

Ryszard WYRWICKI

## Wtórna koncentracja węglanu wapniowego w utworach ilastych

### WSTĘP

Węglan wapniowy jest jednym ze składników surowców ilastych ceramiki budowlanej. Zależnie od tekstury jest on składnikiem użytecznym lub bardzo szkodliwym.

Praca ta jest próbą wyjaśnienia procesów odwapnienia i wtórnej koncentracji węglanu wapniowego i związanych z nimi zmian jakościowych glin jako podstawowych surowców ceramiki czerwonej.

Wyniki osiągnięte opierają się na: obserwacjach terenowych autora dotyczących złóż glin ceramicznych i kruszywa naturalnego w różnych obszarach kraju, analizie materiałów dokumentacyjnych złóż różnego wieku, od karbońskich iłolupków do glin czwartorzędowych, badaniach mikroskopowych oraz na analizach chemicznych.

### ROZMIESZCZENIE WĘGLANU WAPNIOWEGO W UTWORACH ILASTYCH

Jednym z procesów wietrzenia skał ilastych jest ługowanie zawartego w nich węglanu wapniowego. Rozpuszczanie następuje wskutek przesiąkania w głąb skały wód opadowych zasobnych w  $\text{CO}_2$  i reakcji ich z węglanem wapnia:



Woda chłonie dwutlenek węgla z atmosfery oraz z rozkładających się szczątków organicznych, głównie roślinnych, na powierzchni w glebie.

Część powstającego kwaśnego węglanu wapniowego jest odprowadzana do powierzchniowej sieci hydrograficznej, część mineralizuje wody podziemne, część natomiast zostaje powtórnie osadzona w skale macierzystej lub skale sąsiadującej, lecz w innej postaci i formie.

W wyniku tego procesu w przypowierzchniowych skałach ilastych zaznacza się wyraźna strefowość w rozmieszczeniu  $\text{CaCO}_3$  (fig. 1).

Wskutek różnorodnych czynników, takich jak rzeźba terenu, stosunki wodne, litologia i tektonika, układ stref może być odmienny niż w przytoczonym powyżej profilu typowym. Odstępstwa te mogą być następujące:

1. W danym profilu nie zachodzi proces ługowania  $\text{CaCO}_3$ , a zatem nie ma stref. Utwory wapniste występują już w strefie powierzchniowej.

2. Strefa wtórnej koncentracji może występować tuż przy powierzchni terenu wskutek wtórnego osadzenia węglanu wapniowego przez roztwory migrujące z utworów otaczających i jednoczesnego braku infiltracji wód lub wskutek zerodowania nadległych utworów odwapnionych.

3. Strefa odwapnienia może graniczyć bezpośrednio ze strefą pierwotnej zawartości węglanów wskutek odprowadzania całego roztworu  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$  z danego profilu pionowego. Tym samym koncentracja węglanu wapniowego nie następuje.

Należy podkreślić, że stwierdzenie w pojedynczym wyrobisku (odsłonięciu, wkopie, otworze wiertniczym) jednego z wymienionych profili rozmieszczenia węglanu wapniowego nie przesądza o takim samym układzie stref na większym obszarze, np. złoża surowców ceramicznych (fig. 2). Formy geome-

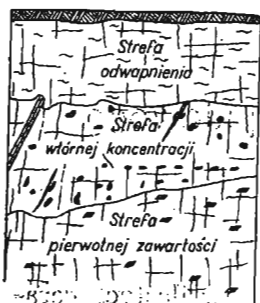


Fig. 1. Typowy profil zawartości węglanu wapnia  
Typical profile of content of calcium carbonate

tryczne, jakie tworzy strefa wtórnej koncentracji węglanu wapniowego, zostaną opisane w dalszej części opracowania.

#### STREFA PIERWOTNEJ ZAWARTOŚCI WĘGLANU WAPNIOWEGO

Ogromna większość skał ilastych ma w swym składzie petrograficznym wolny węglan wapnia, tzn. nie wchodzący w skład innych minerałów i skał towarzyszących, np. wkładek wapieni. Węglan wapnia występuje pod postacią pyłu skalcytowego, drobnych ułamków skamieniałości węglanowych rozsianych w całej skale lub też detrytycznego pyłu albo piasku wapiennego. Ta czy inna postać, podobnie jak i ilość  $\text{CaCO}_3$  związana jest z powstawaniem danej skały.

Analizując skały ilaste z utworów różnego wieku, można zaobserwować różnicowanie pod względem zawartości  $\text{CaCO}_3$ . Oczywisty jest fakt istnienia w skale większej nieraz o kilka procent zawartości wapnia, niż by to wynikało z ilości  $\text{CaCO}_3$ , Ca bowiem wchodzi również w skład wielu innych minerałów, np. minerałów ilowych,

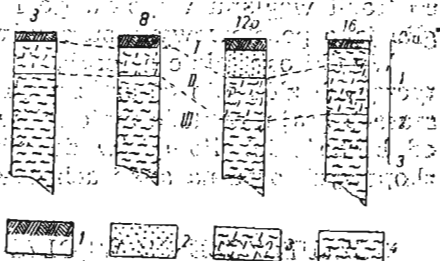


Fig. 2. Układ stref zawartości  $\text{CaCO}_3$  w ilach krakowieckich cegielni Zielonka koło Buska — wg S. Giedwojny, 1952

Arrangement of zones of  $\text{CaCO}_3$  content in the Krakowian clays of the Zielonka near Busko; brickyard — according to S. Giedwojny, 1952.

1 — gleba, 2 — piasek, 3 — il „Zamglony”, 4 — il  
Strefy: I — odwapnienia, II — wtórnej koncentracji, III — pierwotnej zawartości  
1 — soil, 2 — sand, 3 — marly clay, 4 — clay  
Zones: I — of decalcification, II — of secondary concentration, III — of primary calcite content

skalami czy gipsu występujących w skałach ilastych. Stąd też podane niżej średnie zawartości  $\text{CaCO}_3$  nie wyczerpują całkowitej zawartości  $\text{CaO}$ .

Iły i ilolupki warstw orzeskich są bezwapienne, a  $\text{CaO}$  występujący w ilości 0,5÷1,5% związany jest z minerałami ilowymi i sydereitem. Iły permskie okolic Olkusza zawierają przeciętnie 11÷16%  $\text{CaCO}_3$  (przy zawartości  $\text{CaO}$  8÷12,5%). Utwory ilaste kajpru zawierają przeciętnie 15÷17%  $\text{CaCO}_3$  (nie biorąc pod uwagę wkładek wapieni). Iły rudonośne doggeru okolic Częstochowy mają 8÷15% węglanu wapniowego.

Skały ilaste trzeciorzędu są albo bezwapienne, np. iły i mułki miocenu łódzkiego, albo ilość  $\text{CaCO}_3$  waha się w granicach 5÷10% w ilach i mułkach płoceńskich wapiennych i 7÷10% w ilach krakowieckich.

Duże zróżnicowanie w zawartości węglanu wapnia istnieje w utworach ilastych czwartorzędu. Największą przeciętną ilość wykazują iły i mułki zastoiskowe — bo 15÷25%, przy czym ilość 30÷35%  $\text{CaCO}_3$  nie należy do rzadkości. Głiny morenowe mają średnio 8÷12%, lessy jeszcze mniej, bo 3÷10%  $\text{CaCO}_3$ .

Wymienione wyniki odnoszą się do utworów nieodwapnionych i niewzbogaconych wtórnie w węglan wapnia. Podana przez J. Pacowską (1955, str. 387) zawartość  $\text{CaCO}_3$  w lessach w ilości około 30% dotyczyła zapewne lessów wtórnie wzbogaconych w węglan wapnia.

#### STREFA WTÓRNEJ KONCENTRACJI WĘGLANU WAPNIOWEGO

— Strefa wtórnej koncentracji węglanu wapniowego obejmuje tę część utworów, w której nagromadził się lub gromadzi się węglan wapnia.

W strefie zawartości pierwotnej  $\text{CaCO}_3$  rozproszony w całej skale nie jest widoczny makroskopowo. O jego istnieniu przekonuje nas dodatnia reakcja z kwasem solnym tym intensywniejsza i przebiegająca bardziej burzliwie, im więcej zawiera skała wolnego węglanu wapniowego. Stwierdzenie w jakiej postaci występuje  $\text{CaCO}_3$  możliwe jest jedynie w badaniach mikroskopowych i tylko w pojedynczych przypadkach.

Natomiast w strefie wtórnej koncentracji węglan wapnia gromadzi się w spekanach i szczelinach, na ich powierzchniach oraz w bliskim sąsiedztwie tychże spekań i szczelin. Wobec większych rozmiarów skupień i ich barwnego kontrastu ze skałą są one widoczne makroskopowo.

#### FORMY WTÓRNEJ KONCENTRACJI WĘGLANU WAPNIOWEGO

W strefie wtórnej koncentracji węglan wapniowy przybiera następujące formy koncentracji: naloty, grudki i drobne ich skupienia, kongrecje, poziomy kongrecji, żyły, siatki żył, otoczki na ziarnach piasku i żwiru.

Bardzo charakterystyczny i godny podkreślenia jest fakt nader częstego współwystępowania z węglanem wapnia zielonego, plastycznego itp. Tworzy on przemazy na powierzchniach spekań, cienkie otoczki lub stanowi pokład węglanu wapnia grubości 0,1÷3 mm. II ten, podobnie jak i  $\text{CaCO}_3$ , jest pochodzenia wtórnego.

Naloty skupiają się na powierzchniach drobnych szczelin, pęknięć, wokół większych ziarn żwiru, a czasem wokół butwiejących korzeni. Mimo mikroskopijnej grubości, nie przekraczającej zasadniczo 1 mm; naloty są

dobrze widoczne makroskopowo, najczęściej bowiem kontrastują z otoczeniem zielonego itu. Węglan wapnia jest kryptokrystaliczny, ziemisty, barwy białej.

Grudki, przypominające swym wyglądem oolity, występują w podobnych warunkach, niejednokrotnie razem z nalotami. Mają one kształt kulisty lub owalny, są barwy białej lub lekko kremowej, a średnica ich wynosi 1÷3 mm. Węglan wapniowy jest również kryptokrystaliczny, miękki — daje się rozgniatać w palcach.

Oprócz pojedynczych grudek występują również ich skupienia. Grudki są ułożone jedna obok drugiej w jednej warstewce lub tkwią w pewnych odstępach od siebie. Powierzchnia takiej szczeliny wygląda wówczas tak, jak gdyby była obsypana białymi krupami.

Konkrecje są formą najczęściej występującą w strefie wtórnej koncentracji i jednocześnie formą najbardziej szkodliwą w złożach surowców ceramiki czerwonej.

Epigenetyczne konkrecje węglanu wapniowego mają ogromną różnorodność kształtów — od bardzo prostych i regularnych do najbardziej fantazyjnych. Wyróżnić można konkrecje kuliste, owalne, podłużne, dyskooidalne, gronowe, kolczaste i gruzłowate. Kształt konkrecji uzależniony jest prawdopodobnie od miejsca, w którym ona powstaje. Na przecięciach spękań tworzą się konkrecje kolczaste, w środku spękań — kuliste i gruzłowate, w partiach skały przyległych bezpośrednio do szczelin — konkrecje owalne i dyskooidalne. W przeławiceniach mulastych lub piaszczystych powstają konkrecje owalne, gronowe, a szczególnie podłużne — cienkie, długie, przypominające swymi kształtami litery I, S, U. Wielkość konkrecji waha się od 0,1÷25 cm średnicy.

Wśród konkrecji  $\text{CaCO}_3$  można wyróżnić trzy typy genetyczne:

1. Konkrecje wypierające — tych jest najwięcej. Zawierają one największą ilość  $\text{CaCO}_3$ , przekraczającą niejednokrotnie 90%, przy minimalnej zawartości składników skały macierzystej. Przyczyną dużej ilości  $\text{CaCO}_3$  jest to, że powstająca konkrecja rozpiera skałę macierzystą, dając jak gdyby miejsce dla gromadzącego się węglanu wapnia.

2. Konkrecje metasomatyczne<sup>1</sup> cechuje mniejsza, dochodząca do 80% zawartość  $\text{CaCO}_3$ , obecność trudniejszych do wypłukania ziarn kwarcu i okruchów skał, przy jednoczesnym braku minerałów ilowych.

3. Konkrecje cementacyjne zawierają najmniej węglanu wapniowego, który jest tylko spoiwem wypełniającym pory gliny.

Zastanawiające w budowie konkrecji jest to, że większość konkrecji typu wypierającego i duża część konkrecji typu metasomatycznego jest w środku pusta. Zewnętrzna powłoka konkrecji jest nienaruszona, wewnętrzne szczeliny wysychania rozwierają się ku środkowi konkrecji, a część centralna jest pusta (fig. 3).

Objętość masy skalnej konkrecji do objętości całej konkrecji przedstawia się w stosunku od 3 : 1 w konkrecjach bardzo małych do 1 : 5 w konkrecjach o dużych rozmiarach. Konkrecje puste w środku nie noszą śladów ługowania lub wymywania.

<sup>1</sup> W polskim piśmiennictwie geologicznym terminów: konkrecje metasomatyczne i cementacyjne użył M. Książkiewicz (1959).

Badania konkrecji w szlifach cienkich wykazały, że wapień ma strukturę drobnoziarnistą lub afanitową z agregatowym wygaszaniem. W konkrecjach typu metasomatycznego charakterystyczne jest występowanie parokrotnie większych (do 0,2 mm) ziarn kalcytu wokół ziarn kwarcu. Zauważono również wypełnianie pęknięć i szczelin w konkrecjach kalcytem średnioziarnistym, co wskazuje na tworzenie się odrębnego rodzaju konkrecji — septarii. Udział  $\text{CaCO}_3$  w składzie chemicznym konkrecji przedstawia tabela 1.

P o z i o m k o n k r e c j i — jest szczególnym sposobem występowania, w którym konkrecje ułożone są jedna obok drugiej, często stykając się ze sobą w jednej płaszczyźnie. Piękny przykład takich poziomów obserwował autor w opracowanym przez siebie złożu glin ceglarskich w Radeczniczy.

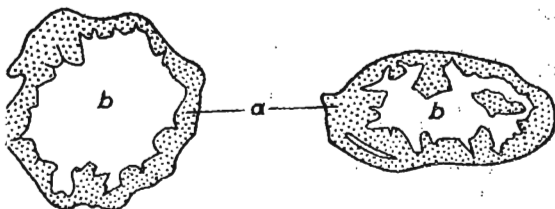


Fig. 3. Przekroje dwóch konkrecji. Wielkość naturalna

Cross-section of two concretions. Natural size

a — węgiel wapnia, b — pustka

a — calcium carbonate, b — hollow space

Tabela 1

Zawartość  $\text{CaCO}_3$  w konkrecjach

L.p.	Miejscowość	Rodzaj skały	Ilość $\text{CaCO}_3$ w %
1	Sobieszyn	głina morenowa	90,29
2	Masanów	ilty poznańskie	87,68
3	Mogielnica	przemyta gl. morenowa	83,60
4	Radecznicza	less	77,89
5	Świecie	ilty zastoiskowe	77,04

W północno-zachodniej ścianie eksploatacyjnej cegielni, w dolnej części odwapnionego, jasnego lessu, na pograniczu z jasnobrazowymi lub rdzawymi glinami lessowymi występowało kilka poziomów konkrecji równoległych do siebie i stropu gliny. Wśród konkrecji, głównie typu metasomatycznego, dominowały o kształtach wydłużonych, o średnicy do 2 cm i długości dochodzącej do 28 cm. Oprócz poziomów konkrecji w strefie wtórnej koncentracji węglań wapniowego, mającej kształt niewielkiej soczewki, występowały jeszcze żyły kremowego, ziemistego węglań wapniowego grubości do 1 cm, ułożone pionowo lub zgodnie z uławiczeniem gliny.

Podobne poziomy konkrecji znane są w ilach warwowych, szczególnie w warstewkach mulastych, oraz z utworów pliczeńskich, np. z cegielni Żarniki we Wrocławiu.

Ż y ł y węglań wapnia w utworach klastycznych są równie częste jak zgrupowania konkrecji i niekiedy razem z nimi występują. Najczęstsze są

żyły przebiegające pionowo lub prawie pionowo, drugorzędne miejsce zajmują żyły o innym kierunku, w tym o kierunku równoległym do powierzchni terenu lub równoległym do warstwowania.

Grubość żył jest różnorodna — od bardzo cienkich, ledwo widocznych grubości 1 mm — do żył grubych, miąższości 30 cm.

Węglanowe żyły w utworach klastycznych można podzielić na trzy zasadnicze typy genetyczne:

1. Żyły szczelinowe, w których kalcyt, rzadziej bezpostaciowy węglan wapniowy, osadził się w wolnej przestrzeni pęknięcia lub szczeliny powstałej wskutek okresowego wysychania skały ilastej i związanego z tym zmniejszania objętości skały.

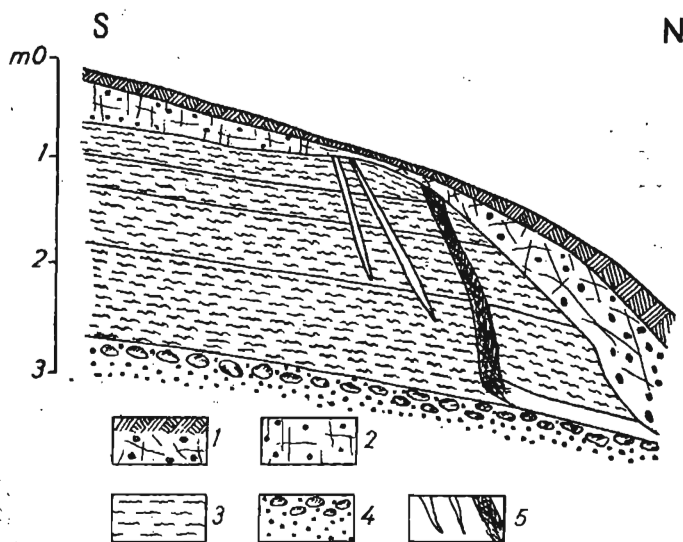


Fig. 4. Przykład występowania żył szczelinowych i siatki żył. Schematyczny profil części odsłonięcia w Radolinie. Example of occurrence of fissure veins and vein network. Diagrammatical section across part of exposure at Radolin

1 — gleba i osuwisko, 2 — glina zwałowa, 3 — mułki warstwowane, 4 — żwir z głazami w stropie, 5 — żyły węglanu wapniowego

1 — soil, and slide material, 2 — boulder clay, 3 — stratified silts, 4 — gravels, with boulders in top layers, 5 — veins of calcium carbonate

Żyły tego typu mają prostą budowę (fig. 4). Materiał stanowiący żyłę, barwy białej lub kremowej, jest bardzo słabo zwięzły, w związku z czym jest ziemisty, kruchy i daje się łatwo rozgniatać w palcach. Występujący w żyłach kalcyt posiada strukturę afanitową z agregatowym wygaszaniem, a niekiedy skała charakteryzuje się strukturą, w której wśród masy kalcytowej tkwią bezładnie rozmieszczone ziarna piasku głównie kwarcowego. W żyłach grubych wyraźna jest tekstura warstwowana, równoległa

ło powierzchni szczelin, podkreślona lekkim smugowym zabarwieniem węglańu wapniowego przez tlenki żelaza.

2. Żyły metasomatyczne są mniej rozpowszechnione w skałach ilastych, a makroskopowe ich odróżnienie od żył szczelinowych bywa niekiedy dość trudne. Ogólnie można powiedzieć, że wśród żył poziomych lub leżących zgodnie z uławiczeniem przeważają żyły typu metasomatycznego. Charakterystyczne dla żył metasomatycznych jest to, że  $\text{CaCO}_3$  stanowi spoiwo podstawowe skały, a w dotyku daje się odczuć obfity materiał pylasty i piaszczysty. Węglan wapnia jest bardzo kruchy, ziemisty, barwy białej, często z odcieniem barwy skały macierzystej.

Tabela 2

Zawartość  $\text{CaCO}_3$  w żyłach

Miejscowość	Typ żyły	Ilość $\text{CaCO}_3$ w %
Radolin	szczelinowa	77,41
	impregnacyjna	27,92

3. Żyły cementacyjne występują w utworach pylastych, mułkach; nie zaobserwowano ich w glinach i ilach. Żyły te mogą natomiast występować na kontakcie glin lub ilów z mułkami.

Węglan wapniowy cementuje materiał klastyczny w dość ciekawy sposób. Wokół pustego kanalika o średnicy 0,1÷1 mm występuje cienka otoczka czystego węglańu wapniowego, a dopiero wokół niej  $\text{CaCO}_3$  cementuje mułkę, przy czym ku zewnętrznej stronie pierścienia ilość  $\text{CaCO}_3$  maleje. Średnica tych form koncentracji  $\text{CaCO}_3$  waha się 2÷10 mm. Z tych drobnych, rozgałęziających się na wszystkie strony, rurkowatych elementów połączonych ze sobą składa się żyła, której grubość dochodzi do 20 cm. W żyłe, między elementami scementowanymi występują fragmenty skały niespojonej  $\text{CaCO}_3$ .

Żyły typu cementacyjnego mają w przekroju kształt bardzo nieregularny, postrzępiony, ogólnym zarysem zbliżony do owalu.

Być może, że ze względu na proces wymywania, jaki niewątpliwie następuje, należałoby stosować termin żyła metasomatyczno-cementacyjna, lecz ponieważ proces cementacji przeważa nad procesem wymywania, bardziej właściwy, zdaniem autora, będzie użyty termin. Nie oznacza to, że żył typu metasomatyczno-cementacyjnego nie ma w utworach klastycznych, lecz do chwili obecnej takich utworów autor nie spotkał.

Siatka żył powstaje w warunkach istnienia strefy spekań, która tworzy się wskutek wysychania skał ilastych lub występuje prawdopodobnie częściej wskutek zsuwania się mas skalnych w terenie nachylonym. Powstałe wówczas szczeliny wypełnia allogeniczny węglan wapniowy i tworzy przecinające się wzajemnie żyły. Upad żył, najczęściej cienkich, grubości do 2 cm, jest różnorodny, z przewagą kierunku zbliżonego do pionowego.

Materiał, z którego zbudowane są żyły, jest analogiczny do uprzednio opisanego.

Oprócz typu szczelinowego spotyka się również siatki żył typu metasomatycznego, ale ułożone, ogólnie biorąc, zgodnie z uławiczeniem. Nato-

miast występowanie siatek żył typu cementacyjnego nie jest autorowi dotychczas znane.

Otoczki na ziarnach piasku i żwiru są formą wtórną koncentracji węglanu wapniowego, charakterystyczną dla skał o strukturze psamitowej i psefitowej. Oto jeden z bardzo licznych przykładów (fig. 5):

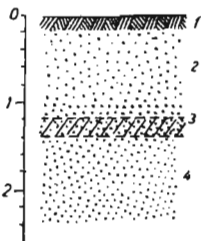


Fig. 5. Poziom cementacji żwiru węglanem wapniowym  
Horizon of cementation of gravel by calcium carbonate

1 — gleba, 2 — piasek gruboziarnisty, rdzawy, 3 — żwir drobnoziarnisty w dolnej partii zcementowany  $\text{CaCO}_3$ , 4 — piasek średnioziarnisty

1 — soil, 2 — coarsegrained rust-coloured sand, 3 — finegrained gravel, in lower part cemented by  $\text{CaCO}_3$ , 4 — mediumgrained sand

W dość rozległym złożu pospółki w Gąsiorowie i Zgłeczewie Panińskim koło Małkini, zbudowanym z naprzemianległych ławic piasków i żwirów wodno-lodowcowych, występuje na stałej głębokości 1,1÷1,2 m (teren jest płaski) poziom cementacji piasku i żwiru o grubości 5÷20 cm. W poziomie tym każde ziarno piasku i żwiru obleczone jest powłoką białego zbitego węglanu wapniowego. Grubość otoczki największa jest na dolnej powierzchni ziarn i dochodzi do 3 mm; tam też uformowały się drobne stalaktyty długości do 1 cm. Na górnej powierzchni ziarna grubość otoczki jest rzędu dziesiątych części mm lub brak jej zupełnie. Otoczki poszczególnych ziarn łączą się ze sobą tworząc zlepieniec.

Znane są również gniazda żwirów, w których biały, ziemisty  $\text{CaCO}_3$  wypełnia całkowicie przestrzenie między ziarnami.

W tego typu formach koncentracji węglan wapniowy wydaje się być allogeniczny, a źródłem jego powinny być otaczające go gliny zwałowe, skąd zmineralizowane wody, przedostając się do utworów piaszczystych i żwirowych, podsiąkają i wędrują ku powierzchni terenu, aby na granicy parowania (na głębokości 1,0÷1,6 m) oddać  $\text{CO}_2$ , co z kolei powoduje strącanie  $\text{CaCO}_3$ .

#### WTÓRNA KONCENTRACJA $\text{CaCO}_3$ W UTWORACH BEZWAPIENNYCH

Wtórna koncentracja węglanu wapnia nie zawsze odbywa się w skale, z której  $\text{CaCO}_3$  jest ługowany. Tworzenie się konkrecji oraz żył węglanu wapniowego odbywa się również w utworach nie zawierających węglanu wapniowego, ale do których jest on doprowadzany ze skał nadległych lub leżących w sąsiedztwie.

Dosyć powszechny jest przypadek wtórnego gromadzenia się  $\text{CaCO}_3$  w formie nalotów, grudek i konkrecji w bezwapiennych ilach poznańskich leżących pod wapnistymi glinami czwartorzędowymi, z których węglan wapniowy jest ługowany i odprowadzany. Między innymi fakty takie opisują J. Lyczewska (1958) i J. Nowak (1958).

Drugim nader często występującym zjawiskiem jest opisane wyżej gromadzenie się węglanu wapnia w piaskach i żwirach, w wyniku czego powstaje nowa skała czwartorzędowa — piaskowiec lub zlepieniec wapnisty.



## KSZTAŁTY STREFY WTÓRNEJ KONCENTRACJI WĘGLANU WAPNIOWEGO

Z materiałów dotychczas zebranych wynika, że kształty geometryczne, w których występują omawiane formy wtórnej koncentracji  $\text{CaCO}_3$ , są następujące: poziomy mające kształt pokładów, ławice, soczewki, gniazda.

Poziomy mające kształt pokładu leżą prawie zawsze na jednakowej głębokości i równoległe do powierzchni terenu. Cechuje je też mała zmienność grubości i występowanie na rozległej przestrzeni. Poziomy wtórnej koncentracji węglanu wapniowego charakterystyczne są dla terenów płaskich, zbudowanych ze skał o teksturze bezładnej lub skał

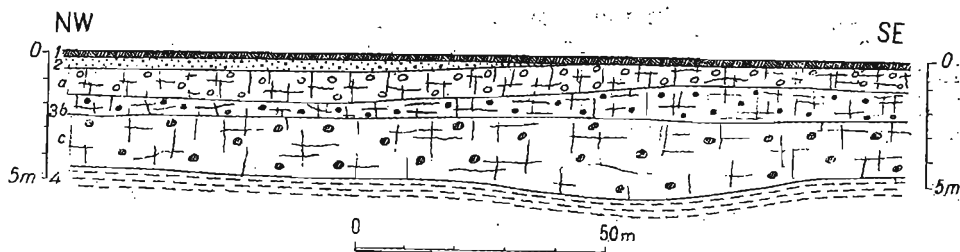


Fig. 6. Przekrój fragmentu złoża Cegielni „Wspólnota lasów“ w Mogielnicy.

Cross-section of fragment of clay bed of „Wspólnota Lasów“ brickyard at Mogielnica

- 1 — gleba, 2 — piaski rezydualne, 3 — glina morenowa, odwapniona, 4 — glina morenowa z nalotami i konkrecjami  $\text{CaCO}_3$ , 5 — glina morenowa wapnista, 6 — ility  
 1 — soil, 2 — residual sands, 3 — morainic clay decalcified, 4 — morainic clay with  $\text{CaCO}_3$  coating and concretions, 5 — morainic clay calcareous, 6 — clays

niezmiennych w poziomie i wykazujących jednolite stosunki hydrogeologiczne. Poziomy takie występują w iłach kajpru, iłach krakowieckich, w dogodnych warunkach w iłach poznańskich, pospolicie w glinie zwałowej (fig. 6) oraz w piaskach i żwirach czwartorzędu.

Ławice skonkretyzowanych glin występują w przypadku, jeśli jeden z podanych wyżej parametrów stopniowo się zmienia. Występowanie ławic znane jest w wymienionych już iłach kajpru, iłach krakowieckich, glinach zwałowych oraz w lessach, glinach lessowych i utworach zastoiskowych.

Wtórna koncentracja  $\text{CaCO}_3$  w kształcie soczewek zachodzi tam, gdzie litologia szybko się zmienia, powierzchnia terenu jest urozmaicona lub zmienne są stosunki wodne. Ten kształt strefy wtórnej koncentracji węglanu wapniowego jest najbardziej rozpowszechniony i występuje we wszystkich utworach ilastych od permu do czwartorzędu.

Gniazda skał wtórnie wzbogaconych w  $\text{CaCO}_3$  występują w utworach, w których obok węglanu wapnia i kwasu węglowego reagentami są inne związki chemiczne. W iłach doggeru, oligocenu i pliocenu występują lub występowały siarczki żelaza, które w strefie oksydacji są źródłem kwasu siarkowego. W wyniku reakcji kwasu siarkowego na  $\text{CaCO}_3$  powstały gipsy. Stąd też w zależności od zasięgu tych nierównomiernie rozmieszczonych, w skale procesów chemicznych, kształt strefy z konkrekcjami lub żyłami  $\text{CaCO}_3$  bywa bardzo nieregularny i różny co do wielkości.

Z licznych dokumentacji surowców ceramicznych wynika, że np. w łałach poznańskich, tam gdzie występują gipsy, nie ma kongrecji i rozpuszczalnych w wodzie soli, głównie siarczanów magnezu, potasu, sodu — i odwrotnie.

Koncentracja węglanu wapniowego odbywa się w szczególnie dogodnych warunkach również wśród utworów leżących w obrębie strefy pierwotnej zawartości węglanów. Węglan wapnia gromadzi się wówczas w utworach pylastych i piaszczystych, w utworach, ogólnie biorąc, mniej ilastych, a stanowiących fragmenty skał ilastych. Znane są np. fakty gromadzenia się węglanu wapniowego w soczewkach mułku lub piasku w łałach poznańskich, we wkładkach pylastych wśród lessów i glin lessowych, w przeławieniach mułkowatych łałów zastoiskowych i wśród silnie piaszczystych partii glin morenowych.

Tego rodzaju wtórna koncentracja uzależniona jest od dopływu szczelinami wód zawierających  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$ , najczęściej pochodzący nie z danego profilu, lecz z sąsiednich utworów, oraz niemożliwości strącania  $\text{CaCO}_3$  w czasie przepływu.

Wtórna koncentracja węglanu wapnia poza strefą wtórnej koncentracji jest typu impregnacyjnego (cementacyjnego), a jej rozmiary w stosunku do strefy są małe lub bardzo małe.

W ogóle diageniza łałów poznańskich, rozkład jednych składników mineralnych oraz powstawanie wielu nowych i w związku z tym zmiana własności technologicznych są bardzo interesujące z punktu widzenia potrzeb geologii stosowanej i wymagają osobnego opracowania.

Innego rodzaju zjawisko stanowi równomierne występowanie epigenetycznych kongrecji  $\text{CaCO}_3$  w całym złożu utworów ilastych, np. łałów zastoiskowych. Można wówczas mówić o autodiagenetycznej kongrecytyzacji węglanu wapniowego. Charakterystyczna dla tego zjawiska jest bardzo mała strefa odwapnienia lub jej brak, odwapnienie całkowite lub częściowe samej gliny, krótka droga przemieszczenia  $\text{CaCO}_3$  i skupienie się jego w kongrecjach. Tego typu złożo praktycznie nie nadaje się do wykorzystania dla celów ceramiki czerwonej.

## STREFA ODWAPNIENIA

Strefa odwapnienia obejmuje tę część przypowierzchniowych utworów, w których nastąpił lub następuje proces ługowania węglanu wapniowego zawartego w skale przez kwas węglowy infiltrujący razem z wodami powierzchniowymi.

Głębokość strefy odwapnienia uzależniona jest od wielkości infiltracji, struktury i tekstury skały, ilości i rodzaju minerałów łałowych i tektoniki lub glacitektoniki. Ogólną regułą jest: im skała jest bardziej ilasta, mniej zaangażowana tektonicznie lub zaburzona glacitektonicznie i im mniejsza jest infiltracja wód zawierających  $\text{CO}_2$  — tym cieńsza jest strefa odwapnienia. Z dotychczas zebranych danych wynika, że grubość strefy odwapnienia waha się od kilkunastu centymetrów do 4 m. Oto kilka przykładów:

Odwapnienie jest zmienne w czasie, stąd w chwili badań odwapnienie skały może być całkowite lub tylko częściowe i w zależności od tego kształtować się będzie ilość  $\text{CaCO}_3$ . Ilustruje to tabela 3.

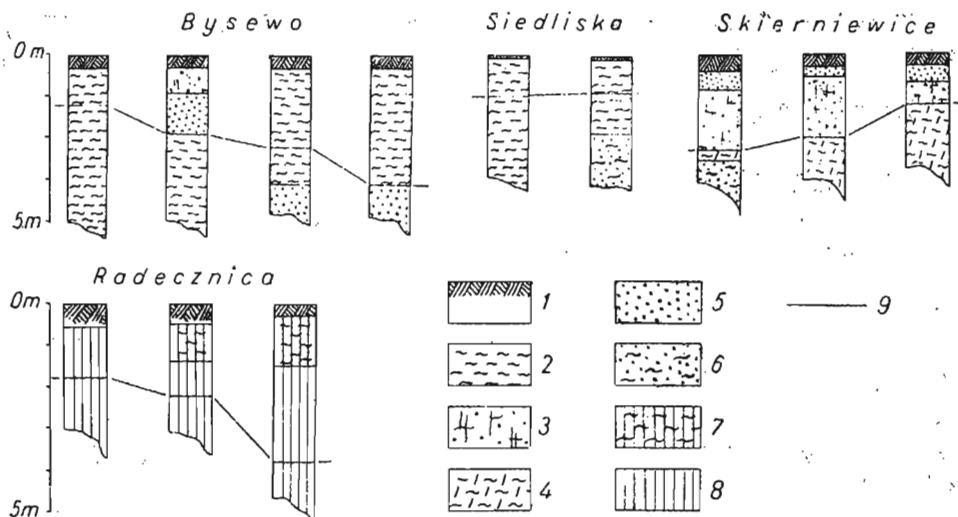


Fig. 7. Przykłady głębokości strefy odwapnienia w utworach czwartorzędowych. Profile według: Bysewo — W. Wilczyńskiego 1956, Siedliska — R. Kurchanowicza 1957, Skierniewice — R. Wyrwickiego 1956, Radecznicza — J. Kossakowskiej, 1958

Examples of depth of decalcified zone in Quaternary deposits. Profiles of localities according to: Bysewo — W. Wilczyński 1958, Siedliska — R. Kurchanowicz 1957, Skierniewice — R. Wyrwicki 1956, Radecznicza — J. Kossakowska 1958

1 — gleba, 2 — ły zastoiakowe, 3 — glina morenowa, 4 — glina morenowa z kongrecjami CaCO<sub>3</sub>, 5 — piaski, 6 — piaski ilaste, 7 — glina lessowa, 8 — less, 9 — granica odwapnienia

1 — soil, 2 — limnoglacial clays, 3 — moraine clay, 4 — moraine clay with CaCO<sub>3</sub> concretions, 5 — sands, 6 — clayey sands, 7 — loess clay, 8 — loess, 9 — boundary of decalcifications

Tabela 3

Zawartość CaCO<sub>3</sub> w strefie odwapnienia i pierwotnej zawartości

Miejscowość	Rodzaj skały	Ilość CaCO <sub>3</sub>	
		strefa odwapnienia	strefa pierwotnej zawartości
Bysewo	ił warwowy	ślady	14,78
Siedliska	ił warwowy	1,88	21,64
Mogielnica	gl. morenowa	ślady	8,88
Tomczyce	gl. morenowa	1,55	7,00

Strefa odwapnienia obejmuje różne utwory pod względem litologicznym i wiekowym. Przykładem niech będzie rozmieszczenie węgla wapniowego w wymienionym już złożu cegielni Radecznicza. Współczesna strefa odwapnienia obejmuje przypowierzchniowe gliny lessowe i lessy do głębokości 3,5 m. W drugim poziomie lessów (glin lessowych) istnieje kopalna strefa odwapnienia obejmująca glinę lessową, glinę zwiertelinową plejstocenu oraz stropową część opoki dolnego masystrichtu do głębokości 0,2÷0,5 m. O tym, że te utwory były kiedyś wapniste, świadczą partie nieodwapnionych glin leżące na nieodwapnionej opoce.

Wraz z postępującym odwapnieniem zmieniają się cechy glin. Gliny z marglistych (w znaczeniu petrograficznym) lub wapnistych zmieniają się na gliny żelaziste. Kosztem  $\text{CaCO}_3$  zwiększa się ilość pozostałych składników, a co za tym idzie, zmieniają się własności technologiczne.

### STADIA WTÓRNEJ KONCENTRACJI WĘGLANU WAPNIOWEGO

W przebiegu wtórnej koncentracji węglanu wapniowego można wyróżnić następujące trzy stadia:

I — wstępnego wzbogacenia, II — maksymalnego wzbogacenia, III — powtórnego odwapnienia.

Stadium I charakteryzuje się częściowym odwapnieniem utworów w strefie odwapnienia (reakcja z  $\text{HCl}$  wyraźnie słabsza niż w strefie pierwotnej zawartości) oraz obfitym występowaniem w strefie wtórnej koncentracji nalotów i grudek, przy małej ilości form wyższego rzędu. Gлина w strefie wtórnej koncentracji zawiera pierwotną ilość  $\text{CaCO}_3$  (reakcja z  $\text{HCl}$  silna).

Stadium II charakteryzuje się całkowitym odwapnieniem utworów w strefie odwapnienia ( $\text{HCl}$ —); skała w strefie wtórnej koncentracji zawiera nadal pierwotną ilość  $\text{CaCO}_3$ , wtórny zaś węgiel wapniowy występuje w formie licznych konkrecji i żył

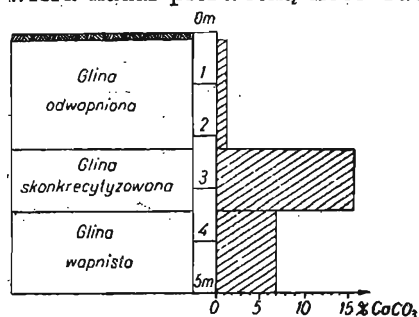


Fig. 8. Zawartość  $\text{CaCO}_3$  w poszczególnych strefach. Gлина morenowa w Tomczycach  
Content of  $\text{CaCO}_3$  in individual zones. Morainic clay at Tomczyce

roźnych typów, natomiast naloty nie występują lub tylko w nieznacznych ilościach. Sumaryczna ilość pierwotnego i wtórnego węglanu wapniowego osiąga swe maksimum i wielokrotnie przekracza ilość  $\text{CaCO}_3$  w strefie pierwotnej zawartości (fig. 8).

Stadium III charakteryzuje się całkowitym odwapnieniem skał w strefie odwapnienia oraz częściowym lub całkowitym odwapnieniem w strefie wtórnej koncentracji (słaba reakcja gliny z  $\text{HCl}$  lub jej brak). Konkrecje wykazują różny stopień skorodowania, aż do samoistnego rozpadu na drobne okruchy włącznie.

Należy podkreślić, że nieznaną jest postać wtórnej koncentracji węglanu wapnia, a zwłaszcza stadium III — ponownego odwapnienia — bywa powodem wielu nieporozumień. Najczęstszą przyczyną dyskusji jest z jednej strony — wykazywanie w wynikach badań laboratoryjnych, że gлина nie reaguje z kwasem ( $\text{HCl}$ —), a z drugiej strony, że kształtki uformowane z tej gliny rozpadają się w gruz lub mają wady pod wpływem niszczonego działania tzw. marglu (konkrecji lub ich ułamków).

Daje się to wyjaśnić następująco: gлина jako masa skalna jest odwapniona (stad  $\text{HCl}$ —), ale tkwią w niej ciała obce — konkrecje, które działają właśnie szkodliwie na wyroby ceramiczne. Wobec powyższego zrozumiała staje się możliwość przedstawienia w orzeczeniu, że surowiec nie zawiera  $\text{CaCO}_3$  pylastego (—  $\text{HCl}$ ), ponieważ pierwotnie go nie zawierał lub został go pozbawiony przez odwapnienie i jednoczesne działanie szkod-

liwego, epigenetycznego węglańu wapnia występującego w formie koncentracji.

Reakcja z HCl celowo została uwypuklona dla jaśniejszego zrozumienia zagadnienia.

### ZALECENIA PRAKTYCZNE

Poznanie rozmieszczenia przestrzennego i form występowania węglańu wapnia w utworach ilastych ma oprócz teoretycznego niezwykle ważne znaczenie praktyczne w wielu działach geologii stosowanej.

W geologii złóż surowców ceramiki budowlanej znajomość postaci  $\text{CaCO}_3$  decyduje o przydatności technologicznej danego surowca; pozwala prowadzić eksploatację selektywną i do maksimum wykorzystać własności surowca.

Znany jest fakt, że wyroby wypalone z surowca zawierającego pylasty  $\text{CaCO}_3$  posiadają znacznie większą nasiąkliwość i przesiąkliwość niż wyroby wypalone z analogicznego surowca bezwapiennego. Z tego względu np. ily zastoiskowe, niejednokrotnie wysokoplastyczne, lecz zawierające kilkanaście procent  $\text{CaCO}_3$ , nie nadają się do wyrobu dachówki. Te same ily odwapnione i zarazem wzbogacone w minerały ilowe w strefie odwapnienia są doskonałym surowcem do produkcji dachówki.

Przykładem jest cegielnia w Siedliskach w Elku, która wykorzystuje ily zastoiskowe strefy odwapnienia grubości około 70 cm, o skurczliwości 10÷13% do produkcji dachówki, a pozostałe ily do produkcji cegły pełnej.

Przykład drugi. W glinach morenowych często występuje piasek i drobny żwir wapienny powodujący po wypaleniu odpryski, pęknięcia, a w krańcowych wypadkach zgruzowanie cegieł. Stąd też na terenach, na których nie ma lepszego surowca, cegielnie eksploatują przypowierzchniową warstwę glin odwapnionych i nieco bardziej plastycznych od niżej leżących, dodatkowo wzbogaconych w koncentracje węglanowe.

Destrukcyjne działanie skupień i ziarn węglańu wapnia o średnicy większej od 1 mm znane jest od dawna. Specjalnego zatem znaczenia nabiera znajomość strefy wtórnej koncentracji.

Określenie w trakcie prac geologiczno-rozpoznawczych takich parametrów, jak: formy wtórnej koncentracji węglańu wapnia, ich wielkości, ilości, kształty geometryczne strefy i głębokość jej ułożenia pozwoli:

a) wyeliminować części złoża ze skonkretyzowanym węglanem wapnia (tzw. glinę zamargloną) z eksploatacji,

b) przewidzieć do eksploatacji tylko utwory strefy odwapnienia w wypadku istnienia grubej i bogatej w koncentracje strefy wtórnej koncentracji,

c) przewidzieć odpowiedni zestaw maszyn przeróbczych, odpowiednią technologię i asortyment wyrobów,

d) kompleksowo wykorzystać surowiec, przy czym należy pamiętać, że temperatura spiekania glin oraz wrażliwość na suszenie glin strefy odwapnienia są wyższe niż w pozostałych strefach.

Należy podkreślić, że samo stwierdzenie, iż strefa wtórnej koncentracji węglańu wapnia występuje i zawiera określoną ilość  $\text{CaCO}_3$  (pierwotnego i wtórnego) nie ma praktycznie większego znaczenia.

Szkodliwe są tylko koncentracje typu wypierających i metasomatycznego oraz ich ułamki. Koncentracje cementacyjne są najmniej szkodliwe i raczej

jako składnik mechaniczny. Natomiast naloty, grudki i żyły wszystkich typów genetycznych nie są szkodliwe, ponieważ występujący w nich węglan wapniowy jest kruchy, ziemisty i przez dokładne wymieszanie może być równomiernie rozproszony w całej masie surowca. Czy surowiec ten będzie się nadawał do produkcji danego asortymentu ze względu na podwyższoną zawartość  $\text{CaCO}_3$  — to już jest inne zagadnienie.

Na podstawie analizy prawie stu dokumentacji złóż surowców ceramiki budowlanej przeprowadzonej przez autora można podać, że ilość szkodliwego węglanu wapnia (konkrecje plus ziarna żwiru i piasku wapiennego oraz ułamki skamieniałości) wynosi dla glin: chudych — powyżej 0,5, plastycznych — 1,0, wysokoplastycznych 20%.

Gliny plastyczne, w których wtórny węglan wapnia skoncentrował się w żyłach, mogą w szczególnych wypadkach być dobrym surowcem kaflarskim. Takich przykładów wykorzystania do maksimum wiadomości o strefie wtórnej koncentracji można by podać więcej, lecz szczupłość opracowania na to nie pozwala.

W geologii inżynierskiej znajomość stref rozmieszczenia  $\text{CaCO}_3$  może być pomocna, np. przy wyznaczaniu występowania wód z agresywnym  $\text{CO}_2$  oraz przy badaniach geotechnicznych.

W hydrogeologii pozwala ona określić obszary źródłowe dla  $\text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$ , a także obszary demineralizacji węglanowej wód. O wielkości źródła  $\text{CaCO}_3$ , jakim są np. nasze gliny zwałowe, świadczy fakt, że z 1 ha glin o zawartości tylko 80%  $\text{CaCO}_3$ , ze strefy odwapnienia grubości 1 m, może być odprowadzone 2000 ton węglanu wapnia.

Katedra Geologii i Ekonomiki Złóż U.W.

Nadesłano dnia 21 grudnia 1959 r.

### PIŚMIENNICTWO

- KSIAŻKIEWICZ M. (1959) — Geologia dynamiczna. W. G. Warszawa.  
 LYCZEWSKA J. (1958) — Stratygrafia paleogenu i neogenu Polski północnej. Kwart. geol., 2, nr 1, p. 127—160. Warszawa.  
 NOWAK J. (1958) — O występowaniu złóż łłów ceramicznych w okolicy Bud Obrębskich. Prz. geol., 6, nr 11, p. 493—494. Warszawa.  
 PACOWSKA J. (1958) — Zagadnienie podziału i terminologii utworów czwartorzędowych. Biul. Inst. Geol., 70, p. 365—394. Warszawa.

Рышард ВYРВІЦКІ

### ВТОРИЧНА КОНЦЕНТРАЦІЯ УГЛЕКИСЛОГО КАЛЬЦІЯ В ГЛІНИСТЫХ ОТЛОЖЕНІЯХ

#### Резюме

Глинистые породы разного возраста заключают в своем петрографическом составе свободный углекислый кальций в количестве зависящим от типа и происхождения породы.

Из приповерхностных слоев этих пород  $\text{CaCO}_3$  выщелачивается и отходит в окружающие образования или вторично отлагается в материнской породе.

Вследствие этого в глинистых породах выделяются три зоны содержания углекислого кальция, а именно:

- 1) зона декальцификации,
- 2) зона вторичной концентрации и
- 3) зона первоначального содержания.

Мощность этих зон разная в различных отложениях (фиг. 2, 5, 6, 7).

В зоне вторичной концентрации эпигенетический углекислый кальций возникает в форме налетов, комочков, конкреций и горизонтов конкреций, жил, сетки прожилок и оболочек на зернах кластических пород.

Во всех этих формах кальций обладает афанитовой структурой, а в конкрециях — мелкозернистой.

Наиболее распространены конкреции типа вытесняющих, а также метасоматического. Большая часть конкреций обоих этих типов внутри пустая.

Во вторичной концентрации углекислого кальция можно выделить три следующие стадии с их характерными формами и количеством  $\text{CaCO}_3$ : 1) стадия предварительного обогащения, 2) стадия максимального обогащения, 3) стадия вторичной декальцификации.

Изучение форм и стадий вторичной концентрации  $\text{CaCO}_3$  необходимо для надлежащей оценки глинистых отложений как строительного керамического сырья, в особенности при геолого-разведочных работах.

Ryszard WYRWICKI

## SECONDARY CONCENTRATION OF CALCIUM CARBONATE IN ARGILLACEOUS SEDIMENTS

### Summary

Argillaceous rocks of various age contain in their petrographical composition free calcium carbonate, in quantities depending on type and origin of the rocks.

In the subsurface strata of these rocks,  $\text{CaCO}_3$  is leached out and carried off into the surrounding rock material, or secondarily deposited in its mother rock. We therefore distinguish in argillaceous rocks three zones of calcium carbonate content, i.e.: 1) a zone of decalcification, 2) a zone of secondary concentration, 3) a zone of primary content of calcite. The thickness of these three zones varies in different sediments (Figs. 2, 5, 6, 7).

In the zone of secondary concentration, epigenetic calcium carbonate assumes the shape of coatings, nodules, concretions or concretion horizons, veins, vein network, and halos on gravel grains in clastic sediments.

In all these forms calcite shows an aphanite texture and, in concretions, a fine-grained texture. Most widespread are concretions of replacement or metasomatism type. In both these types, a considerable part of the concretions reveal a hollow center.

In secondary concentration of calcium carbonate there may be distinguished the following three phases, each with its characteristic forms and amounts of  $\text{CaCO}_3$ : 1) phase of initial enrichment 2) phase of maximum enrichment, 3) phase of renewed decalcification.

Knowledge of both forms and phases of secondary  $\text{CaCO}_3$  concentration is indispensable for correctly estimating the value of argillaceous sediments as raw material for building ceramics, — especially in geological exploratory field work.