisko-koercyjnych (magnetyt/magnetit + pirotytyn(?)) na wysokokoercyjne (hematyt) korelują się ze zmianą barwy badanych utworów, co potwierdza pozytywna korelacja z ARM/IRM_{IT} . Dana zmiana może być związana z fluktuacjami klimatycznymi zachodzącymi w trakcie depozycji bądź wtórnego utlenienia osadu.

WNIOSKI

- Obsługa zastosowanego sprzętu (czujnika MS2E) i oprogramowania firmy *Bartington* jest prosta i intuicyjna. Jej dużym walorem jest możliwość badania profili skalnych bezpośrednio w terenie. Wadą natomiast jest konieczność uzyskania bardzo gładkiej powierzchni do pomiarów, co w terenie bądź w laboratorium może sprawić trudności, jak również dryf urządzenia, który trzeba ciągle kontrolować.
- Po wykorzystaniu kilku opcji pomiarowych stwierdzono, że wyniki wszystkich pomiarów są bardzo zbliżone do siebie. W przypadku badań materiału

skalnego w postaci rdzeni wiertniczych (w kawałkach) najlepszą metodą okazała się opcja *individual sample study*, ze względu na szybkość pomiaru, możliwość korekcji dryftu za każdym pomiarem oraz punktowy pomiar (możliwość oderwania czujnika i przystawienie do kolejnego punktu).

- Stwierdzono odwrotną korelację między podatnością magnetyczną a zmianami składu mineralogicznego w dolnej części profilu, które są związane ze zmniejszeniem zawartości kaolinitu oraz minerału mieszanopakietowego w osadach, czego powodem mogła być zmiana środowiska sedymentacji – ochłodzenie klimatu.
- Podatność magnetyczna może być bardzo dobrym narzędziem do określania zmienności w profilu, aczkolwiek przy jej używaniu kluczowe jest rozpoznanie nośników podatności magnetycznej w badanych utworach.
- Głównym minerałem ferromagnetycznym będącym nośnikiem MS w górnej części profilu jest hematyt, wpływający na zmiany podatności rzędu od 100×10^{-6} SI do nawet 200×10^{-6} SI, a maskujący wpływ ewentualnych niewielkich zmian zawartości głównych składników mineralnych. Wkład magnetytu/magnetitu oraz pirotytynu w danych warstwach skalnych jest zaniedbywalny i nie wpływa na zmianę MS.
- W profilu widoczna jest całkowita zmiana mineralogiczna frakcji ferromagnetycznej, która przywiązana jest do zmiany barwy osadu. Przebudowa mineralogii magnetycznej może być związana ze zmianami klimatycznymi zachodzącymi w trakcie depozycji osadu bądź wtórnego utlenienia osadu.



Ryc. 6. Badania frakcji magnetycznej: **A** – nakładanie IRM dla dwóch prób o niskiej MS (7 i 31); **B, C** – test Lowrie’go dla dwóch prób o niskiej podatności magnetycznej (7 i 31); **D** – nakładanie IRM dla dwóch prób o wysokiej MS (70 i 123); **E, F** – test Lowrie’go dla dwóch prób o wysokiej podatności magnetycznej (70 i 123)

Fig. 6. Magnetic mineral studies: **A** – acquisition of IRM for samples with low MS (7 and 31); **B, C** – Lowrie test for low magnetic susceptibility samples (7 and 31); **D** – acquisition of IRM for samples with high MS (70 and 123); **E, F** – Lowrie test for high MS samples (70 and 123)

Serdeczne podziękowania dla Pana dr. hab. prof. PIG-PIB Jacka Grabowskiego, Pana dr. Macieja Łozińskiego oraz Pani mgr Katarzynie Sobień za recenzję artykułu oraz merytoryczne wskazówki. Chciałbym również podziękować Panu mgr. Grzegorzowi Kaproniowi za nieocenioną pomoc w oznaczaniu oraz analizie dyfraktogramów.

LITERATURA

AFRIYENI P., RIFAI H., MAISONNEUVE C.B., FORNI F., EISELE S., PHUA M., PUTRA R. 2020 – Identification of magnetic minerals in peatland at the section of DD REP B 693 lake Diatas using XRD (X-ray Diffraction). *J. Phys.: Conf. Ser.* 1481 012027.
 AYOUBI S., ADMAN Y. 2019 – Iron Mineralogy and Magnetic Susceptibility of Soils Developed on Various Rocks in Western Iran. *Clays and Clay Minerals*, 67 (3): 217–227.
 BARTINGTON INSTRUMENTS LTD 2020a – Operation Manual for MS2 Magnetic Susceptibility System. Oxford, The United Kingdom. OM408 (49): 30–34.
 BARTINGTON INSTRUMENTS LTD 2020b – Operation Manual for Bartsoft for Windows (PC version). Oxford, The United Kingdom. OM2647 (3): 10–17, 24–25.
 BILAN W. 1976 – Stratygrafia górnego triasu wschodniego obrzeżenia Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Zesz. Nauk. AGH, Geologia*, 2 (3): 4–73.
 BUNACIU A.A., UDRISTIOIU E.G., ABOUL-ENEIN H.Y. 2015 – X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critic. Rev. Analytic. Chem.*, 45 (4): 289–299.
 CERVI E.C., DA COSTA A.C.S., DE SOUZA I.G. 2014 – Magnetic susceptibility and the spatial variability of heavy metals in soils developed on basalt. *Junior J. Appl. Geophys.*, 111: 377–383.
 CHUNG F. H. 1974a – Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multi-component analysis. *J. Appl. Crystallograph.*, 7: 519–525.

CHUNG F.H. 1974b – Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures. II. Adiabatic Principle of X-ray Diffraction Analysis of Mixtures. *J. Appl. Crystallograph.* 7: 526–531.
 DA SILVA A. C., WHALEN M. T., HLADIL J., CHADIMOVA L., CHEN D., SPASSOV S., BOULVAIN F., DEVLEESCHOUWER X. 2015 – Magnetic Susceptibility Application: A Window onto Ancient Environments and Climatic Variations. *Geol. Soc., Spec. Publ.*, 414.
 DADLEZ R., MAREK S., POKORSKI S. 2000 – Geological Map of Poland without Cenozoic Deposits 1 : 1 000 000. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
 DEARING J. 1999 – Environmental Magnetic Susceptibility. Using the Bartington MS2 System, second ed. England. Chi Publishing.
 DEKKERS M.J. 1988 – Magnetic properties of natural pyrrhotite Part I: Behaviour of initial susceptibility and saturation-magnetization-related rock-magnetic parameters in a grain-size dependent framework. *Physic. Earth Planet. Inter.*, 52: 376–393.
 DEKKERS M.J. 1989 – Magnetic properties of natural pyrrhotite Part II: High- and low-temperature behavior of Jrs and TRM as function of grain size. *Physic. Earth Planet. Inter.*, 57: 266–283.
 DUNLOP D.J. 1972 – Magnetic Mineralogy of Unheated and Heated Red Sediments by Coercivity Spectrum Analysis. *Geophys. J. Inter.*, 27: 37–55.
 DUNLOP D.J., ÖZDEMİR Ö. 1997 – Rock Magnetism: Fundamentals and frontiers. The United Kingdom. Cambrid. Univ. Press., 51: 56–60, 452–460.
 ELLWOOD B.B., HARROLD F.B., BENOIST S.L., STRAUS L. G., MORALES M. G., BICHO N. F. 2001 – Paleoclimate and Intersite Correlations from Late Pleistocene/Holocene Cave Sites: Results from Southern Europe. *Geoarchaeology*, 16 (4): 433–463.
 ELLWOOD B.B., HARROLD F.B., BENOIST S.L., THACKER P., OTTE M., BONJEAN D., LONG G.J., SHAHIN A.M., HERMANN R. P., GRANDJEAN F. 2004 – Magnetic susceptibility applied as an age–depth–climate relative dating technique using sediments from Scladina Cave, a Late Pleistocene cave site in Belgium. *J. Archaeolog. Sci.*, 31: 283–293.

- FRANCE D. E., OLDFIELD F. 2000 – Identifying goethite and hematite from rock magnetic measurements of soils and sediments. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 105(B2): 2781–2795.
- GRABOWSKI J., BAKHMUTOV V., KDÝR Š., KROBICKI M., PRUNER P., REHÁKOVÁ D., SCHNABL P., STOYKOVA K., WIERZBOWSKI H. 2019 – Integrated stratigraphy and palaeoenvironmental interpretation of the Upper Kimmeridgian to Lower Berriasian pelagic sequences of the Velykyi Kamianets section (Pieniny Klippen Belt, Ukraine). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 532(109216).
- GUBBINS D., HERRERO-BERVERA E. (red.). 2007 – Encyclopedia of geomagnetism and paleomagnetism. AA Dordrecht, The Netherlands. Springer: 566–571, 589–593.
- GUINIER A. 1963 – X-ray diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies. The USA. W.H. Freeman & Co.
- HUNT C.P., MOSKOWITZ B.M., BANERJEE S.K. 1995 – Magnetic properties of rocks and minerals. In: *Rock Physics and Phase Relations: a Hand book of Physical Constants* (red. T.J. Ahrens). The USA. AGU Reference Shelf, 3: 189–204.
- JOVANE L., SPROVIERI M., FLORINDO F., ACTON G., COCCIONI R., DALL'ANTONIA B., DINARES-TURELL J. 2007 – Eocene-Oligocene paleoceanographic changes in the stratotype section, Massignano, Italy: Clues from rock magnetism and stable isotopes. *J. Geophys. Res.*, 112(B11101).
- LIU Q., ROBERTS A.P., TORRENT J., HORNG C.S., LARRASO-ANA J.C. 2007 – What do the HIRM and S-ratio really measure in environmental magnetism? *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 8(Q09011).
- LOWRIE W. 1990 – Identification of ferromagnetic minerals in a rock by coercivity and unblocking temperature properties. *Geophys. Res. Lett.*, 17 (2): 159–162.
- MENDYK Ł., HULISZ P., KUSZA G., ŚWITONIAK M., GERSZTYN Ł., KALISZ B. 2016 – Sediment origin and pedogenesis in the former mill pond basin of Turznice (north-central Poland) based on magnetic susceptibility measurements. *Bulletin of Geography. Physic. Geograph. Ser.*, 11: 55–69.
- NAWROCKI J., JEWUŁA K., STACHOWSKA A., SZULC J. 2015 – Magnetic polarity of Upper Triassic sediments of the Germanic Basin in Poland. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, 85: 663–674.
- O'REILLY W. 1984 – *Rock and Mineral Magnetism*. Glasgow, Scotland. Blackie & Son Ltd: 172–179.
- SZULC J., RACKI G. 2015 – Formacja grabowska – podstawowa jednostka litostratygraficzna kajpru Górnego Śląska. *Prz. Geol.*, 63(2): 103–113.
- TARLING D.H., HROUDA F. 1993 – *The Magnetic Anisotropy of Rock*. London, The United Kingdom. Chapman & Hall: 28–54.
- WÓJCIK K., KOLBUK D., SOBIEN K., ROSOWIECKA O., ROSZKOWSKA-REMIN J., NAWROCKI J., SZYMKOWIAK A. 2017 – Keuper magnetostratigraphy in the southern Mesozoic margin of the Holy Cross Mts. (southeastern edge of the German Basin). *Geol. Quart.*, 61(4): 946–961.

Praca wpłynęła do redakcji 23.03.2021 r.
Akceptowano do druku 10.01.2022 r.