

Włodzimierz KOWAŁSKI, Kazimierz SZPILA, Ryszard WYRWICKI

## Konkrecje barytowe w iłach serii poznańskiej ze Stabłowic pod Wrocławiem

### (GEOLOGICZNE WARUNKI WYSTĘPOWANIA KONKRECJI

W trakcie badań terenowych nad występowaniem konkrecji węglanowych w iłach serii poznańskiej R. Wyrwicki w 1969 r. napotkał w kopalni w Stabłowicach konkrecje barytowe. Występowanie konkrecji barytowych w tym odsłonięciu potwierdzone zostało ponownie w 1972 r., mimo przesunięcia się frontu eksploatacji o parędziesiąt metrów.

Tego rodzaju konkrecje barytowe spotykane są bardzo rzadko i na 80 odsłoneń iłów poznańskich na całym obszarze ich występowania stwierdzone zostały tylko w Stabłowicach. Zaslugują one na bardziej szczegółowe poznanie nie tylko dlatego, że są bardzo rzadko spotykane, ale również dlatego, że mogą rzucić nowe światło na warunki sedymentacji iłów i na późniejsze procesy, jakie w nich zachodziły.

Konkrecje barytowe występują w spągu odkrywki na głębokości około 3 m. Głębsze partie iłów są niedostępne bezpośrednim obserwacjom, ponieważ — jak to wynika z dokumentacji geologicznej — zawierają liczne konkrecje wapienne i w związku z tym nie są eksploatowane.

W profilu odsłonięcia w Stabłowicach wyróżnia się:

1. Glebę i piaski czwartorzędowe o ogólnej miąższości 1 m.
2. Warstwę iłów szarzielonych z brązowymi plamkami (tzw. ily marmurkowe), które w pobliżu licznie występujących w nich spękań przybierają barwę zieloną. Miąższość tej warstwy wynosi 3 m.
3. Warstwę iłów brązowych z licznymi, drobnymi konkrecjami węglanowymi o średnicy 2—3 cm oraz konkrecjami barytowymi o średnicy 3—15 cm. Miąższość tej warstwy wynosi 5—15 cm. Warstwy 2 i 3 według klasyfikacji S. Dyjora (1970) reprezentują najprawdopodobniej środkowy poziom serii poznańskiej.

Konkrecje węglanowe, jak to można stwierdzić na podstawie termicznej analizy różnicowej (fig. 1 c), zbudowane są z kalcytu z niewielką domieszką dolomitu. Z sytuacji geologicznej ich występowania wynika, że są to konkrecje epigenetyczne powstałe w strefie wtórnej koncentracji węglanu wapniowego.

Konkrecje barytowe występują pojedynczo w odstępach co 1,5—2 m. Charakterystyczne jest ich przestrzenne rozmieszczenie w łłach, a mianowicie konkrecje o formach wydłużonych zorientowane są zawsze swą dłuższą osią prostopadle do poziomego warstwowania łłów. Konkrecje barytowe mają najczęściej kształty sferoidalne i urozmaiconą morfologię. Spotyka się zarówno konkrecje o gładkich powierzchniach, jak i gruzelkowych (tabl. I, fig. 4). Powierzchnie konkrecji są zwykle barwy jasnoszarej z żółtordzawymi plamami. Wyglądem zewnętrznym upodabniają się więc do konkrecji węglanowych, często spotykanych w innych odsłonięciach łłów poznańskich (R. Wyrwicki, praca w druku). Głównym kryterium pozwalającym na makroskopowe rozróżnienie konkrecji barytowych od węglanowych jest duża różnica w ciężarze.

W strefie zewnętrznej konkrecje barytowe są zwarte i bez spękań, ale po przełamaniu ich części wewnętrzne ujawniają liczne szczeliny i nieforemne wolne przestrzenie. Zwykle w szczelinach i spękaniach występują pręcikowate lub tabliczkowate, przezroczyste kryształki barytu, narastające prostopadle do podłoża. Długość tych kryształków jest zmienna i dochodzi do 4 mm. Ponadto na powierzchniach spękań spotyka się czarne i rdzawe naloty.

#### BADANIA MINERALOGICZNO-GEOCHEMICZNE

Prace laboratoryjne objęły badania optyczne, rentgenograficzne i chemiczne zbitej masy konkrecji barytowych oraz kryształków barytu występujących w próżniach. Wykonano również wyrywkowe badania brązowych łłów z warstwy 3 wyróżnionej w wyżej opisanym profilu.

#### WYNIKI BADAŃ ŁŁÓW BRĄZOWYCH

Na fig. 1 przedstawiono krzywe termicznej analizy różnicowej łłu (krzywa a), wydzielonej z niego frakcji mniejszej od  $2\ \mu\text{m}$  (b) oraz konkrecji węglanowej (c) występującej w omawianym łle.

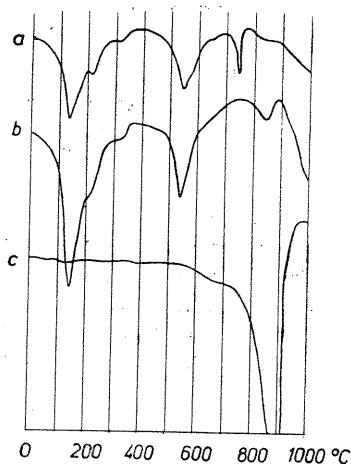


Fig. 1. Krzywe termicznej analizy różnicowej  
Curves of thermal-differential analysis  
a — łłu brązowego; b — frakcji poniżej  $2\ \mu\text{m}$   
tegoż łłu; c — konkrecji węglanowej  
a — brown clay; b — fraction below  $2\ \mu\text{m}$   
of the clay; c — carbonate concretion

Krzywa DTA frakcji poniżej  $2\ \mu\text{m}$  (b) w porównaniu z krzywą łłu (a) charakteryzuje się większą intensywnością efektów endotermicznych

związanych z minerałami elastymi oraz brakiem efektu endotermicznego w temperaturze około  $740^{\circ}$ , bardzo wyraźnie zaznaczonego na krzywej iłu, a który związany jest z dysocjacją termiczną węgla wapnia.

Z analizy termicznej wynika, że w skład iłu brązowego wchodzi różne minerały ilaste, przy czym głównym składnikiem jest minerał z grupy montmorylonitu z dwuwartościowymi kationami na pozycjach wymiennych. Wskazuje na to niskotemperaturowy efekt endotermiczny z dodatkowym przebiegiem w  $200\text{--}220^{\circ}$  (M. Földvari-Vogl, 1958). Efekt endotermiczny z maksimum w temperaturze  $550^{\circ}$  w próbce iłu (a) jest wyraźnie podwójny, co można tłumaczyć obecnością niewielkiej ilości kaolinitu.

Badania rentgenowskie iłu, podobnie jak i kongrecji barytowych, przeprowadzono na dyfraktometrze typu DRON-1. Na dyfraktogramie frakcji poniżej  $2\ \mu\text{m}$  (fig. 2) obserwuje się w zakresie małych kątów  $2\ \Theta$  szerokie pasmo dyfrakcyjne z maksimum o wartości  $d_{hkl} = 14,39\ \text{\AA}$ , które wraz z refleksem o wartości  $d = 4,44\ \text{\AA}$  wskazuje na minerał z grupy montmorylonitu.

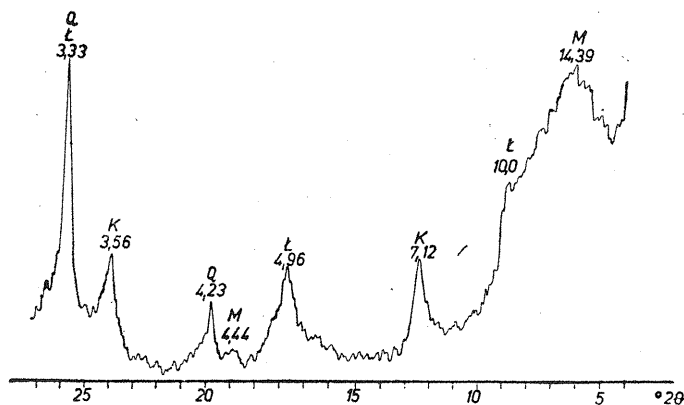


Fig. 2. Dyfraktogram frakcji poniżej  $2\ \mu\text{m}$  iłu brązowego  
 Diffractogram of fraction below  $2\ \mu\text{m}$  of brown clay  
 M — montmorylonit; I — illit; K — kaolinit; Q — kwarc  
 M — montmorillonite; I — illite; K — kaolinite; Q — quartz

Rozmyte pasmo dyfrakcyjne w zakresie  $5\text{--}7^{\circ}\ 2\ \Theta$  wraz z licznymi dodatkowymi przebiegami sugeruje obecność różnych minerałów z grupy montmorylonitu oraz fazy mieszano-pakietowej illit-montmorylonit (R. Wyrwicki, A. Wiewióra, 1972). Przebieg krzywych DTA (fig. 1a, b), a szczególnie efekty dehydroksylacji w temperaturze  $550^{\circ}$  wskazują, że główny minerał montmorylonitowy należy do szeregu beidelitu.

W skład badanego iłu wchodzi ponadto: illit, kaolinit i kwarc, oraz kalcyt skupiony we frakcji poniżej  $2\ \mu\text{m}$  (fig. 1a).

Wycinkowe badania geochemiczne wykazały w próbce iłu obecność: 720 ppm Sr i 370 ppm Ba, a we frakcji poniżej  $2\ \mu\text{m}$  — 540 ppm Sr i 330 ppm Ba. Jako rzecz charakterystyczną dla obu próbek należy podkreślić wyraźną przewagę strontu nad barem.

## WYNIKI BADAŃ KONKRECJI BARYTOWYCH

W badaniach mikroskopowych stwierdzono, że głównym składnikiem omawianych konkrecji jest baryt. Stanowi on około 96% masy konkrecji. Drugim dostrzeganym składnikiem występującym w ilości około 3% jest kwarc. W ilościach śladowych stwierdzono występowanie drobnych ziarenek glaukonitu o wymiarach 0,03—0,04 mm, charakteryzujących się zieloną barwą, słabym pleochroizmem i agregatową budową. W formie nacieków barwy brunatno-rdzawej występują sporadycznie tlenki żelaza. Nie stwierdzono natomiast występowania węglanów.

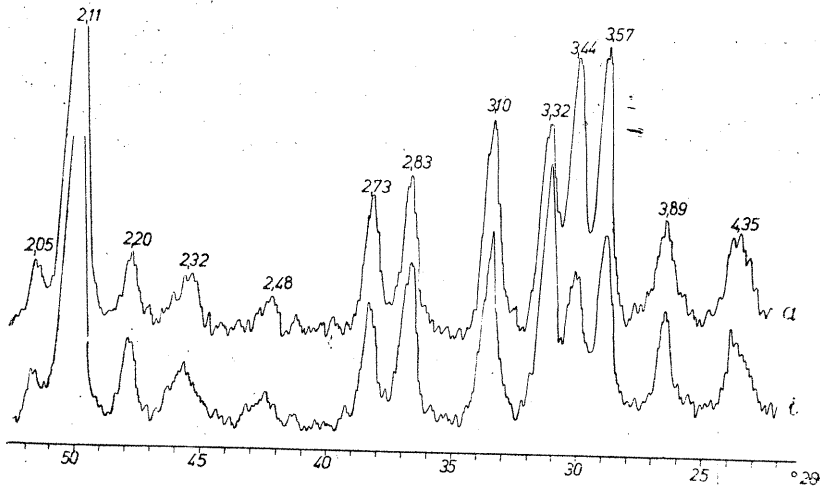


Fig. 3. Dyfraktogramy barytu  
 Diffractograms of baryte  
 a — kryształków barytu; b — masy konkrecji  
 a — baryte crystals; b — concretion mass

Tekstura konkrecji barytowych jest bezładna, struktura dość silnie porowata, podkreślona niejednakowym stopniem wykrystalizowania barytu tworzącego masę konkrecji. Kryształki barytu, o wymiarach rzędu 0,03 mm, skupiają się na ogół w kuliste agregaty, przy czym w mniej związanych partiach konkrecji kryształki agregatów barytowych osiągają wymiary do 0,08—0,1 mm. Kryształki barytu wykazują na ogół proste wygaszanie światła, jednakże z powodu różnej ich orientacji i wzajemnego przerastania się poszczególne agregaty, jak i cała masa barytowa konkrecji charakteryzują się typowym, smużysto-falistym ściemnianiem obrazu mikroskopowego. Partie konkrecji wzbogacone w większe osobniki barytu są na ogół bardziej przezroczyste.

W konkrecjach, o czym już wspomniano, obserwuje się liczne spękania i drobne próżnie, w których występują kryształki barytu wyraźnie późniejsze od masy konkrecji. Narastają one prostopadle do powierzchni próżni, osiągając wysokość 0,8—1 mm (tabl. I, fig. 5).

Ziarna kwarcu występują nieregularnie, rozproszone są w kulistych agregatach barytowych. Ziarna te mają wymiary 0,06—0,08 mm i charakteryzują się na ogół spokojnym wygaszaniem światła.

Podsumowując badania mikroskopowe podkreślić należy wybitnie jednolity skład mineralny kongrecji, zbudowanych prawie wyłącznie z barytu, oraz późniejsze procesy jego rekrytalizacji, z którymi związane są zjawiska pękania, tworzenia się próżni i narastanie tabliczkowatych kryształków barytu w rozluźnionych w ten sposób partiach kongrecji.

Na fig. 3 przedstawiono dyfraktogramy kongrecji barytowych, przy czym dyfraktogram 3a odnosi się do masy kongrecji, a 3b — do kryształków barytu wydzielonych z próżni i szczelin. Wszystkie linie dyfrakcyjne obu dyfraktogramów pod względem odległości międzypłaszczyznowych  $d_{hkl}$  są całkowicie zgodne z testem barytu (ASTM-0448, 1965). Różnice między testem wzorcowym a dyfraktogramami badanych barytów występują we względnej intensywności najsilniejszych refleksów. Jeśli jednak uwzględnimy, że w badanych próbkach najsilniejszy refleks o wartości  $d_{hkl} = 2,11 \text{ \AA}$  pochodzi z nałożenia się dwóch blisko siebie położonych linii dyfrakcyjnych o wartościach  $d_{hkl} = 2,12$  i  $2,10 \text{ \AA}$ , które w teście wzorcowym zostały rozdzielone, to również stosunki intensywności należy uznać za zgodne z testem.

Tabela 1

Skład chemiczny kongrecji barytowych

Składniki	Zawartość w % wagowych	
	Masa kongrecji	Kryształki
BaO	62,47	63,16
SiO <sub>2</sub>	3,57	3,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,36	0,27
SrO	0,12	0,13
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	0,05
CaO	0,13	0,06
MgO	0,05	0,05
TiO <sub>2</sub>	0,05	0,02

Przy oznaczaniu BaO, SiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> korzystano z metod klasycznej analizy chemicznej (W. S. Syrokowski, 1956 i in.), pozostałe natomiast pierwiastki oznaczono ilościowo metodą spektralnej analizy emisyjnej. Wyniki odnoszące się do próbek wysuszonych w 110°C podano w tab. 1 i 2.

Z przeliczenia BaO na baryt otrzymano: dla masy kongrecji — 95,08%, a w kryształkach — 96,14% BaSO<sub>4</sub>; odpowiednio dla strontu: 0,22 i 0,23% SrSO<sub>4</sub>.

Analizy chemiczne potwierdzają wyniki badań kongrecji barytowych, uzyskane innymi metodami, zwłaszcza w zakresie ich praktycznie monomineralnego składu. Drobne ilości Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO i TiO<sub>2</sub>, zwykle nieco wyższe w masie kongrecji aniżeli w kryształkach barytu, pochodzą od zanieczyszczeń sporadycznie występującego glaukonitu, czy też śladowych ilości minerałów ilastych nie zauważalnych w analizach fazowych.

Podobne kongrecje barytowe opisane zostały przez J. Czerwińskiego i W. Rykę (1970) z miocennskich wkładek bentonitowych w serii ilów krawkowieckich w Machowie. Występują tam również monomineralne, dysko-

dalne konkrecje barytowe z nieco wyžszą zawartością Sr niż w konkrecjach ze Stabłowic. Genezę konkrecji z Machowa autorzy ci łączą z ługowaniem jonów Ba i Sr z montmorylonitów przez wody zasobne w jon siarczanowy i wytrącaniem barytu na granicy między bentonitami i łłowcami.

Tabela 2

Pierwiastki śladowe w konkrecjach barytowych

Składniki	Zawartość w ppm	
	Masa konkrecji	Kryształki
Pb	25	32
Cu	8	13
Ag	0,5	0,5
Mn	15	15
V	7	5

Porównując zawartość izomorficznych domieszek występujących w barytach ze Stabłowic z domieszkami analogicznych pierwiastków w barytach sudeckich na podkreślenie zasługuje bardzo niska zawartość Sr i nieco podwyższona koncentracja Pb. To zjawisko, charakterystyczne dla barytów powstałych w niskich temperaturach, zaobserwowane było również w innych wystąpieniach barytów utworzonych w strefach hipergenicnych, np. w barytach ze Stanisławowa (W. Kowalski, praca w druku). Różnicowanie się Ba i Sr w środowiskach hipergenicnych związane jest przede wszystkim z różną rozpuszczalnością siarczanów tych pierwiastków i kwasowością roztworów (R. Starke, 1964), przy czym wzrost pH roztworów obniża zdolność wchodzenia Sr w strukturę barytu. Na podkreślenie zasługuje fakt, że w środowisku otaczającym konkrecje barytowe — w łle — koncentracje Sr przeważają nad Ba.

### WNIOSKI

1. Analizowane konkrecje barytowe występujące w łłach poznánskich ze Stabłowic, jak to wykazały badania optyczne, chemiczne i rentgenowskie, charakteryzują się praktycznie monomineralnym składem. Zawartość w nich siarczanu baru wynosi średnio około 96% wag., a pozostałość stanowią drobne ilości innych minerałów głównie kwarcu.

2. W składzie chemicznym konkrecji barytów zaznacza się ich wybitne zubożenie w Sr i nieznaczne wzbogacenie w Pb. Zjawisko to obserwuje się i w przypadku innych barytów powstałych w warunkach hipergenicnych.

3. Autorzy są zdania, że powstawanie konkrecji barytowych w łłach poznánskich w Stabłowicach następowało na drodze selektywnej dyferencjacji diagenetycznej pierwiastków, prowadzącej przede wszystkim do uruchomienia baru i jego wtórnej koncentracji w formie konkrecji. Procesy rekrytalizacji zachodzące już w obrębie samych konkrecji, które powodo-

wały narastanie szczelinowych kryształów barytu, nie prowadziły już w zasadzie do większego różnicowania pierwiastków chemicznych.

Wydział Geologii  
Uniwersytetu Warszawskiego  
Al. Zwirki i Wigury 93  
Nadesłano dnia 20 kwietnia 1973 r.

#### PIŚMIENNICTWO

- CZERMIŃSKI J., RYKA W. (1970) — Bentonity mioceńskie z Machowa. Kwart. geol., 14, p. 705—712, nr 4. Warszawa.
- DYJOR S. (1970) — Seria poznańska w Polsce zachodniej. Kwart. geol., 14, p. 819—834, nr 4. Warszawa.
- FÖLDVARI-VOGL M. (1958) — The role of differential thermal analysis in mineralogy and geological prospecting. Acta geol. Acad. Sci. Hungaricae, 5, nr 1.
- KOWALSKI W. (praca w druku) — Geochemia, mineralogia i geneza dolnośląskich złóż i wystąpień barytowych. Arch. minier.
- STARKE R. (1964) — Die Strontiumgehalte der Baryte. Freib. Forschungs. C. nr 150. Berlin.
- SYROKOMSKI W. S. (1956) — Metody analizy rud żelaza i manganu. Bibl. zawodowa geologa. Wyd. geol. Warszawa.
- WYRWICKI R. (praca w druku) — Osady ilaste serii poznańskiej jako surowce ceramiczne. Biul. Inst. Geol., 280.
- WYRWICKI R., WIEWIÓRA A. (1972) — Minerale ilaste osadów serii poznańskiej z profilu Mastki. Kwart. geol., 16, p. 695—709, nr 3. Warszawa.

Владимеж КОВАЛЬСКИ, Казимеж ШПИЛЯ, Рьшард ВЬРВИЦКИ

#### БАРИТОВЫЕ КОНКРЕЦИИ В ГЛИНАХ ПОЗНАНЬСКОЙ СЕРИИ ИЗ СТАБЛОВИЦ ПОД ВРОЦЛАВОМ

##### Резюме

В плиоценовых глинах познаньской серии в Стабловицах установлено залегание баритовых конкреций (табл. I, фиг. 4). Глины главным образом состоят из бейделлита, в меньшей степени из иллита, каолинита, кварца и кальцита (фиг. 1, 2). Наряду с баритовыми конкрециями в этих глинах залегают также более поздние карбонатные конкреции (фиг. 1с). В мелкозернистой массе баритовых конкреций часто встречаются пустоты с нарастающими в них кристаллами барита высотой до 4 мм (табл. I, фиг. 5).

Оптические, рентгеновские (фиг. 3) и химические (табл. 1, 2) исследования показали, что практически состав баритовых конкреций (около 96% BaSO<sub>4</sub>) является мономинеральным.

Барит конкреций характеризуется низким содержанием Sr, отмеченным в баритах сходного гипергенного происхождения. Баритовые конкреции, по мнению авторов, образовались путем селективной диагенетической дифференциации элементов, происходившей в глинах.

Włodzimierz KOWALSKI, Kazimierz SZPIŁA, Ryszard WYRWICKI

### **BARYTE CONCRETIONS IN THE POZNAŃ SERIES CLAYS AT STABŁOWICE NEAR WROCŁAW**

#### **S u m m a r y**

Baryte concretions have been found to occur in the Pliocene clays of the Poznań series at Stabłowice (Tabl. I, Fig. 4). The clays consist mainly of beidellite, partly also of illite, kaolinite, quartz and calcite (Figs 1, 2). In addition to the baryte concretions there occur here later carbonate ones (Fig. 1 c). The fine-grained mass of the baryte concretions reveals numerous voids filled in with growing baryte crystals up to 4 mm in height (Tabl. I, Fig. 5).

Optical, X-ray (Fig. 3) and chemical (Tabs 1, 2) examinations have practically demonstrated a monomineral composition of the baryte concretions (approximately 96% BaSO<sub>4</sub>). Baryte found in the concretions under examination is characterized by a low content of Sr, ascertained in barytes of similar hypergene origin. The baryte concretions have been formed — according to the present authors — by a selective diagenetic differentiation of chemical elements, which took part within the clay series.



TABLICA I

Fig. 4. Konkrecja barytowa ze Stabłowic  
Baryte concretion from Stabłowice

Fig. 5. Obraz mikroskopowy konkrecji. Pow. 40 ×, nikiote skrzyżowane  
Microscope image of the concretion. Enl. × 40, crossed nicols

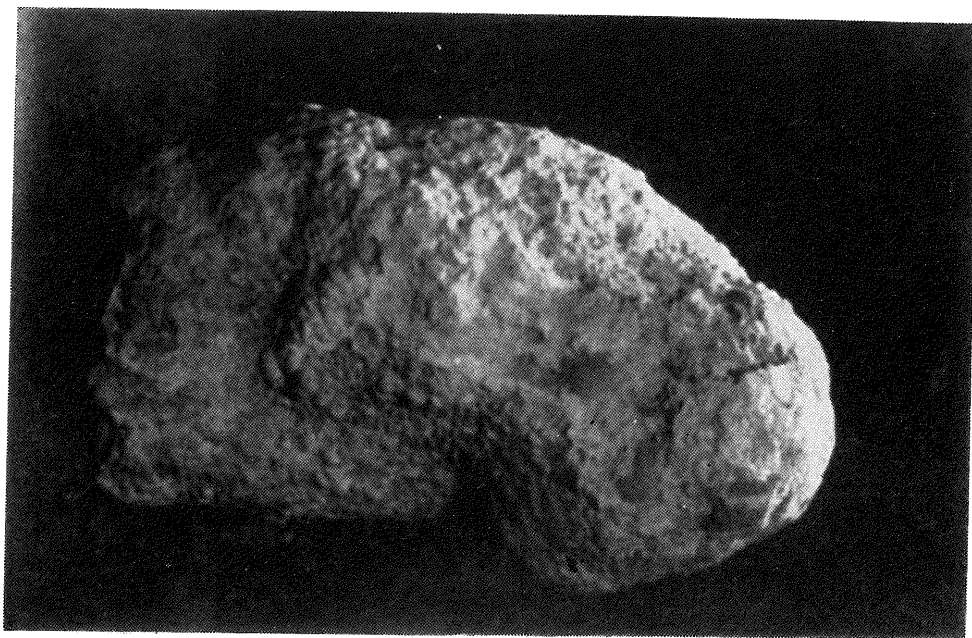


Fig. 4

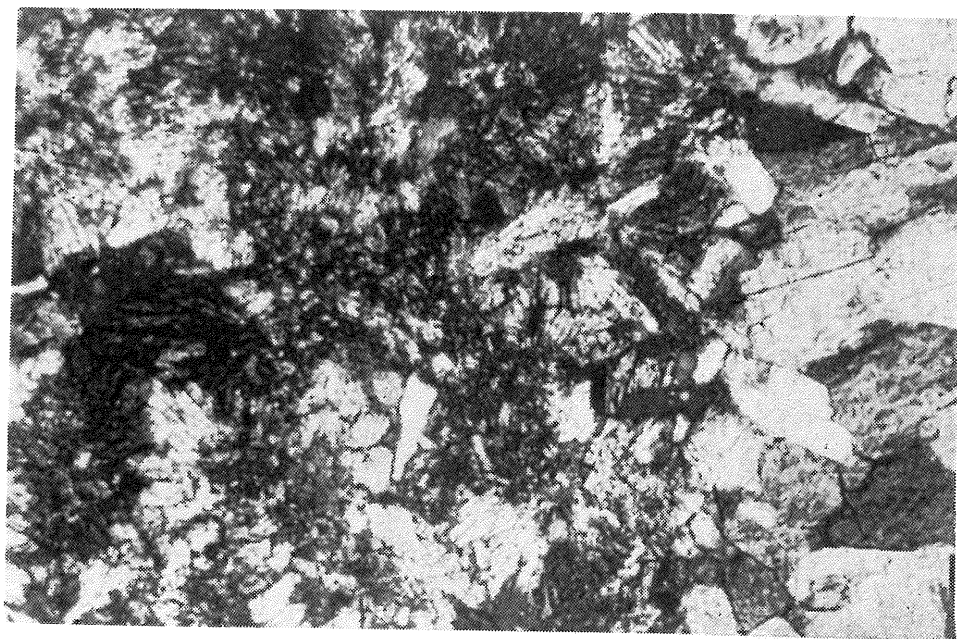


Fig. 5

Włodzimierz KOWALSKI, Kazimierz SZPIŁA, Ryszard WYRWICKI — Konkrecje barytowe  
w ilitach serii poznańskiej ze Stabłowic