

Tomasz BOJAKOWSKI

Zespoły mineralne procesów diagenety i wietrzenia w iłach oligoceńskich okolic Szczecina

WSTĘP

W trakcie badań iłów oligoceńskich ze Szczecina i jego okolic (w latach 1971—72) pod kątem poznania ich własności jako surowców ceramicznych spostrzeżono, że: 1 — w stropowej części iłów występują różnorodne konkracje węglanowe — wapienne, wapienno-dolomitowe i syderytowe oraz siarczki żelaza, gips i jarosyty; 2 — rozmieszczenie tych utworów w profilu jest wyraźnie zróżnicowane; 3 — istnieje szereg zależności ich współwystępowania.

Utwory te są składnikami szkodliwymi surowców ceramicznych, niejednokrotnie uniemożliwiającymi przemysłowe wykorzystanie iłów zawierających te składniki. Wobec powyższego podjęto szersze badania nad warunkami ich występowania i paragenezami, które umożliwiłyby poznanie prawideł ich rozmieszczenia w strefie płytkiego występowania iłów.

Poznanie składu mineralnego tych utworów oparto głównie na termicznej analizie różnicowej (TAR) i analizie chemicznej.

Uzyskane rezultaty badań terenowych i mineralogicznych są treścią niniejszego artykułu.

Autor czuje się w miłym obowiązku podziękować Pani doc. dr E. Zimnoch — Kierownikowi Zakładu Geologii Złóż UW za cenne uwagi i wskazówki dotyczące niniejszej pracy oraz Panu drowi R. Wyrwickiemu za zainteresowanie tematem i dyskusje przy jego opracowywaniu.

CHARAKTERYSTYKA OSADÓW ILASTYCH

Oligoceńskie ily septariowe występują w NW Polsce w rejonie przyległym do Zatoki Pomorskiej. Ich miąższość wynosi średnio 40 m, maksymalnie osiągają 100 m (B. Areń, 1964). Są one osadem morskim powstającym w środowisku redukcyjnym. H. Wolańska (1962) ustaliła wiek omawianych osadów na górny rupel (środkowy oligocen).

Na powierzchni ily te można obserwować w wyrobiskach złóż Niebuszewo i Zgoda, gdzie są eksploatowane dla potrzeb ceramiki budowlanej

oraz złoża Bukowo-Płonie, które ma być bazą surowcową dla produkcji keramzytu (fig. 1).

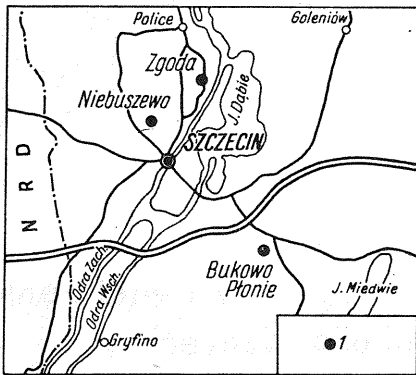


Fig. 1. Lokalizacja badanych odkrywek ilów oligoceńskich
Location of the Oligocene clay exposures examined
1 — odkrywki ilów oligoceńskich
1 — Oligocene clay exposures

Z obserwacji poczynionych przez autora w wymienionych odsłonięciach wynika, że ropy oligoceńskie występują w formie nieregularnych pokładów, przy czym strop serii wykazuje bardzo zróżnicowaną morfologię. Spowodowane to może być zarówno glacictektónica, jak też erozją czwartorzędową.

Charakterystykę osadów ilastych oparto na obserwacjach i badaniach przeprowadzonych w odkrywce cegielni Niebuszewo, ponieważ są one tam najbardziej zróżnicowane. W profilu odsłonięcia w Niebuszewie występują trzy, generalnie biorąc, kompleksy osadów ilastych (fig. 2). Idąc od dołu są to:

1. Iły brunatne na świeżej powierzchni, po kilku minutach ciemniejące, plastyczne. Miejscami spotyka się w nich wkładki nieco jaśniejszych mułków. W osadach tych występują kongrecje wapienno-dolomitowe o średnicy najczęściej 20—40 cm oraz kongrecje siarczków żelaza o średnicy do 1 cm.

2. Iły szarozielone, plastyczne, zawierające często nieregularne, o grubości do 1,5 cm, soczewki i gniazda szarozielonego mułku. W ropy tych spotyka się kongrecje wapienno-dolomitowe (septarie) o średnicy do 60 cm oraz kongrecje siarczków żelaza. Te ostatnie są większe i występują w większej ilości niż w ropy brunatnych. Oprócz kongrecji zauważa się tu również kryształki siarczków żelaza, które występują w spękanych septarii. W części stropowej pojawiają się smugi i żyłki brązowo-żółte (o szerokości 1—3 cm i długości do 2 m) zawierające kryształki gipsu. Żyłki te przechodzą w ropy brązowo-żółte kompleksu 3.

3. Kompleks ten stanowią ropy brązowo-żółte. Zawierają one liczne kryształy gipsu, często zlepione substancją ropy w druzi i kongrecje. Bardzo często występują tu gniazda, żyłki i soczewki żółtego, ziemistego jarosytu. Skupienia te mają wielkość do ok. 4 cm. W tym poziomie kongrecje węglanowe występują bardzo rzadko. W części górnej można zaobserwować nieliczne kongrecje wapienne stanowiące wtórny poziom koncentracji CaCO_3 .

Omówione wyżej osady ropy ilaste przykryte są gliną zwałową z wkładkami piasków o miąższości około 2 m.

Oligoceńskie osady ilaste z Niebuszewa są bardzo silnie zaburzone glacitektonicznie i tworzą fałdy bardzo ostro zarysowane o rozmiarach kilku metrów (fig. 2). Są one zarazem silnie sprasowane i można zaobserwować w nich liczne zlustrowania (szczególnie dobrze widoczne w iłach brunatnych i szarozielonych).

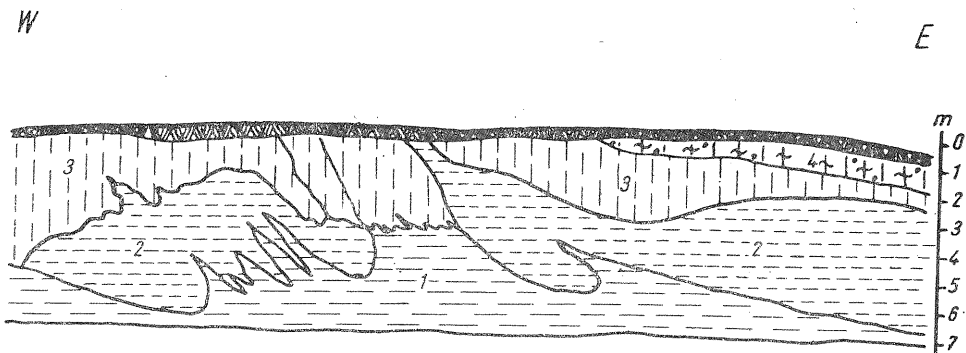


Fig. 2. Profil iłów oligoceńskich ze ściany eksploatacyjnej odkrywki w Niebuszewie
Oligocene clays sequence from the face of the Niebuszewo exposure

1 — ił brunatny; 2 — ił szarozielony; 3 — ił brązowożółty; 4 — glina zwałowa
1 — brown clay; 2 — grey-green clay; 3 — brown-yellow clay; 4 — till

W kopalniach Zgoda i Bukowo-Płonie eksploatuje się iły szarozielone z wkładkami mułków, odpowiadające iłom kompleksu 2 z cegielni Niebuszewo. Występują w nich konkrecje wapienno-dolomitowe, siarczki żelaza i gips oraz — znalezione wyłącznie w cegielni Zgoda — konkrecje syderytowe o średnicy kilku do kilkunastu cm.

Badania mineralogiczne oligoceńskich skał ilastych z rejonu Szczeci-na, prowadzone przez W. Szewczyk (1964) oraz J. Mojsiejkę (1970), wykazały, że składają się one głównie z illitu i montmorylonitu. W podrzędnych ilościach występuje kaolinit i kwarc, a także piryt, węglany wapnia, tlenki żelaza oraz substancje organiczne. W. Szewczyk notuje także sporadyczne wystąpienia glaukonitu.

CHARAKTERYSTYKA UTWORÓW TOWARZYSZĄCYCH IŁOM

W badanych skałach ilastych występują różnorodne minerały skupione w konkrecjach, żyłach i gniazdach. Wśród tych utworów wyróżnić można: 1 — konkrecje wapienno-dolomitowe (septarie) i wapienne; 2 — konkrecje syderytowe; 3 — siarczki żelaza; 4 — jarosyty; 5 — gips.

KONKRECJE WAPIENNO-DOLOMITOWE

Konkrecje te występują licznie, jak już wspomniano, w iłach brunatnych i szarozielonych oraz sporadycznie i w postaci szczątkowej w iłach brązowożółtych. W odkrywce w Niebuszewie zajmują one około 3% powierzchni ściany eksploatacyjnej.

Mają one kształt kulisty, często nieco spłaszczony. Średnica ich waha się od kilkunastu do 60 cm. Budowa tych konkrecji jest zróżnicowana, zależnie od położenia w profilu pionowym. Konkrecje występujące w iłach brunatnych w dolnej części profilu odkrywki w Niebuszewie zbud-

wane są z czarnego, twardego wapienia pelitycznego. Są one podzielone nielicznymi spękaniami. W szczelinach powstałych ze spękań często występuje woda, a ich powierzchnie pokrywa kalcyt o miodowym zabarwieniu, grubości 1—2 mm, tworząc czasem wyraźne struktury naciekowe (tabl. I, fig. 1). Te kalcytowe pokrywy łączą się często ze sobą, wypełniając całą szczelinę i zespalają silnie ze sobą poszczególne segmenty kongrecji, dając w przekroju obraz żył kalcytowych. Niektóre z kongrecji występujące w najniższej części profilu nie zawierają pokryw kalcytowych.

W celu określenia składu mineralnego kongrecji wykonano 27 analiz termicznych różnicowych. Gdy było to możliwe, poddawano badaniom zarówno masę wnętrza kongrecji, jak i pokrywy kalcytowe szczelin oraz otoczkę ilastą kongrecji.

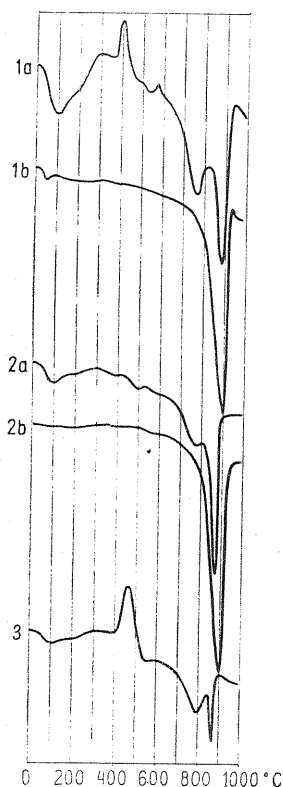


Fig. 3. Krzywe termicznej analizy różnicowej kongrecji wapienno-dolomitowych z dolnej części odkrywki w Niebuszewie

DTA curves of calc-dolomitic concretions from the lower part of the Niebuszewo exposure

1a — próbka z wapienno-dolomitowej masy kongrecji pierwszej; 1b — próbka z powłoki kalcytovej tejże kongrecji; 2a — próbka z wapienno-dolomitowej masy kongrecji drugiej; 2b — próbka z powłoki kalcytovej tejże kongrecji; 3 — próbka z kongrecji trzeciej z pirytem na powierzchni szczelin

1a — sample from the calc-dolomitic body of the first concretion; 1b — sample from the calcitic coating of this concretion; 2a — sample from the calc-dolomitic body of the second concretion; 2b — sample from the calcitic coating of this concretion; 3 — sample from the third concretion with pyrite on the surfaces of cracks

Badania termiczne różnicowe kongrecji z dolnej części profilu (fig. 3) wykazały, że wapien budujący jądro kongrecji zawiera głównie kalcyt, któremu w mniejszych proporcjonalnie ilościach towarzyszy dolomit oraz niewielka ilość minerałów ilastych i substancji organicznej, a także w większości przypadków siarczki żelaza. Pokrywy i wypełnienia szczelin zbudowane są natomiast z czystego kalcytu.

Kongrecje występujące w środkowej części profilu, w ilach szarozielonych, zawierają więcej szczelin wypełnionych kalcytem. Szczeliny te, biegnące na ogół promieniście od środka kongrecji na zewnątrz, tworzą

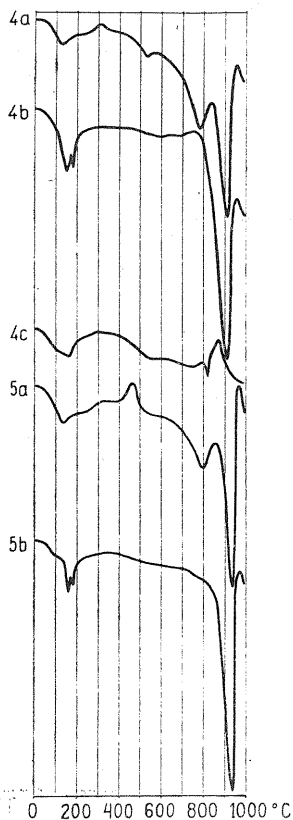
w przekroju sieć poligonalną, przypominającą septa koralowców — stąd właśnie nazwa „septarie” (tabl. I, fig. 2; tabl. II, fig. 6). Poszczególne segmenty konkrecji — „septae” — mają szerokość rzędu 3—5 cm i pokryte są powłokami kalcytowymi grubości 1—3 mm. Często spotyka się tu również powłoki utworzone z dwóch warstw kalcytu (dobrze lub słabo widocznych — tabl. II, fig. 2). Osiągają one wówczas większą grubość. W związku z tym udział kalcytu w budowie konkrecji jest o wiele większy niż w konkrecjach leżących niżej. Septarie występujące w środkowej części profilu są z reguły bardziej miękkie i łatwiej ulegają rozkruszeniu, szczególnie wzdłuż powłok i wypełnień kalcytowych. Wapień budujący konkrecję jest też bardziej kruchy. Niekiedy obserwuje się dodatkowe szczeliny prostopadłe do uprzednio opisanych, a równoległe do powierzchni konkrecji. Wszystkie te szczeliny są nierzadko zmineralizowane siarczkami żelaza.

Fig. 4. Krzywe TAR konkrecji wapienno-dolomitowych ze środkowej części odkrywki z Niebuszewa oraz cegielni Zgoda

DTA curves of calc-dolomitic concretions from the middle part of the Niebuszewo exposure and from the Zgoda brick-yard

4a — próbka z wapienno-dolomitowej konkrecji czwartej z Niebuszewa; 4b — próbka z powłoki kalcytowej z gipsem z tejże konkrecji; 4c — próbka z otoczki ilowej tejże konkrecji; 5a — próbka z wapienno-dolomitowej masy konkrecji z odkrywki Zgoda; 5b — próbka z powłoki kalcytowej z gipsem z tejże konkrecji

4a — sample from the fourth calc-dolomitic concretion from Niebuszewo; 4b — sample from the calcitic coating with gypsum of this concretion; 4c — sample from the clay envelope of this concretion; 5a — sample from the calc-dolomitic body of a concretion from the Zgoda exposure; 5b — sample from the calcitic coating with gypsum of this concretion



W konkrecjach górnej strefy środkowej części profilu, już w pobliżu ilów brązowożółtych, pomiędzy powłokami kalcytowymi poszczególnych segmentów obserwuje się otwarte szczeliny szerokości kilku mm, które powodują, że konkrecje te bardzo łatwo rozpadają się. Zarówno w szczelinach rozdzielających segmenty — „septae”, jak i równoległych do powierzchni konkrecji częste są kryształy gipsu. W szczelinach wąskich wykształcone są jako płaskie blaszki (tabl. II, fig. 6), natomiast w szczeli-

nach rozchylonych szeroko, a także na zewnątrz kongrecji tworzą dobrze wykształcone kryształy o wielkości do 1 cm (tabl. II, fig. 7).

Krzywe TAR (fig. 4) nie wykazują różnic w składzie mineralnym między kongrecjami ze środkowej i dolnej części profilu z wyjątkiem pojawienia się gipsu. Analiza chemiczna kongrecji ze środkowej części profilu (wykonana przez Laboratorium Przedsiębiorstwa Geologicznego w Krakowie) dała następujące wyniki:

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Str. praż. | CO ₂ |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|------------|-----------------|
| 12,38 | 4,78 | 6,31 | 34,89 | 4,73 | 0,42 | 34,90 | 31,80 |

Po przeliczeniu tych wyników na skład mineralny (przy wykorzystaniu termogramów) otrzymano w przybliżeniu: illit — 19%, FeS₂ — 0,3%, CaCO₃ — 52%, CaMg(CO₃)₂ — 19%.

W górnej części profilu, w iłach brązowożółtych, kongrecje występują w stanie szczątkowym. Są to skrasowiałe wapienie poprzecinane w różnych kierunkach spękaniem i powłokami kalcytowymi o różnej grubości. Te reszkowe kongrecje są bardzo kruche i łatwo rozpadają się. Na zewnątrz otoczone są obwódką o grubości kilku cm (najczęściej 3—6 cm) zawierającą kryształy gipsu o wielkości do 5 cm, zlepione iłem (tabl. II, fig. 8).

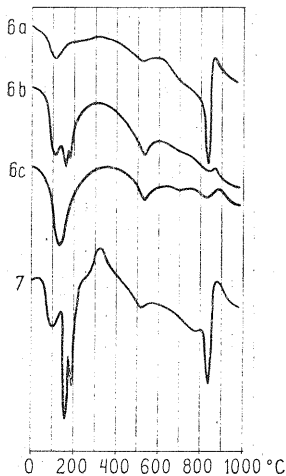


Fig. 5. Krzywe TAR zwietrziałych fragmentów kongrecji wapienno-dolomitowych z górnej części odkrywki w Niebuszewie

DTA curves of the weathered fragments of calc-dolomitic concretions from the upper part of the Niebuszewo exposure

6a — próbka z wewnętrznego fragmentu kongrecji; 6b — próbka z otoczki gipsowo-iłowej tejże kongrecji; 6c — próbka iłu wyseparowanego z wyżej wymienionej otoczki; 7 — próbka z kongrecji silnie zwietrzalej

6a — sample from the outer fragment of the concretion; 6b — sample from the gypsum-clay envelope of this concretion; 6c — clay sample separated from the above envelope; 7 — sample from a strongly weathered concretion

Z krzywych TAR (fig. 5) można wnioskować, że głównym składnikiem jest kalcyt oraz minerały ilaste, przy czym proporcjonalny udział węglanów jest znacznie mniejszy niż w kongrecjach niżej występujących. Otoczka kongrecji, a szczególnie jej zewnętrzna część tworząca płaszcz iłowy zawiera (oprócz gipsu) minerały ilaste, głównie z grupy illitu.

W stropowej partii iłów w Niebuszewie, tuż poniżej spągu glin zwałowych, napotkać można małe, nieregularne, epigenetyczne kongrecje wapienne. Występują one niezbyt licznie w obrębie poziomu (o grubości do 30 cm) wtórnej koncentracji CaCO₃ (R. Wyrwicki, 1966).

W wyrobiskach cegielni Zgoda i Bukowo-Płonie, w odsłaniających się iłach szarozielonych zaobserwowano konkrecje wapienno-dolomitowe podobne do występujących w dolnej części profilu w Niebuszewie. Konkrecje te mają kształt kulisty, są na ogół nieco mniejsze niż w Niebuszewie, choć również spękane. Niektóre z tych spękań wypełnione są kalcytem tworzącym na ściankach szczelin powłoki o grubości do 1 mm, a w niektórych konkrecjach, szczególnie z dolnej części odsłonięcia, występują kryształki siarczków żelaza. W części przystropowej w szczelinach konkrecji dość często występują kryształy gipsu.

KONKRECJE SYDERYTOWE

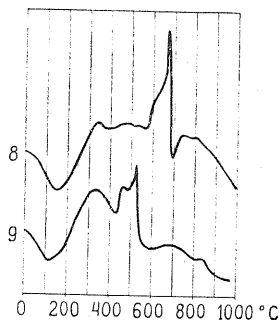
Konkrecje syderytowe znalezione zostały wyłącznie w cegielni Zgoda w iłach szarozielonych. Są one z reguły zaokrąglone lub nieco wydłużone, a ich wymiary nie przekraczają 10 cm. Napotkane okazy składają się z wielu współśrodkowych warstw grubości 2—3 mm (tabl. I, fig. 3, 4). W szczelinach między poszczególnymi warstwami obserwuje się liczne kryształki siarczków żelaza. Konkrecje te są bardziej miękkie niż opisywane wyżej septyarie.

Fig. 6. Krzywe TAR konkrecji syderytowych z odkrywki cegielni Zgoda

DTA curves of sideritic concretions from the exposure of the Zgoda brick-yard

8, 9 — próbki z konkrecji syderytowych z makroskopowo widocznymi siarczkami żelaza

8, 9 — samples from sideritic concretions with macroscopic iron sulphides



Z krzywych TAR (fig. 6) można wnioskować, że zbudowane są one z syderytu z domieszką minerałów ilastych i prawdopodobnie substancji organicznej. Termogramy nie ujawniają natomiast efektów związanych z obecnością, widocznych makroskopowo, siarczków żelaza.

SIARCZKI ŻELAZA

Siarczki żelaza występują w iłach oligoceńskich powszechnie. Obserwuje się je we wszystkich odsłonięciach w obrębie iłów brunatnych i szarozielonych. Występują one w formie rozproszonych w ile kryształów, konkrecji oraz krystalizują w szczelinach konkrecji węglanowych. W formie rozproszonej występują prawdopodobnie najliczniej (bardzo często w postaci spirytyzowanych szczątków organicznych), nadając ciemną barwę skałom ilastym.

Siarczki żelaza występują już od frakcji 0,003—0,05 mm, przechodząc stopniowo w coraz większe skupienia i konkrecje, osiągające maksymalnie 3—4 cm. Konkrecje największych rozmiarów występują w iłach szarozielonych, występujące zaś w iłach brunatnych są z reguły mniejsze. Badania mikroskopowe w świetle odbitym wykazały, że konkrecje są nie uporządkowanym agregatem drobnokrystalicznego (0,01—

0,05 mm) pirytu. Niekiedy pomiędzy tymi kryształkami zaobserwować można spirytywane otwornice oraz inne nie zidentyfikowane szczątki organiczne.

W kongrecjach węglanowych występują drobne kryształki siarczków żelaza o wielkości do 0,5 mm — szczególnie często w koncentrycznych szczelinach kongrecji syderytowych. Kryształki te pokrywają często całą powierzchnię szczeliny, czasem krystalizują w niektórych tylko miejscach, dając obraz siatki kryształów (tabl. I, fig. 5).

JAROSYTY

Jarosyty zaobserwowano jedynie w odsłonięciu w Niebuszewie, jednakże w dokumentacji geologicznej złoża Bukowo-Płonie oraz w pracy J. Mojsiejnki (1970) opisane są podobne utwory w niektórych partiach złoża, choć nie nazwane wprost jarosytem.

W Niebuszewie, w stropowej części ilów szarzielonych pojawiają się brązowożółte żyłki łączące się z wyżej leżącymi ilami brązowożółtymi. Można zaobserwować w nich skupienia żółtego, ziemistego utworu. Skupienia te mają wielkość kilku mm (w wyjątkowych przypadkach osiągają 2—3 cm) i występują w skale w bardzo nieregularny sposób. Z tymi skupieniami współwystępują z reguły różnej wielkości kryształy gipsu.

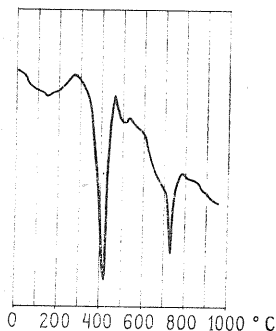


Fig. 7. Krzywe TAR jarosytu z górnej części odkrywki w Niebuszewie

DTA curves of jarosite from the upper part of the Niebuszewo exposure

Przebieg krzywej TAR tego minerału jest podobny do krzywych jarosytu sodowo-potasowego podanych przez J. Kubisza (1964) oraz A. Cieślę i R. Wyrwickiego (1971), można wobec tego przypuszczać, że również jarosyt z Niebuszewa jest podobnego typu.

GIPS

Gips napotkano we wszystkich omawianych odsłonięciach ilów oligoceńskich. Mineral ten występuje w postaci pojedynczych, automorficznych kryształów tkwiących w ilach, w szczelinach septarii oraz na kongrecjach węglanowych w obwódce ilowej.

Kryształy gipsu tkwiące w ilach występują w przystropowych częściach wszystkich opisanych wyrobisk. Mają one wielkość od kilku mm do 1—3 cm, jedynie w ilach brązowożółtych z Niebuszewa osiągają długość nawet do 7 cm. Kryształy gipsu są z reguły zbliżone, najczęściej polisyntetycznie (tabl. II, fig. 9), szczególnie w najwyższych partiach profilu.

Gips w szczelinach septarii obserwuje się w kopalni Niebuszewo i Zgoda. W przypadku szczelin wąskich gips wykształcony jest w postaci blaszek ułożonych równolegle do płaszczyzn spękań i wypełniających na ogół dużą część szczeliny (tabl. II, fig. 6). W szczelinach szerszych kryształki mają kształt automorficzny i osiągają wielkość do 0,5 cm, pokrywając często całe powierzchnie szczelin i tworząc szczotki gipsowe. Podobne szczotki gipsowe mogą narastać na zewnątrz kongrecji (tabl. II, fig. 7).

Obwódki gipsowo-iłowe otaczające kongrecje septariowe obserwuje się w stropowych częściach odkrywki w Niebuszewie. Pokrywy te o grubości najczęściej do 5 cm otaczają skrasowiałe resztki kongrecji węglanowych. Gips występuje tam w postaci dużych (około 3—5 cm), automorficznych kryształów, czasem zbliżniaczonych, które zlepione są minerałami ilastymi (tabl. II, fig. 8). W najwyższych partiach profilu masa gipsowo-iłowa niekiedy zastępuje w całości węglany tak, że można mówić o kongrecjach gipsowo-iłowych.

GENEZA

Kongrecje wapienno-dolomitowe, syderytowe oraz siarczki żelaza występujące w postaci rozproszonych w ile kryształków i kongrecji tworzyły się, zdaniem autora, w stadium wczesnej diagenety. Podstawową rolę w przebiegających w tym czasie procesach odegrała obecność substancji organicznej. W wyniku jej rozkładu wydzieliał się m.in. CO_2 , H_2S , NH_3 , a potencjał oksydacyjny przybierał wartość ujemną (W. Narębski, 1957). W takich warunkach uległy rozpuszczeniu wodorotlenki żelaza oraz węglany Ca i Mg występujące w osadzie i w postaci kwaśnych węglanów wzbogaciły roztwór iłowy. Wytrącenie z tego roztworu związków Ca, Mg, Fe było możliwe dopiero po zmniejszeniu stężenia CO_2 . Mogło to nastąpić przez kompakcyjne wyciśnięcie i ulatnianie się tego gazu do wody znajdującej się ponad osadem. W przypadku, gdy migrujące ku górze roztwory doszły do granicy strefy utleniania i redukcji, nastąpiło wytrącenie się wodorotlenku żelaza, który po przesunięciu się granicy strefy redukcyjnej ku górze przeszedł w syderyt. Wytrącanie się węglanów Ca i Mg wymaga utrzymania alkalicznego odczynu roztworu, np. dla dolomitu $\text{pH} \approx 9$ (W. Narębski, 1957). Było to możliwe dzięki obecności amoniaku powstałego z rozkładu substancji organicznej. W pobliżu większych skupień łatwo rozpadających się resztek zwierzęcych tworzyły się lokalnie najlepsze warunki dla powstawania węglanów, które wytrącały się wtedy w postaci żelowych buł — kongrecji. Powstanie tak charakterystycznych dla septarii spękań F. J. Pettijohn (1949) tłumaczy twardnieniem zewnętrznej powłoki żelowej buły, a następnie dehydratacją wnętrza, co w efekcie spowodowało powstanie sieci szczelin.

Wypełnianie szczelin septarii kalcytem i innymi minerałami następowało, zdaniem autora artykułu, nie tylko w stadium późnej diagenety, na co wskazuje również praca P. Zarickiego (1964), lecz także w stadium epigenety. Dowodzi tego następujący fakt: w profilu odkrywki w Niebuszewie widać wyraźnie, że ilość żył kalcytowych związana jest z położeniem w profilu pionowym, a nie z określonymi warstwami. Kongrecje występujące w spągu odkrywki zawierają najmniej żył kalcyto-

wych. Ku stropowi ich ilość sukcesywnie się zwiększa. Prawdopodobnie w górnej strefie profilu, w szczelinach wypełnionych już częściowo kalcytem i siarczkami żelaza (osadzonymi w stadium późnej diagenety) krystalizował epigenetyczny kalcyt, a w górnej części strefy wietrzenia — także gips. W odkrywkach Zgoda i Bukowo-Płonie, gdzie ility leżą pod znacznie grubszym nadkładem, tylko nieliczne konkrecje mają żyły kalcytowe i to bardzo cienkie.

Kalcyt wypełniający szczeliny septarii może, zdaniem autora, pochodzić z rozpuszczenia CaCO_3 rozproszonego w osadzie, a także z glin zwałowych leżących w nadkładzie.

Wśród siarczków żelaza wyróżnić można, zdaniem autora, dwie generacje. Do I generacji zaliczyć można siarczki występujące w formie rozproszonych w ility kryształków oraz konkrecji, do drugiej generacji — siarczki, które wykrystalizowały w szczelinach konkrecji węglanowych.

Siarczki żelaza I generacji powstały prawdopodobnie w wyniku reakcji żelaza zawartego w osadzie w postaci wodorotlenku z siarkowodorem, powstałym z rozpadu szczątków organicznych, oraz redukcji siarczanów zawartych w wodzie morskiej i roztworze ility. W czasie diagenety rozproszone siarczki skupiały się w lokalnych centrach, tworząc konkrecje.

Występowanie kryształów siarczków żelaza w szczelinach konkrecji węglanowych (II generacja) wytłumaczyć można w dwojaki sposób.

1. Piryt rozproszony w osadzie w szczególnych warunkach mógł przejść w koloidalny melnikowit, który mógł migrować i osadzać się w szczelinach, a następnie przekrystalizować w piryt lub markazyt.
2. Piryt może pochodzić z redukcji dobrze rozpuszczalnych siarczanów żelaza, migrujących ze strefy wietrzenia. Rolę reduktora mogła spełniać np. substancja organiczna, która w ility oligoceńskich występuje w bardzo dużej ilości (według J. Mojsiejenki ilość jej dochodzi do 4%).

W strefie wietrzenia piryt — jako bardzo nietrwały — rozpadał się na siarczany żelaza oraz kwas siarkowy. Roztwory zawierające te substancje wchodziły w reakcje z minerałami współwystępującymi i skał otaczających.

W wyniku reakcji produktów rozpadu piryty z węglanem wapnia tworzył się gips (S. R. Krażewski, 1968; R. Wyrwicki, 1969). Dlatego właśnie gips najniżej występujący grupuje się przede wszystkim w szczelinach septarii (wypełnionych kalcytem — najaktywniejszą formą węglanu wapnia), natomiast ku górze jest coraz liczniejszy i w coraz większym stopniu zastępuje wapien konkrecji. Jednocześnie na zewnętrznej powierzchni konkrecji tworzy się kora gipsowo-ility, stopniowo grubiejąca na konkrecjach położonych coraz wyżej i w końcu, w najwyższej części profilu, konkrecje węglanowe zastępowane są całkowicie przez konkrecje gipsowo-ility.

Jarosyty tworzyły się z reakcji kwasu siarkowego z minerałami ility, przy pH poniżej 3,0 (J. Kubisz, 1964). Źródła potasu R. Wyrwicki i A. Cieśla (1971) upatrują w minerałach grupy illitu, natomiast sodu — w montmorylonitach.

W procesach wietrzenia powstawały na pewno i inne minerały siarczanowe. Są one jednakże bardzo dobrze rozpuszczalne i zostały prawdopodobnie wyługowane (mogły stać się źródłem dla tworzenia siarcz-

ków żelaza II generacji). Jarosyty zaobserwowano jedynie w Niebuszewie. Na tę sytuację, zdaniem autora, wpłynął mały nadkład, który spowodował iż nasilenie procesów wietrzenia było znacznie większe, a czas trwania znacznie dłuższy niż w dwóch pozostałych odkrywkach leżących głębiej. Znajduje tu więc potwierdzenie poglądu, że jarosyty mogą się tworzyć jedynie wtedy, gdy procesy wietrzenia zachodzą przez długi czas.

WNIOSKI

W profilu ilów oligocenijskich okolic Szczecina — w zależności od nasilenia procesów wietrzeniowych — wyróżnić można kilka stref zespołów mineralnych. Są to (idąc do góry) następujące strefy (fig. 8):

1. Strefa występowania jarosytów z gipsem. W obrębie tej strefy nie spotyka się konkrecji septariowych względnie występują one w postaci szczątkowej, natomiast w górnej części strefy mogą występować wtórne konkrecje wapienne. Strefa ta osiąga grubość do około 5 m.

2. Strefa współwystępowania gipsu i siarczków żelaza oraz konkrecji wapienno-dolomitowych, bogato użylonych kalcytem, tj. septarii. Użylenie kalcytem — najbogatsze w stropie tej strefy — ku dołowi stopniowo ubożeje. Grubość strefy wynosi około 3 m.

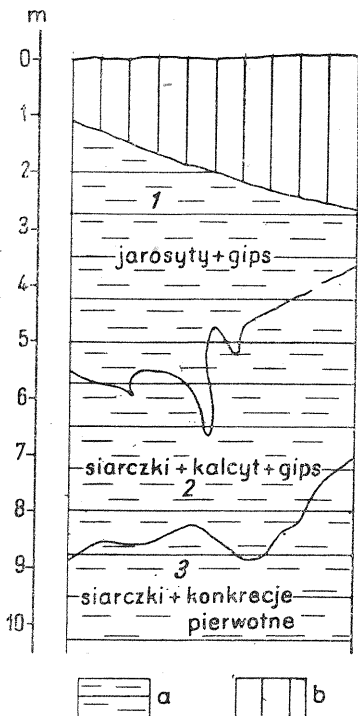


Fig. 8. Syntetyczny profil utworów ilastych z wydzielonymi strefami występowania różnych zespołów mineralnych towarzyszących

Composite sequence of clay sediments with distinguished zones of various accompanying minerals

a — iły oligocenijskie; b — osady nadkładu; strefy występowania: 1 — jarosyty + gips; 2 — siarczki + kalcyt + gips; 3 — siarczki + konkrecje pierwotne

a — Oligocene clays; b — overburden sediments; zones of occurrence: 1 — jarosites + gypsum; 2 — sulphides + calcite + gypsum; 3 — sulphides + primary concretions

3. Strefa utworów pierwotnych, w której współwystępują siarczki żelaza i konkrecje wapienno-dolomitowe, w niewielkim tylko stopniu użylone kalcytem.

Nasilenie procesów wietrzeniowych zależy przede wszystkim od grubości nadkładu, np. w Niebuszewie przy nadkładzie około 2 m profil odkrywki obejmuje wszystkie omówione strefy, natomiast już w profilu odkrywki Zgoda, gdzie nadkład ma ok. 7 m, w stropie napotykaamy dolną część strefy drugiej, gdzie występują siarczki żelaza z gipsem i kalcytem w niewielkiej tylko ilości, oraz strefę utworów pierwotnych.

Rozpatrując omówione utwory pod względem ich szkodliwości na własności technologiczne iłów oraz wypalanego z nich tworzywa ceramicznego, sformułować można następujące wnioski:

— Konkrecje wapienno-dolomitowe, występujące w strefie najniższej, z uwagi na stosunkowo małą zawartość kalcytu, znaczną dolomitu i minerałów ilastych oraz dużą twardość należy traktować głównie jako składnik mechaniczny i jako składnik dostarczający w trakcie wypalania jonu Mg, który w połączeniu z produktami rozpadu siarczków żelaza może przyczynić się do powstania siarczanów Mg, najbardziej czynnych i szkodliwych ze wszystkich soli rozpuszczalnych zawartych w wyrobach ceramicznych (S. Wolfke, 1965 a, b). Jednakże dzięki spoiwości tych konkrecji są one stosunkowo łatwe do usunięcia. Występujące w tej strefie siarczki żelaza, szczególnie w postaci konkrecji, mogą wpływać na deformacje wyrobów ceramicznych (wytopki).

— W strefie środkowej z uwagi na znaczne zwiększenie ilości kalcytu, zawartego przede wszystkim w bardzo licznych żyłach, konkrecje septariowe traktować należy głównie jako bardzo aktywny margiel, a ponadto jako źródło jonu Mg. Podkreślić należy znaczną kruchość septarii, a szczególnie ich żył kalcytowych, co powoduje, że przy urabianiu skały rozkruszony kalcyt dostaje się do urobku, skąd usunąć go jest bardzo trudno. Podobnie jak w strefie najniższej ujemny wpływ wywierają będą licznie występujące siarczki żelaza.

— W strefie najwyższej dominującym składnikiem szkodliwym jest gips, którego ujemne działanie objawiać się będzie przede wszystkim znacznym obniżeniem wytrzymałości na ściskanie wyrobów ceramicznych.

Zakład Geologii Ziół UW
Warszawa, ul. Zwirki i Wigury 93
Nadesłano dnia 18 sierpnia 1973 r.

PIŚMIENICTWO

- AREŃ B. (1964) — Atlas geologiczny Polski. Zagadnienia stratygraficzno-facjalne. Zeszyt 11 — Trzeciorzęd. Inst. Geol. Warszawa.
- CIEŚLA A., WYRWICKI R. (1971) — Jarosyty w serii iłów poznańskich. Pr. geol., 19, p. 482—485, nr 11. Warszawa.
- KRAŻEWSKI S. R. (1968) — Minerale siarczanowe z Koronowa nad Brdą. Arch. miner., 38, p. 5—13, z. 1. Warszawa.
- KUBISZ J. (1964) — Studium minerałów grupy ałunitu-jarosytu. Pr. geol. Kom. Nauk Geol. PAN, Oddział w Krakowie, nr 22. Warszawa.

- MOJSIEJENKO J. (1970) — Ily plioceńskie i oligoceńskie jako surowce do produkcji kruszywa lekkiego — keramzytu. *Biul. Inst. Geol.*, **244**, p. 159—226. Warszawa.
- NARĘBSKI W. (1957) — Mineralogia i geochemiczne warunki genezy tzw. syderytów fliszu karpackiego. *Arch. miner.*, **21**, p. 5—93, z. 1. Warszawa.
- PETTIJOHN F. J. (1949) — *Sedimentary Rocks*. Harper and Brothers, New York.
- SZEWCZYK W. (1964) — Charakterystyka petrograficzna skał ilastych okolic Szczecina. *Kwart. geol.*, **8**, p. 689—696, nr 3. Warszawa.
- WOLAŃSKA H. (1962) — Stratygrafia mikropaleontologiczna oligocenu Polski zachodniej. *Kwart. geol.*, **6**, p. 149—156, nr 1. Warszawa.
- WOLFKE S. (1965a) — Pochodzenie związków siarki w surowcach ilastych i wyrobach ceramiki budowlanej. *Ceram. budowl.*, **7**, p. 5—10, nr 1; p. 98—104, nr 3. Poznań.
- WOLFKE S. (1965b) — Szkodliwe działanie związków siarki w surowcach i wyrobach ceramiki budowlanej. *Ceram. budowl.*, **7**, p. 242—246, nr 6. Poznań.
- WYRWICKI R. (1966) — Szkodliwe składniki ilastych surowców ceramicznych. *Ceram. budowl.*, **8**, p. 173—184, nr 5, Poznań.
- WYRWICKI R. (1969) — Gipsy w utworach plioceńskich. *Prz. geol.*, **17**, p. 488—494, nr 10. Warszawa.
- ЗАРИЦКИЙ П. В. (1964) — Минеральные новообразования в конкрециях — септариях и их генезис (на примере карбонатных конкреций угленосных отложений Донбасса). *Минералог. сборник Львовского Госуд. Универ.*, № 18, вып. 1, стр. 67—75. Львов.

Томаш БОЯКОВСКИ

МИНЕРАЛЬНЫЕ ГРУППЫ В ПРОЦЕССАХ ДИАГЕНЕЗА И ВЫВЕТРИВАНИЯ ОЛИГОЦЕНОВЫХ ГЛИН В ОКРЕСТНОСТЯХ ЩЕЦИНА

Резюме

В окрестностях Щецина залегают олигоценовые септариевые глины, используемые для производства строительной керамики (фиг. 1). В них установлено наличие минеральных скоплений, часто являющихся вредными для керамики. Исследования проводились в первую очередь в обнажении кирпичного завода Небушево (фиг. 2), где эти скопления наиболее дифференцированы. Минералогическое изучение, особенно ДТА, показало, что ими являются: известняково-доломитовые конкреции (фиг. 3—5), сидеритовые конкреции (фиг. 6), сульфиды железа, рассеянные в конкрециях, ярозиты (фиг. 7) и гипс.

Генезис этих отложений носил дифференцированный характер. Известняково-доломитовые и сидеритовые конкреции, а также сульфиды железа по мнению автора образовались в стадии раннего диагенеза. Затем они претерпевали изменения, связанные с гипергенными процессами. В результате часть карбонатных конкреций растворилась, сульфиды железа окислились и образовались ярозиты и гипс.

В вертикальном разрезе глинистых отложений выделено 3 зоны, отличающиеся одна от другой содержанием описанных отложений (фиг. 8).

В I зоне — наивысшей — залегают ярозиты и гипс, а местами вторичные известняковые конкреции. Вредным компонентом керамического сырья в этой зоне является гипс.

Во II зоне — залегают гипс, сульфиды железа и известняково-доломитовые конкреции — септарии с большим количеством кальцитовых жил. В этой зоне наиболее вредным компонентом керамического сырья является крупнокристаллический кальцит.

III зона — первичных отложений — содержит сульфиды железа и карбонатные конкреции, которые являются вредными прежде всего как механический компонент.

Распространение этих зон зависит главным образом от интенсивности процессов выветривания.

Tomasz BOJAKOWSKI

MINERAL ASSEMBLAGES OF DIAGENETIC AND WEATHERING PROCESSES IN THE OLIGOCENE CLAYS OF THE SZZECIN AREA

Summary

Oligocene septarian clays (Fig. 1) in the Szczecin area are recovered for building ceramics. Mineral assemblages, frequently detrimental to the ceramics production, have been found in the clays. The present studies have been based chiefly on materials from the Niebuszewo brick-yard (Fig. 2) where the most differentiated assemblages have been observed. Mineralogical studies, chiefly DTA revealed calc-dolomitic concretions (Figs. 3—5), sideritic concretions (Fig. 6), iron sulphides both dispersed and in concretions, jarosites (Fig. 7) and gypsum.

The assemblages differ as to their origin. According to the present author the calc-dolomitic and sideritic concretions and iron sulphides were formed in the early diagenetic stage and subsequently were subject to alterations related to surficial processes. As a result of the surficial processes a part of the carbonate concretions has been dissolved, the iron oxides oxidized, while jarosites and gypsum have been formed.

Within the clay sediments sequence 3 zones have been distinguished differing as to the content of the discussed assemblages (Fig. 8).

In the uppermost zone I jarosites, gypsum, and occasional secondary calcareous concretions have been observed, gypsum being the main detrimental agent in ceramics production.

In zone II gypsum, iron oxides and densely veined calc-dolomitic concretions — septaria — are found.

Zone III — represented by original sediments — contains iron oxides and carbonate concretions that have a deleterious mechanical effect.

The extent of those zones is chiefly controlled by the intensity of weathering processes.

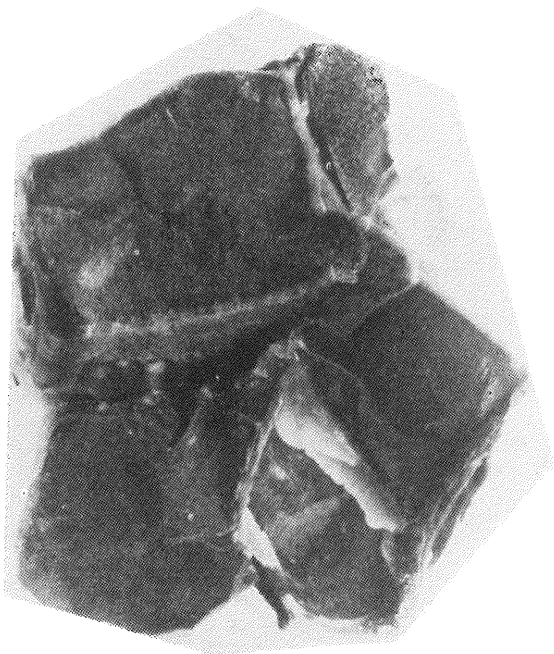


Fig. 1



Fig. 3

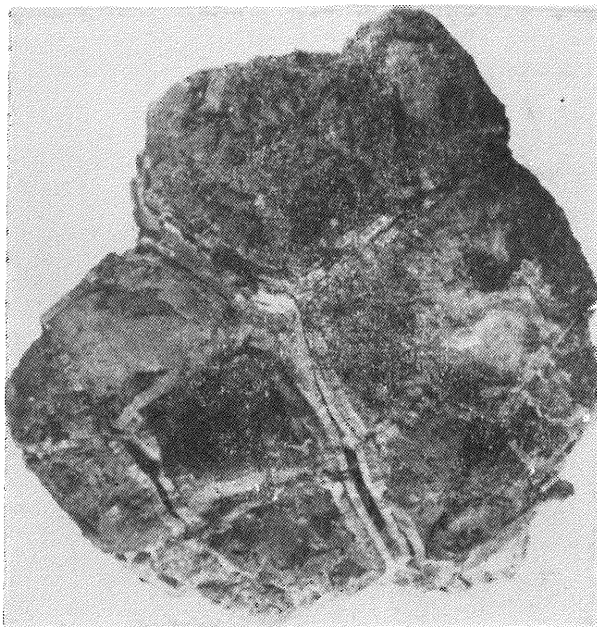


Fig. 2

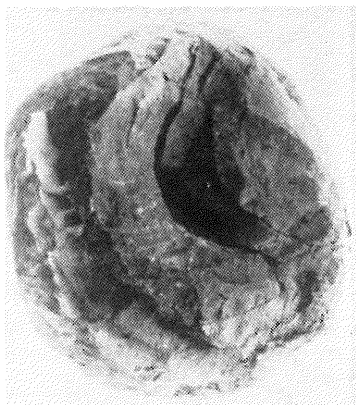


Fig. 4

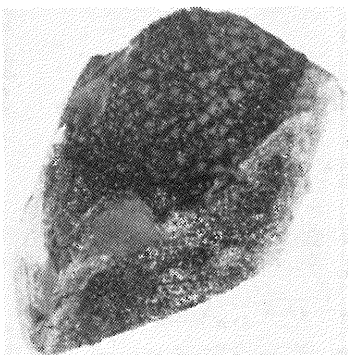


Fig. 5

Tomasz BOJAKOWSKI — Zespoły mineralne procesów diagenety i wietrzenia w łałach oligoceńskich okolic Szczecina

TABLICA I

- Fig. 1. Fragment kongrecji wapienno-dolomitowej z dolnej części profilu w Niebuszewie. Widoczne powłoki kalcytowe pokrywające powierzchnie szczelin z zaznaczającymi się strukturami naciekowymi tego minerału. Zmniejszenie ok. 2 ×
Fragment of a calc-dolomitic concretion from the lower portion of the sequence at Niebuszewo. Calcite coatings with botryoidal forms are visible on the surfaces of cracks. Approx 1/2 of natural size
- Fig. 2. Fragment septarii ze środkowej części profilu w Niebuszewie. Dobrze widoczne są podwójne powłoki kalcytowe poszczególnych segmentów rozdzielonych pęknięciami. Zmniejszenie ok. 2 ×
Septarium fragment from the middle portion of the sequence at Niebuszewo. Double calcite coatings of the individual segments separated by cracks are clearly visible. Approx 1/2 of natural size
- Fig. 3. Kongrecja syderytowa z odkrywki Zgoda. Widoczne współśrodkowe warstwy budujące kongrecję
Sideritic concretion from the Zgoda exposure. Concentric layers are visible in the concretion
- Fig. 4. Kongrecja syderytowa z odkrywki Zgoda
Sideritic concretion from the Zgoda exposure
- Fig. 5. Siarczki żelaza tworzące siateczkę na powierzchni szczeliny kongrecji wapienno-dolomitowej z odkrywki Zgoda
Fine iron sulphide network on the crack surface of the calc-dolomitic concretion from the Zgoda exposure

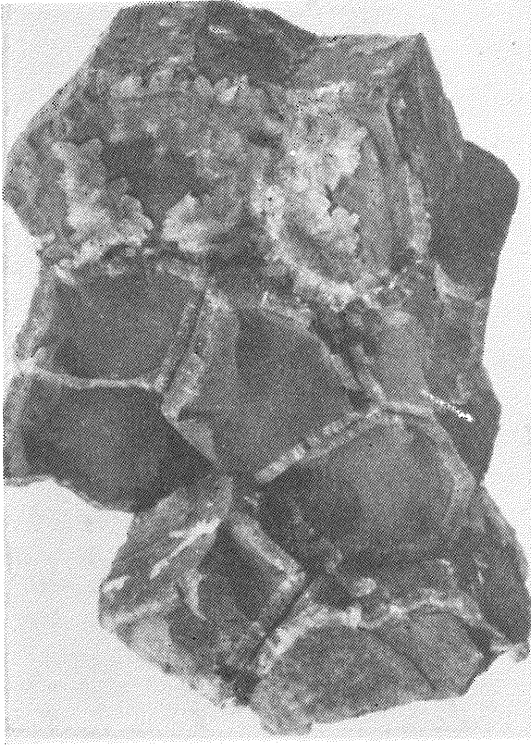


Fig. 6

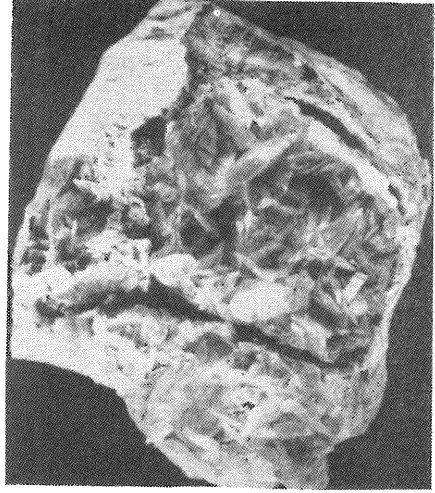


Fig. 7

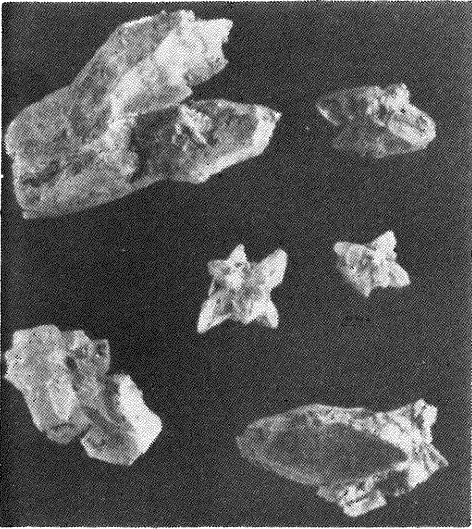


Fig. 9



Fig. 8 →

Tomasz BOJAKOWSKI — Zespoły mineralne procesów diagenety i wietrzenia w łożach oligo-
ceńskich okolic Szczecina

TABLICA II

- Fig. 6. Fragment septarii ze środkowej części profilu w Niebuszewie. Widoczne są blaszkowate kryształy gipsu. Zmniejszenie ok. $2 \times$
Septarium fragment from the middle portion of the sequence at Niebuszewo. Tabulate gypsum crystals are visible. Approx $1/2$ of natural size
- Fig. 7. Kryształy gipsu narastające na kongrecji wapienno-dolomitowej z odkrywki Zgoda
Gypsum crystals overgrowing the calc-dolomitic concretion from the Zgoda exposure
- Fig. 8. Fragment otoczki gipsowo-iłowej kongrecji septariowej z górnej części profilu w Niebuszewie. Jasne kryształy gipsu zlepione są ciemniejszą substancją ilastą. Zmniejszenie ok $4 \times$
Fragment of the gypsum-clay envelope of the septarian concretion from the upper portion of the sequence at Niebuszewo. Light-coloured gypsum crystals are cemented with darker clay substance. Approx $1/4$ of natural size
- Fig. 9. Zbliźniaczone kryształy gipsu występujące w górnej części ilów oligocenkich z trzech omawianych odkrywek
Twinned gypsum crystals occurring in the upper portion of the Oligocene clays from the exposures discussed